

Министерство образования и науки РФ

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

Л.Г. БАРСУКОВА, Е.А. ХОРОХОРДИНА, О.Б. РУДАКОВ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Рекомендовано редакционно-издательским советом
Воронежского государственного архитектурно-строительного университета
в качестве учебного пособия для студентов дневного и заочного обучения,
обучающихся по направлению 270100 «Строительство» программа 270106
«Производство и применение строительных материалов, изделий и конструкций», и
бакалавров, обучающихся по направлению 020900.62 (511700) «Химия, физика и механика
материалов».*

Воронеж 2011

УДК 54.00
ББК 24.00

Рецензенты:

кафедра органической химии Воронежского государственного университета; А.И. Щербань, к.х.н., доц., кафедры органической химии Воронежской государственной технологической академии

Барсукова, Л.Г. Лабораторные работы по органической химии: учеб. пособие / Л.Г. Барсукова, Е.А. Хорохордина, О.Б. Рудаков; Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т. – Воронеж, 2011. – 82 с.

Лабораторный практикум по органической химии является руководством к выполнению лабораторных работ по основным разделам курса «Химия» для студентов дневного и заочного обучения, обучающихся по направлению 270100 «Строительство» программа 270106 «Производство и применение строительных материалов, изделий и конструкций», и бакалавров, обучающихся по направлению 020900.62 (511700) «Химия, физика и механика материалов».

Учебное пособие содержит краткие теоретические сведения, вопросы для подготовки, задачи и упражнения по каждой теме, описание методики выполнения лабораторных работ.

Учебное пособие дает возможность студентам самостоятельно проводить опыты, в ходе выполнения лабораторной работы закреплять и расширять теоретические знания, на основе анализа полученных экспериментальных данных, делать выводы.

Ил. 15. Табл. 3. Библиогр.: 6 назв.

УДК 54.00
ББК 24.00

© Л.Г. Барсукова, Е.А. Хорохордина,
О.Б. Рудаков 2011
© Воронежский государственный
архитектурно-строительный
университет, 2011

Введение

Цель настоящего пособия – помочь студентам познакомиться с характерными общими свойствами и реакциями различных классов органических соединений и с индивидуальными особенностями их важнейших представителей, которые широко применяются в профессиональной деятельности.

Для успешного выполнения студентами лабораторных работ необходима предварительная подготовка, поэтому перед каждой работой даны теоретические сведения к теме. Однако они ни в коей мере не заменяют углубленного изучения темы по лекционному курсу и учебникам. Предлагаемые для самостоятельного решения упражнения и задачи служат для осмысливания и закрепления изучаемого материала.

В практикуме содержатся работы, знакомящие студентов с методами синтеза органических соединений разных классов и с методами их идентификации.

При выполнении каждой лабораторной работы записывается тема, цель занятия и изучается пункт «Подготовка к работе». Химические опыты выполняются в соответствии с рабочим заданием после внимательного ознакомления с ним. Записываются уравнения проведенных реакций, наблюдаемые явления, методика проведения синтеза, рисунок установки, которая для этого используется

Важное место в лабораторном практикуме занимают выводы, которые студент должен сделать на основании выполненного эксперимента, что должно показать его умение находить в полученных данных подтверждение теоретическим закономерностям. Обязательным является выполнение контрольных заданий по каждой теме.

Техника безопасности и правила работы в химической лаборатории

Работая в химической лаборатории, студенты должны выполнять требования по технике безопасности.

Лабораторная работа выполняется за рабочим столом, на котором следует соблюдать чистоту и порядок. На рабочих местах студентов до начала занятия выставляются все необходимые реактивы, оборудование, химическая посуда. Скрепки с реактивами общего пользования находятся в определенном месте и не переносятся на рабочий стол.

Во время проведения опыта на рабочем столе не должно быть ничего лишнего. Следует пользоваться чистыми реактивами и посудой. Если реактив взят в избытке, категорически запрещается выливать его обратно в склянку. Все пролитое или рассыпанное на столе или на полу следует тотчас же убрать и нейтрализовать.

Растворы концентрированных кислот, щелочей, токсичные реактивы после выполнения опыта нельзя сливать в раковину, а надо вылить в специальную склянку для слива, находящуюся в вытяжном шкафу.

Все опыты с вредными и летучими веществами должны проводиться в вытяжном шкафу. При нагревании жидкости пробирку в держателе следует располагать отверстием от себя и людей, находящихся рядом. Наливая раствор, необходимо держать пробирку и склянку на некотором отдалении от себя, над поверхностью стола во избежание попадания жидкости на одежду.

Органические вещества горючи. При их воспламенении необходимо убрать нагревательный прибор и засыпать пламя песком или прикрыть асбестовым одеялом.

Работа с концентрированными кислотами и щелочами требует максимального внимания и осторожности, особенно при нагревании. При небрежном выполнении опыта возможны ожоги кислотами и щелочами. В этом случае необходимо немедленно промыть обожженный участок большим количеством воды, а затем остатки кислоты нейтрализовать 2-процентным раствором соды, а щелочи – 2-процентным раствором борной кислоты.

Категорически запрещается проводить опыты, не относящиеся к данной работе. По окончании работы необходимо тщательно убрать рабочее место, вымыть посуду.

Работа 1. ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1.1. Цель работы

1.1.1. Усвоить правила изображения структурных формул органических соединений. Научиться составлять структурные формулы изомеров и гомологов.

1.1.2. Освоить электронные представления о строении органических соединений: валентные состояния атома углерода, характеристики связей в органических соединениях, пространственное строение молекул.

1.1.3. Познакомиться с общими правилами номенклатуры органических соединений.

1.2. Подготовка к работе

1.2.1. Ознакомьтесь с первыми теоретическими воззрениями в органической химии.

1.2.2. Повторите: а) электронные представления о строении атомов на примере элементов – органоидов (C, O, N, S); б) теорию химической связи и ее характеристики

Литература: [1 - с. 8 - 20, 36 - 38, 42 - 46]; [2]; [3].

1.3. Рабочее задание

1.3.1. Теория химического строения А.М. Бутлерова, явления гомологии и изомерии

Назовите три основных положения теории химического строения А.М. Бутлерова.

Объясните явление изомерии и представьте структурные формулы изомеров соединений, которым соответствует валовая формула: а) C_7H_{16} , б) C_6H_{12} .

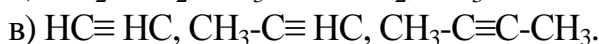
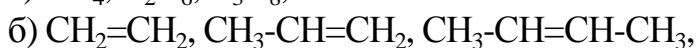
Представьте валовые и структурные формулы ближайших гомологов соединения, которому соответствует формула: а) C_5H_{12} , б) C_8H_{14} .

1.3.2. Валентные состояния углерода, характеристики его связей в органических соединениях и пространственное строение органических соединений

Представьте электронное строение атома углерода в нормальном и возбужденном состояниях.

Объясните термодинамическую необходимость гибридизации валентных электронов углерода и пространственное положение гибридных электронных орбиталей для первого, второго и третьего валентного состояния углерода.

Представьте пространственные структуры молекул:



Сравните геометрические и энергетические особенности связей $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$.

Как это отразится на количестве изомеров и химической активности соединений, содержащих одинарные (σ) связи, и кратные двойные и тройные (π) связи?

1.3.3. Номенклатура органических соединений (углеводородов)

Укажите значение номенклатуры и вспомните основные этапы ее развития.

Называть соединения, по систематической номенклатуре нужно руководствуясь следующими положениями:

- записывают углеродную цепь молекулы с боковыми ответвлениями (заместители);
- в молекуле углеводорода выбирают самую длинную цепь и нумеруют атомы углерода с того конца, к которому ближе заместители или двойная связь;
- называть углеводород начинают с заместителей, указывая вначале место (цифрой) заместителя в цепи, затем - заместитель, а в конце - основную цепь по числу атомов углерода. Если в цепи несколько одинаковых заместителей, то их число обозначают греческими числительными **ди-, три-, тетра-**;
- заместитель называют так же, как и основную цепь, заменяя окончание **-ан** на **-ил**:

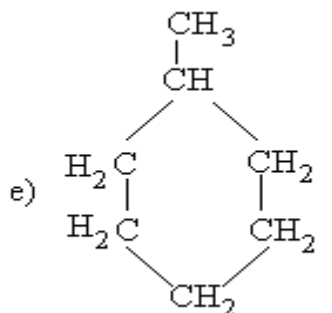
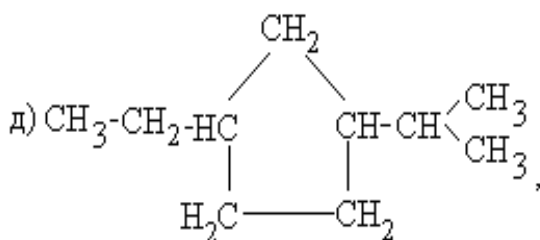
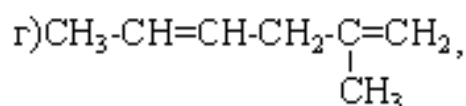
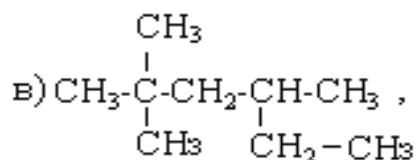
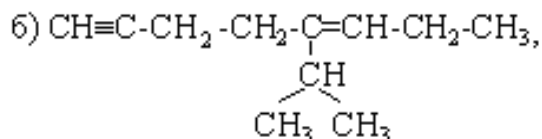
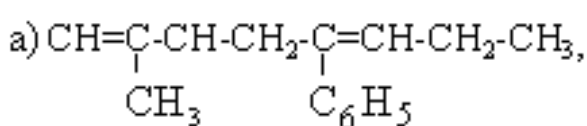
Углеводороды	Радикалы
CH_4 - метан	CH_3- метил
C_2H_6 - этан	CH_3-CH_2- этил
C_3H_8 - пропан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ пропил $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \end{array}$ изопропил
C_4H_{10} - бутан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ бутил $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \end{array}$ втор.бутил $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ трет.бутил $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ изобутил

- если в цепи появляется двойная связь (C=C), то окончание углеводорода **-ан** заменяется на **-ен**, если тройная связь (C≡C), то на **-ин**, при этом указывается наименьшая цифра атома углерода содержащего π-связь;

- функциональные группы производных углеводородов обозначают либо приставками: **галоген** (-Cl, -Br), **нитро** (-NO₂), **сульфо** (-SO₃H), **амино** (-NH₂), либо суффиксами **-ол** (-OH), **-аль** (-COH), **-он** (C=O), **-овая кислота** (-COOH).

Подробнее с правилами названия органических соединений различных классов можно познакомиться в соответствующих методических указаниях [2], кроме того они будут разбираться при изучении каждого отдельного класса.

1. Назовите соединения по систематической номенклатуре:



2. Напишите структурные формулы:

а) 2- метил-4-втор. бутилнонана; б) 2,5-диметил-6-изопропил- 1,7- октадиена.

1.4. Контрольные упражнения

1.4.1. Представьте структурные формулы изомеров соединения с валовой формулой C₆H₁₀, напишите формулы ближайших гомологов, назовите все соединения по систематической номенклатуре.

1.4.2. Напишите структурную формулу 2,5,5- триметил-6-изопропил-1-декена, обозначьте вторичные и третичные атомы углерода, укажите, в каком валентном состоянии находится каждый из атомов углерода основной цепи.

1.4.3. Среди следующих представителей углеводородов выберите изомеры и гомологи: 3-метилпентан, 2,2,3 – триметилбутан, бутан, 2-метилпентан.

Работа 2. НАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

2.1. Цель работы

2.1.1. Познакомиться со строением и методами получения насыщенных углеводородов.

2.1.2. Изучить типичные реакции насыщенных углеводородов.

2.2. Подготовка к работе

2.2.1. Познакомьтесь с основными сырьевыми источниками углеводородов.

2.2.2. Повторите валентные состояния атома углерода (sp^3, sp^2, sp – гибридизация), характеристики σ - и π - связей (l-длина, E-энергия, μ -полярность, <-направленность) и зависимость пространственного строения молекул углеводородов от характера углеродных связей.

2.2.3. Усвойте представления о типах и механизмах химических реакций органических соединений.

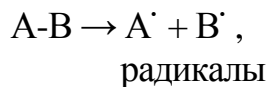
2.2.4. Теоретические сведения

Углеводороды – это простейшие органические соединения, состоящие из углерода и водорода. Насыщенные углеводороды содержат в своем составе одинарные (σ) C-C связи. В процессе реакций у насыщенных углеводородов могут разрываться либо связи C-C, либо связи C-H.

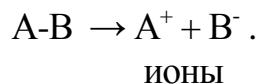
Тип реакции определяется внешними признаками: если разрывается C-C связь – это реакция крекинга, если разрывается C-H связь и атом водорода обменивается на другой атом или группу атомов – это реакция замещения, если молекулы соединяются друг с другом за счет разрыва π -связей – реакция полимеризации и.т. д.

Но часто реакции классифицируют по механизму разрыва связей реагирующих веществ и промежуточным частицам:

гомолитические реакции или радикальные

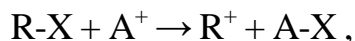


гетеролитические реакции или ионные

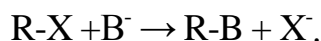


В последнем случае в зависимости от того, какая из частиц будет более активной, различают реакции

электрофильные



и нуклеофильные

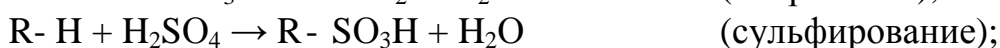
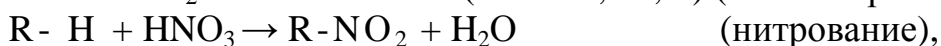


Механизм реакции зависит от характера атакующего реагента, природы связи в реагирующей молекуле и от условий проведения процесса.

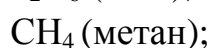
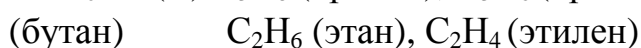
Химические свойства насыщенных углеводородов

Парафины при обычных условиях проявляют химическую инертность. При довольно жестких условиях (t° , $h\nu$) они вступают в гомолитические (радикальные) реакции:

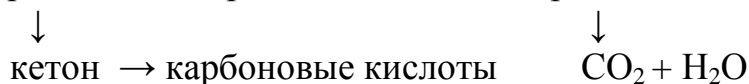
замещения



крекинга



окисления



Литература: [1, - с. 19-32, 39 – 55, 63 – 73].

2.3. Рабочее задание

2.3.1. Получение углеводородов простой перегонкой нефти

Опыт проводится с помощью установки, представленной на рис. 1.

В перегонную колбу налейте до половины её объёма нефти, бросьте несколько керамических кусочков (для равномерного кипения), плотно закройте её пробкой с термометром (шкала до $350^\circ C$), проверьте плотность соединения частей установки. Затем пустите воду в рубашку охлаждения холодильника и включите плитку. По мере нагревания смеси начнется постепенное испарение углеводородов и их конденсация в холодильнике (перегонка).

В ходе перегонки следите за равномерностью кипения смеси, за показаниями термометра и за поступлением отгона в приемник.

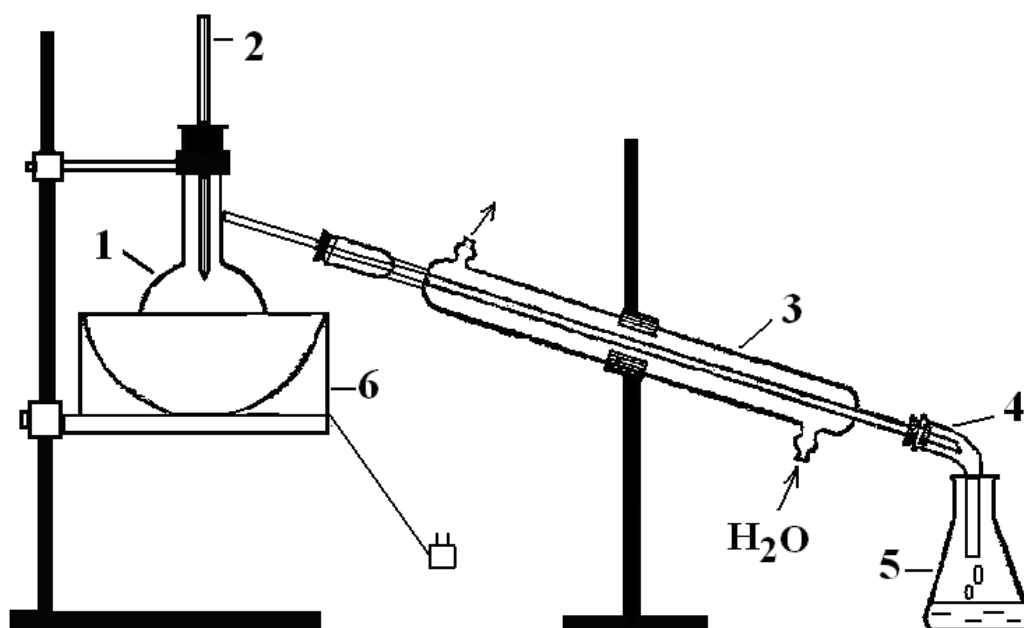


Рис. 1. Схема установки для простой перегонки: 1 – перегонная колба; 2 – термометр; 3 – холодильник; 4 – аллонж; 5 – приёмник; 6 - колба нагреватель.

Отберите следующие фракции дистиллята:

- | | |
|------------------------------------------------------|---------|
| I – $t = 70 - 120^{\circ}\text{C}$ (газолин) | Бензин |
| II – $t = 120 - 180^{\circ}\text{C}$ (лигроин) | |
| III – $t = 180 - 200^{\circ}\text{C}$ (уайт – спирт) | Керосин |
| IV – $t = 200 - 250^{\circ}\text{C}$ (газойль) | |
| Остаток - мазут | |

При перегонке нефти получают технические продукты, которые представляют собой смесь углеводородов разного состава и строения.

Приблизительно по объёму полученных фракций укажите состав нефти, выразив его в процентах. Укажите практическое использование продуктов перегонки нефти.

2.3.2. Получение и свойства метана

Тщательно измельчите в фарфоровой ступке около 2г обезвоженного уксуснокислого натрия CH_3COONa и отдельно около 4г натронной извести (смесь NaOH и CaO). Смешайте вещества и поместите в сухую пробирку. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и укрепите в зажиме штатива (рис. 2).

Налейте в одну пробирку 2 мл подкисленного раствора перманганата калия KMnO_4 , а в другую – такой же объём бромной воды.

Сначала осторожно прогрейте пробирку 1 с реакционной смесью, а затем приступите к сильному нагреву. Выделяющийся метан CH_4 последовательно пропускайте в течение 1 – 2 мин через раствор перманганата калия и бромную воду. Окраска растворов при этом не изменяется, что служит доказательством устойчивости метана к действию

окислителей при комнатной температуре. Осторожно подогрейте обе пробирки в стакане с горячей водой. Наблюдайте протекание реакции. К отверстию пробирки с бромной водой поднесите стеклянную палочку, смоченную раствором аммиака, или синюю лакмусовую бумажку, смоченную водой, и убедитесь, что реакции сопровождаются выделением бромистого водорода.

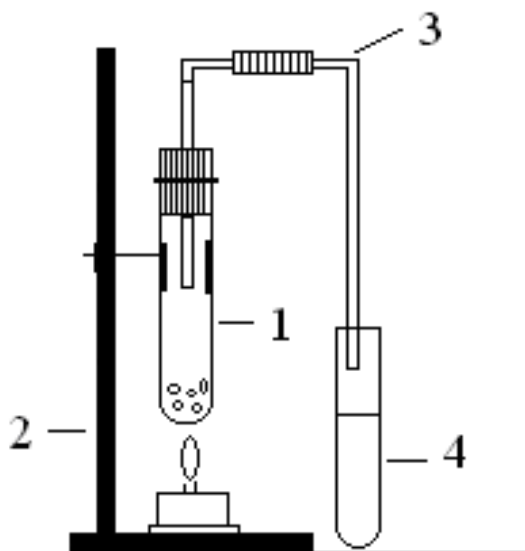
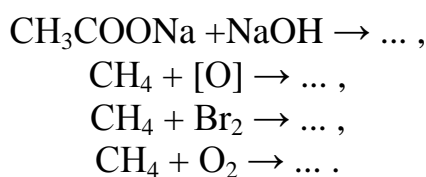


Рис. 2. Схема прибора для получения метана: 1 – пробирка с реакционной смесью; 2 – штатив; 3 – газоотводная трубка; 4 – пробирка с раствором реагента.

Не прекращая нагревания реакционной смеси, поднесите горящую спичку к концу газоотводной трубки. Наблюдайте горение метана.

Допишите уравнения реакций получения метана из ацетата натрия и натронной извести, его окисления, бромирования (при повышенных температурах) и горения.



Напишите реакцию получения гексана этим же способом. Представьте уравнения реакций получения насыщенных углеводородов другими методами на примере октана.

2.3.3. Бромирование насыщенных углеводородов

Налейте в две пробирки по 1 мл октана и изооктана и прибавьте к ним по несколько капель раствора брома. Пробирки закройте пробками, чтобы

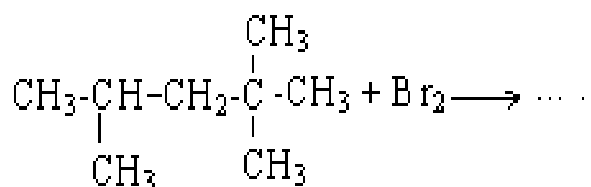
предотвратить улетучивание реагентов и попадания их на руки при встряхивании.

Содержимое пробирок встряхивайте некоторое время. Если желтая окраска брома не исчезнет, то подогрейте обе пробирки в стакане с горячей водой, а ещё лучше поместите их под прямые солнечные лучи.

Поднесите к отверстию пробирок стеклянную палочку, смоченную раствором аммиака, или синюю лакмусовую бумажку, смоченную водой, и убедитесь, что реакции в пробирках сопровождаются выделением бромистого водорода.

Обратите внимание на скорость обесцвечивания смеси в обеих пробирках.

Допишите уравнения реакций бромирования октана и изооктана и объясните их разную реакционную способность, укажите тип и механизм реакций.



2.4. Выводы

2.4.1. Перечислите основные источники органических соединений.

2.4.2. Дайте характеристику реакционной способности и химических свойств алканов.

2.5. Контрольные упражнения

2.5.1. Напишите реакции хлорирования метана, объясните их механизм и укажите использование образующих веществ.

2.5.2. Представьте схему последовательного окисления пропана.

2.5.3. Какие продукты могут быть получены при крекинге гексана? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

Работа 3. НЕНАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

3.1. Цель работы

3.1.1. Познакомиться с некоторыми представителями ненасыщенных углеводородов этиленового и ацетиленового ряда: методами их получения, строения, физическими свойствами.

3.1.2. Изучить типичные реакции ненасыщенных углеводородов алифатического ряда.

3.2. Подготовка к работе

3.2.1. Повторите валентные состояния углерода, характеристики углерод-углеродных связей и зависимость пространственного строения ненасыщенных углеводородов от природы π -связей.

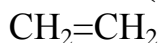
3.2.2. Изучите природные источники и методы получения ненасыщенных углеводородов.

3.2.3. Теоретические сведения

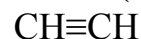
Ненасыщенные (непредельные) углеводороды - это органические соединения, молекулы которых содержат двойные и тройные углерод - углеродные связи.

π - связи более слабые, чем σ - связи, поэтому большинство реакций этих соединений протекают с разрывом π - связей:

Этилены (C_nH_{2n})

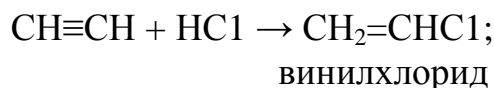
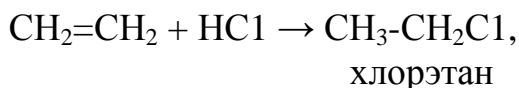
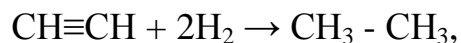
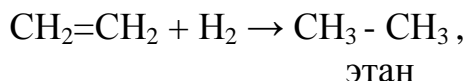
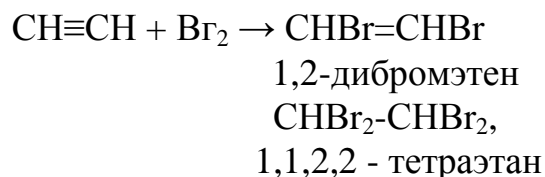
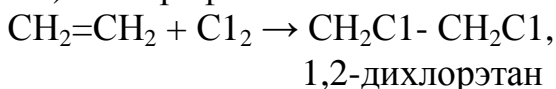


Ацетилены (C_nH_{2n-2})

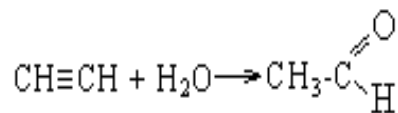
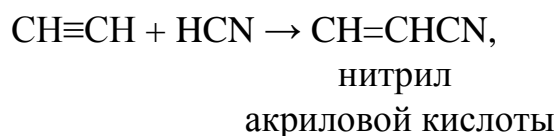


1. Реакции присоединения:

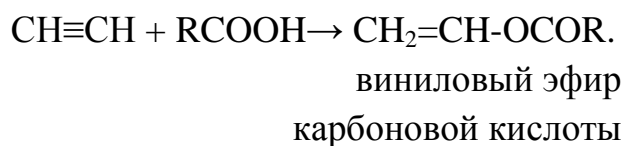
а) электрофильные



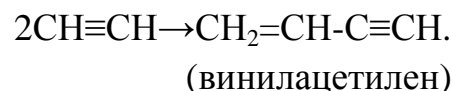
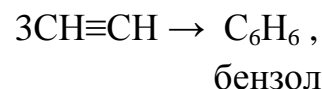
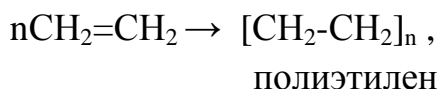
б) нуклеофильные



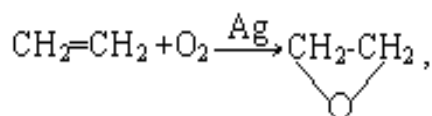
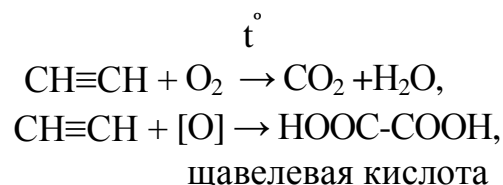
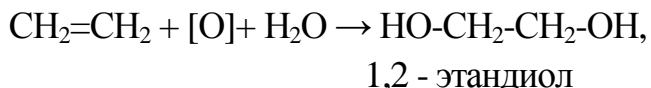
уксусный альдегид



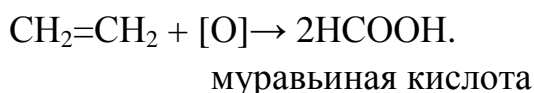
2. Реакции полимеризации:



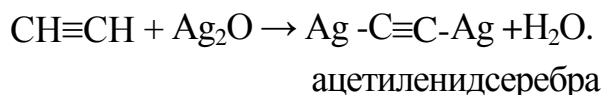
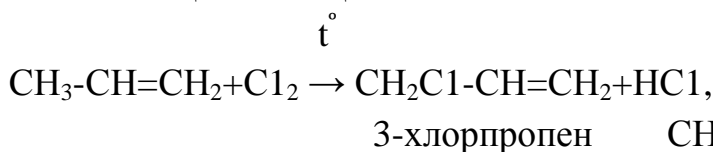
3. Реакции окисления:



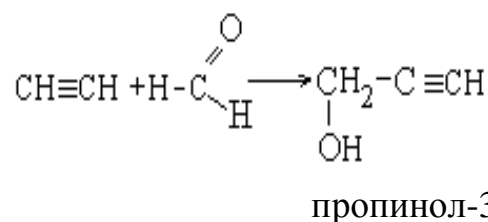
окись этилена



3. Реакции замещения:



5. Реакции конденсации:



Качественными реакциями на непредельные углеводороды служат реакции с Br_2 и KMnO_4 . О наличии двойных и тройных связей судят по обесцвечиванию красно-коричневой окраски бромной воды и фиолетовой окраски перманганата калия.

В отличие от алкенов, углеводороды ряда ацетилена вступают в реакции конденсации и замещения за счет подвижного водорода, стоящего у углерода с тройной связью. Склонность к таким реакциям отличает алкины от других непредельных углеводородов.

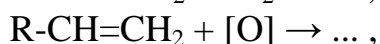
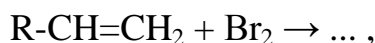
Литература: [1, - § 9-13, § 15-18].

3.3. Рабочее задание

3.3.1. Химические свойства этиленовых углеводородов

В три сухие пробирки внесите по 1 мл стирола $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ или скипидара $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$. В первую пробирку добавьте 3-4 капли раствора брома в органическом растворителе, во вторую – 1 мл раствор KMnO_4 , в третью – концентрированную серную кислоту H_2SO_4 , после чего все пробирки встряхните. Отметьте наблюдаемые явления.

Допишите уравнения реакций бромирования и окисления стирола (скипидара).



где $[\text{O}]$ – окислитель.

Сделайте предположения о возможных реакциях с серной кислотой H_2SO_4 и запишите их уравнения.

Сравните поведение ненасыщенных углеводородов с алканами в данных условиях. Какие из них химически более активны?

3.3.2. Получение и свойства ацетилена

(опыт проводится в вытяжном шкафу)

На дно сухой пробирки с отверстием в дне поместите немного ацетатного волокна, а на неё 3 – 4 кусочка карбида кальция, поверх которых также положите волокно. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой и винтовым зажимом. При закрытом зажиме подведите под пробирку стакан с водой так, чтобы уровень воды был выше слоя карбида в пробирке (рис. 3) При открывании зажима вода входит в пробирку через нижнее отверстие, и образующийся ацетилен выделяется через газоотводную трубку.

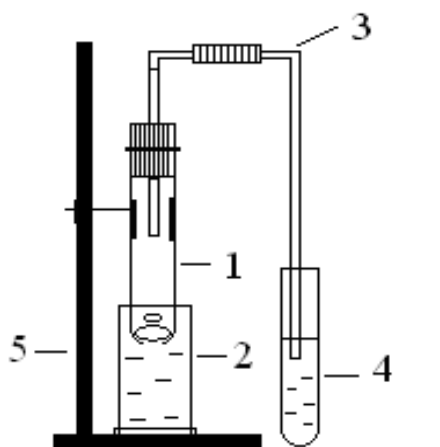
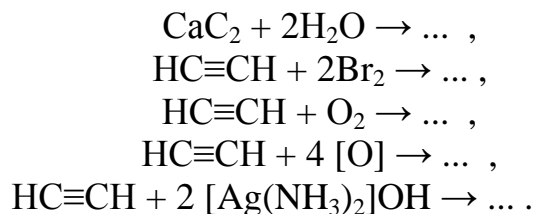


Рис. 3. Схема прибора для получения ацетилена: 1 – пробирка со стеклянной ватой и карбидом кальция; 2 – химический стакан с водой; 3 – газоотводная трубка; 4 – пробирка с раствором реагента; 5 – штатив

Затем ацетилен последовательно пропустите через водные растворы брома, перманганата калия, аммиачный раствор оксида серебра. Образующийся осадок ацетиленида серебра отфильтруйте, осторожно подсушите и внесите в пламя за спущенной шторкой вытяжного шкафа.

Подожгите выделяющийся газ. Обратите внимание на то, что ацетилен горит коптящим пламенем. Допишите уравнения реакций получения ацетилена из карбида кальция, его бромирования, горения, окисления и образования ацетиленида:



3.4. Выводы

3.4.1. Дайте характеристику реакционной способности и химических свойств алкенов и алкинов.

3.4.2. Сравните реакционную способность алкенов и алкинов объясните их различие особенностями электронного строения C=C и C≡C связи.

3.5. Контрольные упражнения

3.5.1. Приведите уравнения реакций получения пропилена.

3.5.2. Напишите уравнения реакций полимеризации этилена, пропилена и хлорэтилена.

3.5.3. Осуществите превращения по схеме:



3.5.4. С помощью химических реакций отличите пропан, пропен, пропин.

Работа 4. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

4.1. Цель работы

4.1.1. Изучить строение и свойства ароматических углеводородов.

4.1.2. Познакомиться с важнейшими представителями ароматических углеводородов и их использованием.

4.2. Подготовка к работе

4.2.1. Повторите свойства насыщенных, ненасыщенных углеводородов алифатического ряда и валентные состояния углерода.

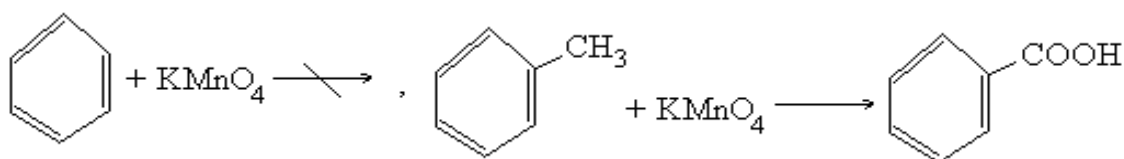
4.2.2. Теоретические сведения

К ароматическим углеводородам относится большая группа соединений карбоциклического ряда, молекулы которых содержат устойчивую группировку атомов C_6H_6 – бензольное кольцо

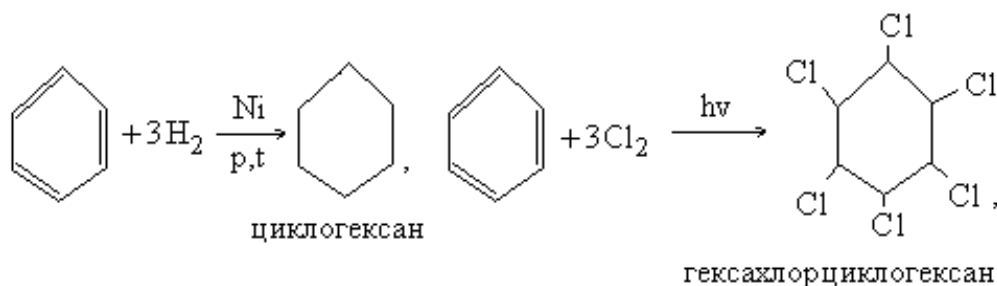


«Ароматичность» - это совокупность свойств:

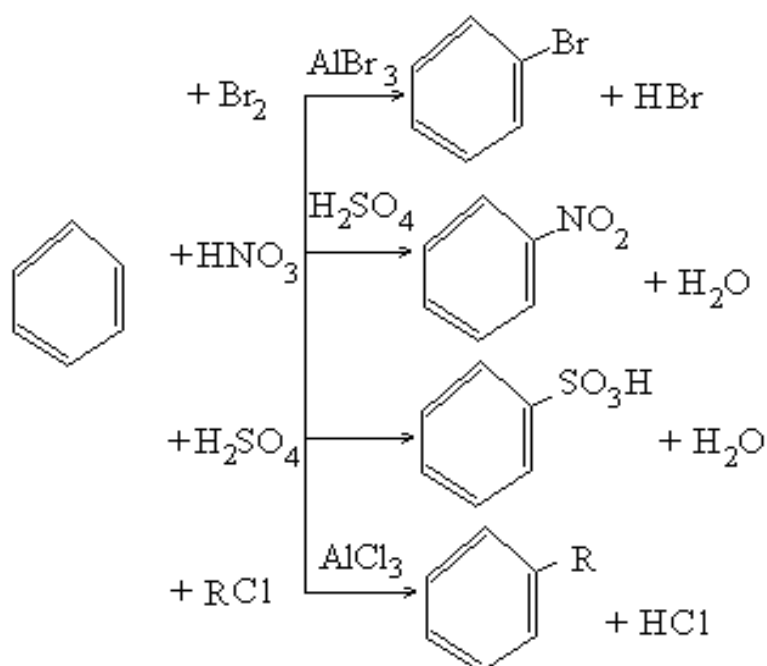
1) устойчивость ароматического кольца к действию окислителей:



2) реакции присоединения могут идти, только в жестких условиях преимущественно по всем π -связям:

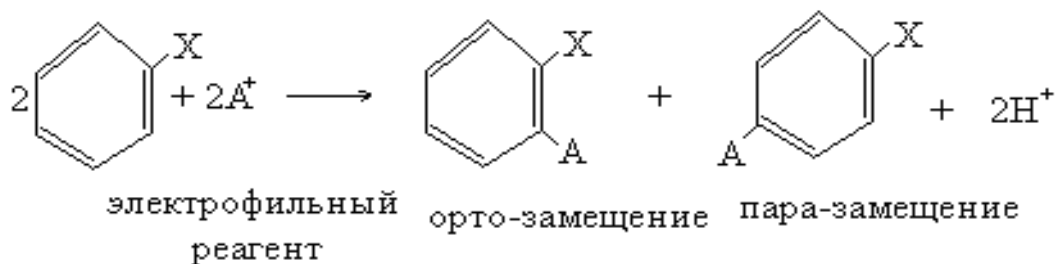


3) склонность к реакциям замещения, а не присоединения, несмотря на формальную ненасыщенность кольца:

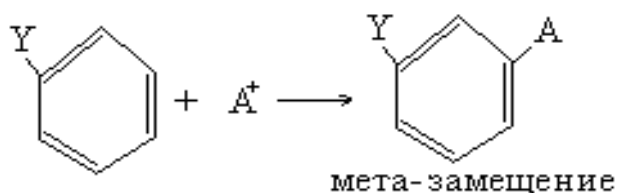


Под влиянием заместителей, имеющих в бензольном кольце, нарушается равномерное распределение электронной плотности, что вносит свои особенности в свойства этих соединений. Заместители в бензольном кольце делятся на две группы – I и II рода.

Заместители I рода (X): - OH, -NH₂, -CH₃, -C₂H₅, -Cl, -Br, -J. Они обладают электронодонорными свойствами (смещают электронную плотность в кольцо) и ориентируют новый заместитель в орто- и пара-положения:



Заместители II рода (Y): -NO₂, -SO₃H, -COOH, -CHO. Они обладают электроноакцепторными свойствами (уменьшают электронную плотность кольца), затрудняют вхождение заместителя в кольцо, ориентируя его в мета-положение.



Литература: [1, гл. IX, §§ 1-11].

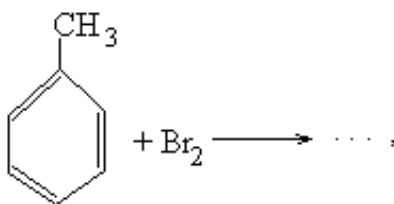
4.3. Рабочее задание

4.3.1. Бромирование ароматических углеводородов:

а) *в отсутствие катализатора (гомолитический процесс)*

В две пробирки налейте по 1 мл бензола и толуола. В каждую пробирку добавьте 0,5 мл раствора брома, закройте пробирки пробками и энергично встряхивайте в течение 2-3 мин, затем содержимое обеих пробирок нагрейте до кипения. Толуол при этом бромится легко, а бромирование бензола не происходит даже при нагревании.

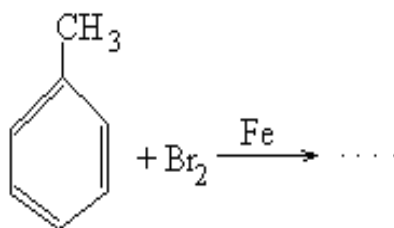
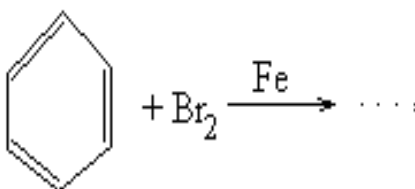
Допишите реакцию бромирования толуола в боковую цепь и объясните неактивность бензола.



б) в присутствии катализатора (гетеролитический процесс)

В две пробирки прилейте по 1 мл бензола и толуола, добавьте ~ 0,5 мл раствора брома и на кончике микрошпателя – катализатор (железные опилки). Встряхивайте 2-3 минуты, а затем нагрейте. Убедитесь, что в присутствии катализатора бромится не только толуол, но и бензол.

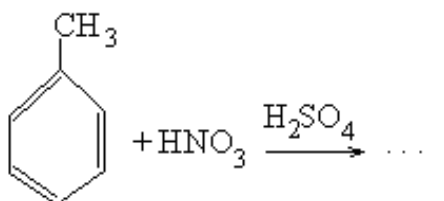
Допишите уравнения соответствующих реакций, учитывая, что в присутствии катализатора замещаются атомы водорода бензольного кольца.



4.3.2. Нитрование толуола

Приготовьте нитрующую смесь, смешав в сухой пробирке 1 мл концентрированной азотной кислоты и 1,5 мл концентрированной серной кислоты. Охладите смесь кислот и добавьте 1 мл толуола. Энергично встряхивайте содержимое пробирки 3-4 минуты, периодически помещайте пробирку в водяную баню, нагретую до 50-55⁰ С. Затем вылейте реакционную смесь в заранее подготовленную пробирку с водой. На дно пробирки опускается капля тяжелого чуть желтоватого нитротолуола, имеющего запах горького миндаля.

Допишите уравнение реакции нитрования толуола.



Укажите роль концентрированной серной кислоты H_2SO_4 в этой реакции.

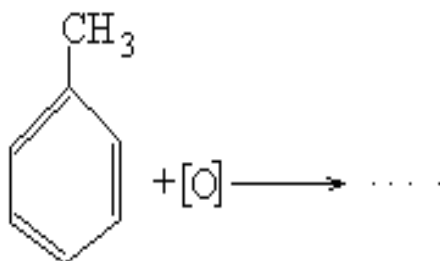
Почему гомологи бензола нитруются легче, чем бензол? Какие изомеры при этом получаются?

4.3.3. Окисление толуола

Налейте в пробирку 1 мл раствора перманганата калия и 1 мл серной кислоты. Добавьте 1 мл толуола и энергично встряхивайте в течение 1–2 мин. Розовая окраска постепенно исчезает, и перманганат калия обесцвечивается, восстанавливаясь до MnSO_4 . Проведите аналогичный опыт с бензолом и убедитесь, что розовая окраска KMnO_4 не исчезает.

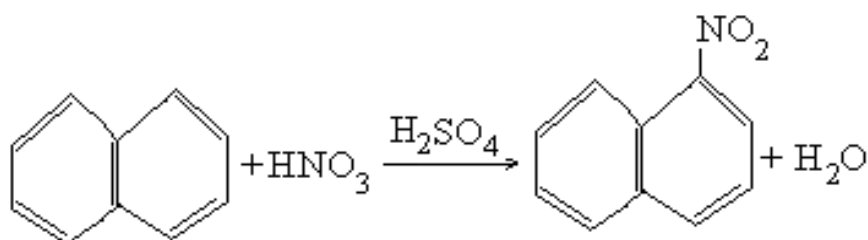
Гомологи бензола окисляются легче, чем бензол, но и в них ароматическое кольцо более устойчиво к действию окислителя, чем соединенный с кольцом углеводородный радикал.

Допишите уравнение наблюдаемой реакции.



Как окисляются другие гомологи бензола, например пропилбензол и диметилбензол. Ответ подтвердите уравнениями химических реакций.

4.3.4. Получение α – нитронафталина



В фарфоровом стакане на 100 мл смешайте 13 мл концентрированной серной кислоты H_2SO_4 с 7 мл воды и прилейте 7 мл азотной кислоты HNO_3 . К нитрующей смеси, нагретой до 50°C (термометр в смеси), присыпьте 12,8 г тонко растертого нафталина. Перемешивание (с помощью механической мешалки) ведите в течение одного часа при 50°C . Затем повыστε температуру до 60°C и перемешивают еще один час (рис. 4).

После охлаждения слейте кислую воду с застывшего в виде лепешки α -нитронафталина и отмойте его от кислоты двукратной обработкой кипящей водой. При этом с парами воды отгоняются остатки нафталина.

Расплавленный α -нитронафталин вылейте в энергично перемешиваемую холодную воду. Он застывает в виде маленьких шариков - гранул, которые отфильтровывают и сушат на воздухе.

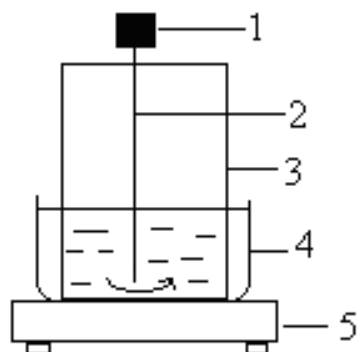


Рис. 4. Схема установки для получения α – нитронафталина: 1- мотор; 2 – механическая мешалка; 3 – реакционный стакан; 4 – водяная баня; 5 – электроплитка

Часть сырого α -нитронафталина перекристаллизуйте из пропилового спирта, то есть растворите в спирте при температуре его кипения, а затем охладите. α -Нитронафталин выпадает в виде желтых игл, которые отфильтруйте на воронке Бюхнера (рис. 5).

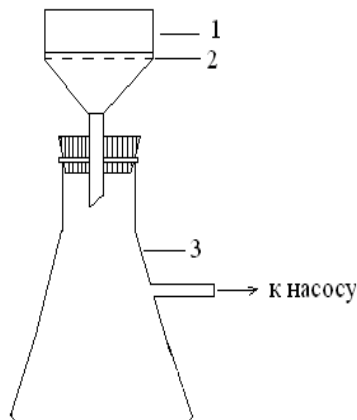


Рис. 5. Схема установки для фильтрации: 1 – воронка Бюхнера; 2 – фильтр; 3 – колба Бунзена

Отфильтрованные кристаллы высушивают и определяют температуру их плавления на приборе (рис. 6).

Высушенные кристаллы α -нитронафталина разотрите скальпелем на часовом стекле и набейте их в капилляр, запаянный с одного конца. Для этого погрузите открытый конец капилляра в кучку растертых кристаллов. Затем бросайте капилляр запаянным концом вниз через стеклянную трубку длиной ~ 50 см, поставленную вертикально на часовое стекло.

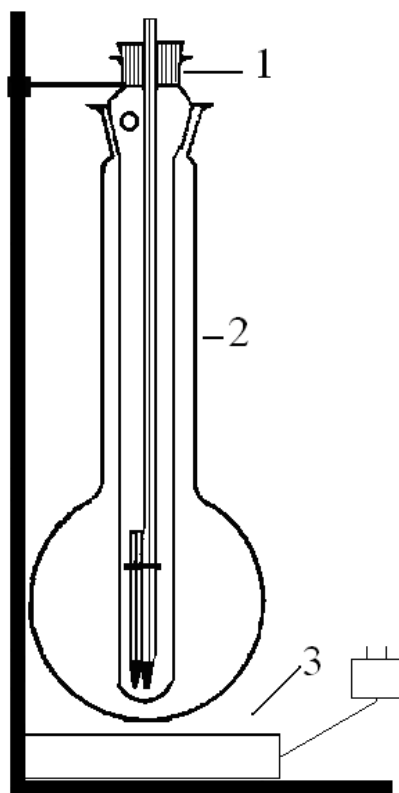


Рис. 6. Схема прибора для определения температуры плавления: 1- термометр с капилляром; 2 – колба с нагревательной жидкостью; 3 - электроплитка

Заполненный на 0,5 см капилляр прикрепляют резиновым кольцом к термометру на уровне шарика. Прибор нагрейте медленно и фиксируйте температуру, когда кристаллы в капилляре превращаются в жидкость. Затем сравните полученную температуру плавления с литературными данными и судите о чистоте полученного продукта [6].

4.4. Выводы

4.4.1. Сформулируйте суть понятия «ароматичность» органических веществ.

4.4.2. Сравните реакционную способность бензола и его гомологов.

4.5. Контрольные упражнения

4.5.1. Напишите реакции сульфирования бензола, этилбензола, нитробензола. Какое из этих соединений сульфруется наиболее легко, а какое – наиболее трудно. Почему?

4.5.2. Напишите уравнения реакций окисления ортодиметилбензола и этилбензола (окислитель – перманганат калия).

4.5.3. Выберите из предложенных заместителей заместители I рода и объясните повышение ими активности ароматического кольца: C_3H_7 , $C\equiv N$, $COOH$, NHR , OR , Cl .

Работа 5. СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

5.1. Цель работы

5.1.1. Познакомиться со строением, классификацией, номенклатурой спиртов и фенолов.

5.1.2. Изучить свойства спиртов, фенолов и понять зависимость между их строением и свойствами.

5.2. Подготовка к работе

5.2.1. Повторите разделы: представления о типах и механизмах реакций органических соединений.

5.2.2. Усвойте классификацию кислородсодержащих производных углеводов, их изомерию, номенклатуру.

5.2.3. Теоретические сведения

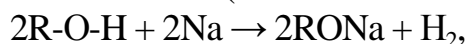
Спирты (алкоголи) - производные углеводов, содержащие в своем составе одну или несколько гидроксильных групп (-ОН).

Общая формула спиртов **R-OH**.

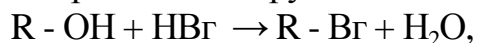
Химические свойства спиртов определяются, во-первых, присутствием реакционноспособной гидроксильной группы и, во вторых, строением связанного с ней радикала. Реакции, идущие с участием гидроксильной группы, могут сопровождаться разрывом связи O-H или C-O. Поскольку эти связи полярные, реакции спиртов и фенолов, в основном, протекают по гетеролитическому (ионному) механизму.

Важнейшие реакции спиртов:

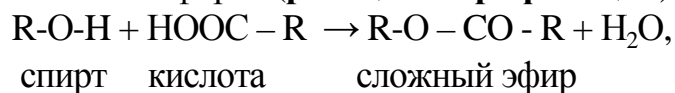
1) образование алкоголятов (**кислотные свойства**)



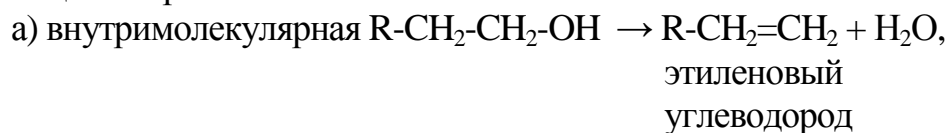
2) замещение гидроксильной группы на галоген (**основные свойства**)



3) образование сложных эфиров (**реакция этерификации**)



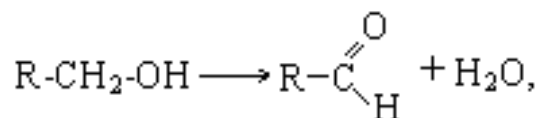
4) дегидратация спиртов



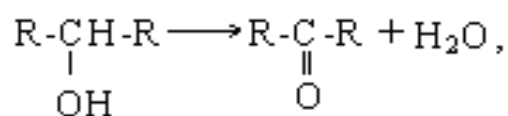
б) межмолекулярная $R-OH + H-OR \rightarrow R-O-R + H_2O$,
простой эфир

5) окисление спиртов:

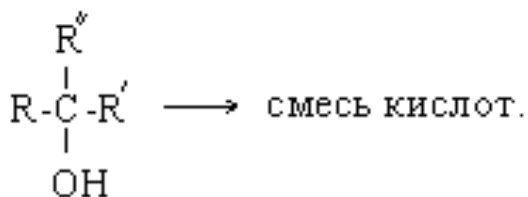
а) первичные спирты окисляются сравнительно легко до альдегидов



б) вторичные спирты окисляются до кетонов



в) третичные спирты окисляются с разрывом углеродной цепи до смеси кислот, окисление протекает в жестких условиях

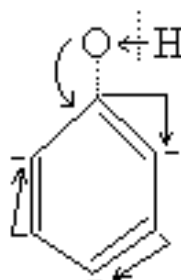


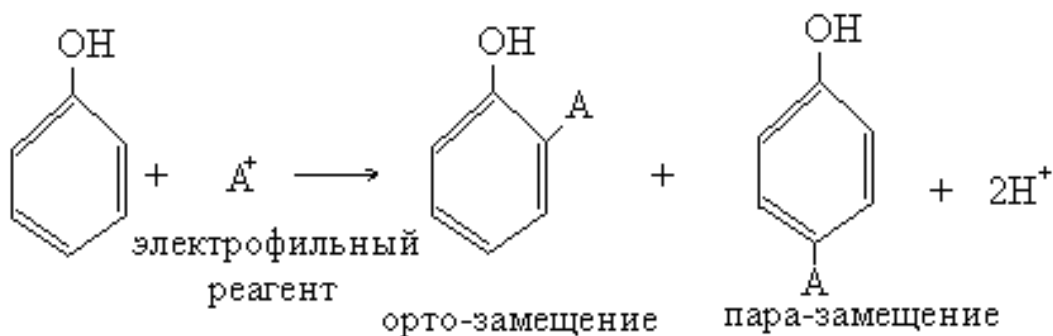
Используя реакции окисления, можно определить положение в цепи гидроксильной группы.

У фенолов прослеживается отчетливо взаимное влияние кольца и гидроксильной группы. Сопряжение между π -связями кольца и неподеленными электронами кислорода увеличивает электронную плотность кольца в орто- и пара- положениях и облегчает реакции электрофильного замещения.

В то же время связь между кольцом и кислородом группы $-OH$ усиливается, а между кислородом и водородом ослабевает, придавая фенолу кислые свойства.

Уравнение реакции электрофильного замещения ароматического кольца фенола (ОН-заместитель I рода)





Литература: [1 - гл. III, § 1 – 5; гл. IX, § 16].

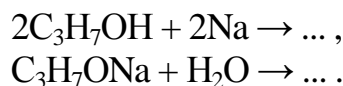
5.3. Рабочее задание

5.3.1. Отношение спиртов и фенолов к активным металлам, гидроксидам и солям

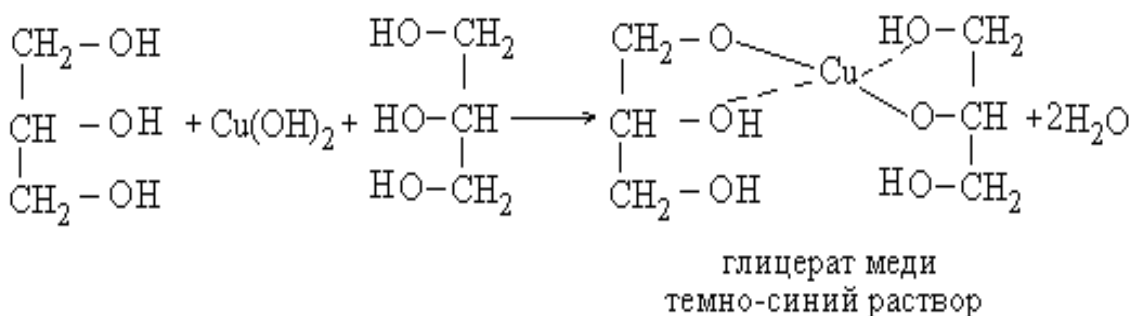
а) В сухую пробирку поместите кусочек металлического натрия и добавьте 1 мл спирта. Поднесите горящую спичку к отверстию пробирки и убедитесь в выделении водорода.

После растворения натрия в спирте добавьте в ту же пробирку 1-2 мл воды и несколько капель фенолфталеина для определения реакции среды.

Допишите уравнения реакций образования алкоголята и его гидролиза.



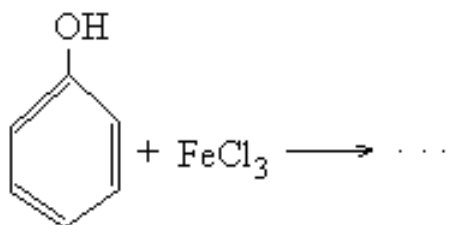
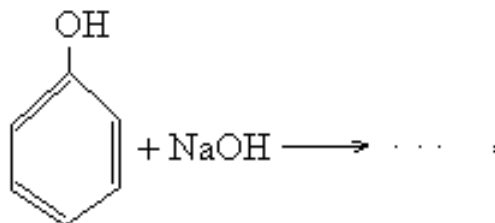
б) В две пробирки внесите по 1 мл раствора CuSO_4 , затем добавьте в каждую пробирку по 1 мл раствора NaOH . Наблюдайте образование голубого студенистого осадка гидроксида меди. В первую пробирку добавьте немного пропилового спирта, а во вторую - глицерина. Встряхните содержимое пробирок и опишите свои наблюдения.



Реакция с гидроксидом меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ является *качественной* на многоатомные спирты. Она свидетельствует о более кислых свойствах гидроксогрупп глицерина по сравнению с одноатомными спиртами.

в) Поместите в пробирку несколько кристаллов фенола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), добавьте ~ 2 мл воды и встряхните. Образовавшуюся эмульсию фенола разлейте на две пробирки, в первую пробирку добавьте несколько капель NaOH , во вторую - раствора FeCl_3 .

Допишите уравнения реакций взаимодействия фенола со щелочью и хлоридом железа (III). Реакция взаимодействия фенола с FeCl_3 является *качественной* реакцией на фенолы.



Какие выводы о кислотности спиртов и фенолов можно сделать на основании проведенных опытов и как это объяснить?

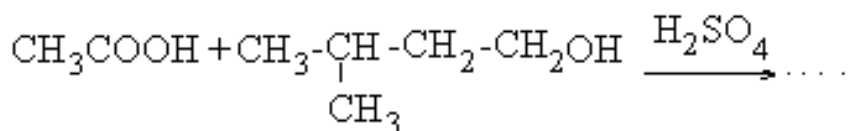
5.3.2. Образование сложных эфиров (реакция этерификации)

а) В пробирку поместите 1 мл концентрированной серной кислоты и осторожно добавьте 0,5 мл изоамилового спирта ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$). Смесь часто встряхивайте и охлаждайте, погружая её в холодную воду. По окончании реакции получается однородная жидкость, почти не имеющая запаха. Допишите реакцию образования сложного эфира изоамилового спирта и серной кислоты.



б) В большой пробирке смешайте 1 мл концентрированной уксусной кислоты (CH_3COOH), 2 мл изоамилового спирта ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$) и 0,5 мл концентрированной серной кислоты. Смесь нагревайте на водяной бане в течение нескольких минут, затем охладите и вылейте потемневшую жидкость в стакан с водой. Отметьте запах и растворимость эфира в воде.

Допишите уравнение реакции образования сложного эфира изоамилового спирта



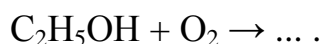
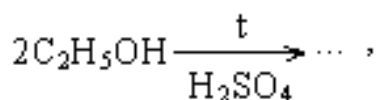
Какую роль играет серная кислота (H_2SO_4) в обеих реакциях?

Какие природные соединения относятся к сложным эфирам? Где применяются эти производные?

5.3.3. Дегидратация спиртов

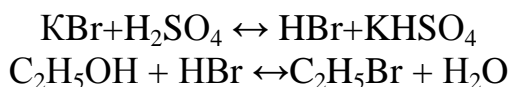
В пробирку налейте по 1 мл этилового спирта и концентрированной серной кислоты. Смесь осторожно нагрейте до начала кипения. Прекратите нагревание и осторожно прилейте 5–10 капель спирта: образуется эфир, который обнаруживается по специфическому запаху. Затем поместите пробирку в деревянный держатель и снова нагревайте её, поджигая пары образовавшегося эфира. Эфир горит светящимся пламенем, пламя горящего спирта – бесцветно. Чем объяснить это различие?

Напишите уравнения реакций получения диэтилового эфира и его горения.



Какие побочные продукты могут образоваться в этом опыте. Ответ проиллюстрируйте уравнениями реакций.

5.3.4. Получение бромистого этила



Для проведения данного опыта соберите установку (рис. 7).

Как видно из приведенных уравнений, обе реакции являются обратимыми, но так как конечный продукт – бромистый этил – все время удаляется из реакционной среды, процесс протекает почти до конца.

Для более полного использования бромистоводородной кислоты спирт берут в некотором избытке.

К реакционной смеси добавляют воду с целью воспрепятствовать вспениванию реакционной массы, уменьшить образование побочного продукта – этилового эфира и потери бромистоводородной кислоты.

В круглодонную колбу влейте 40 мл спирта, добавьте 35 мл воды и при постоянном помешивании и охлаждении постепенно приливайте 75 мл концентрированной серной кислоты. Смесь охладите до комнатной

температуры и при перемешивании прибавьте тонко растертый бромистый калий (60 г). Колбу соедините с дефлегматором и длинным, хорошо действующим водяным холодильником, к которому присоединен алонж.

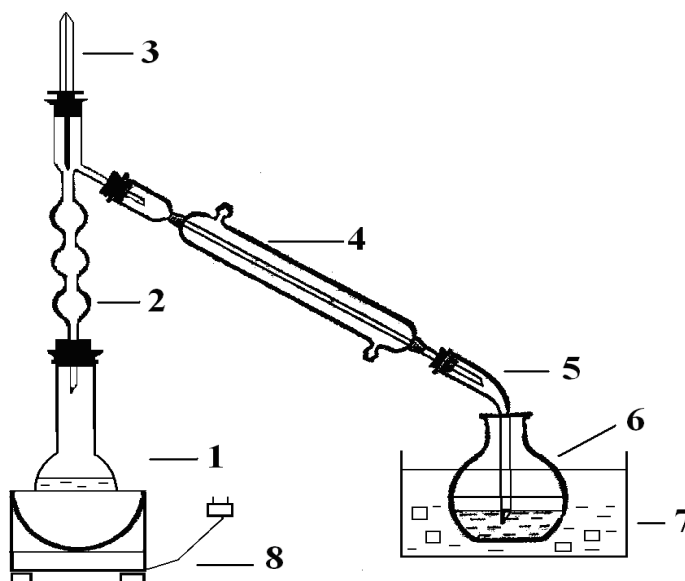


Рис. 7. Схема прибора для получения бромистого алкила: 1 – реакционная колба; 2- дефлегматор; 3- термометр; 4 – холодильник; 5 – алонж; 6 – приемник; 7 – вода со льдом; 8 – колба нагреватель

Так как бромистый этил чрезвычайно летуч, то для уменьшения потерь вследствие испарения погон соберите в ледяную воду. В приемник налейте немного воды с несколькими кусочками льда и погрузите в нее конец алонжа. Реакционную смесь нагрейте на песчаной бане до тех пор, пока в приемник не перестанут поступать маслянистые капли, опускающиеся на дно. Если реакционная смесь в колбе начинает сильно пениться, то на короткое время прервите нагревание.

По окончании реакции отделите при помощи делительной воронки (рис. 8) бромистый алкил от воды и соберите его в плоскодонную колбу.



Рис. 8. Делительная воронка

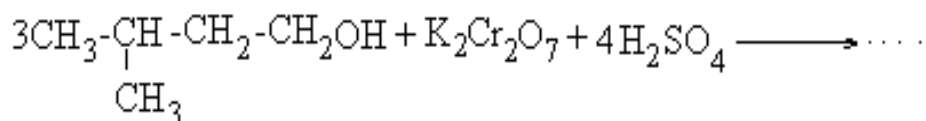
Для осушения бромистого алкила (удаления воды) в колбу добавьте несколько кусочков прокаленного хлористого кальция.

Через 30-40 мин бромистый алкил становится прозрачным и его можно более тщательно очистить перегонкой на установке (рис. 7).

5.3.5. Окисление спиртов и фенолов

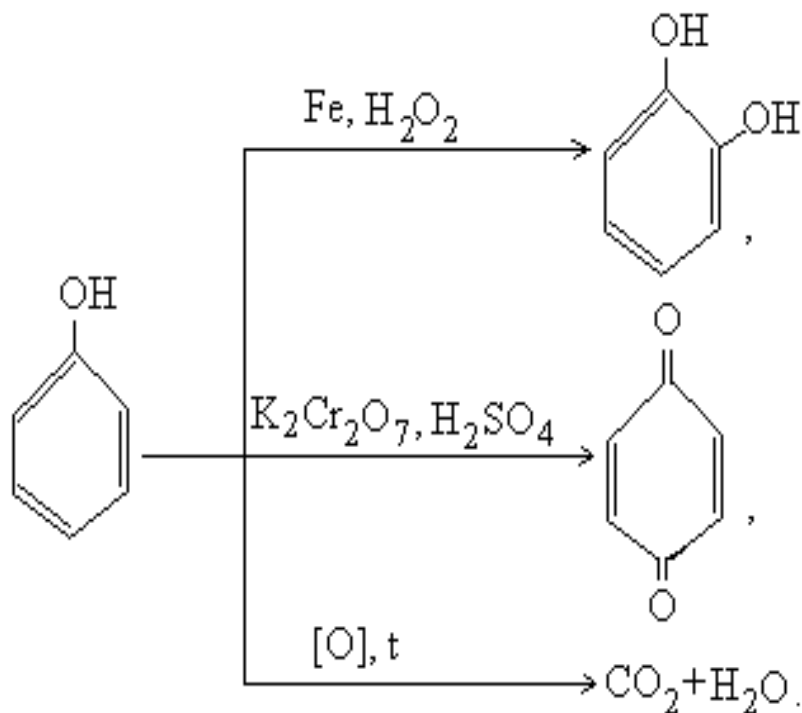
а) В сухую пробирку поместите 1 мл изоамилового спирта ($C_5H_{11}OH$), несколько капель концентрированной серной кислоты и раствора бихромата калия $K_2Cr_2O_7$. Содержимое пробирки осторожно нагрейте. Наблюдайте изменение окраски раствора из оранжевой в зелёную вследствие восстановления Cr^{+6} до Cr^{+3} за счет окисления спирта.

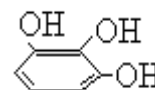
Допишите уравнения проводимой реакции:

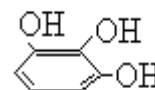


Как можно, используя реакцию окисления, отличить пропиловый, изопропиловый и трет. бутиловый спирты? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

б) Фенолы окисляются очень легко, образуя в зависимости от окислителя и условий реакции самые разные продукты:

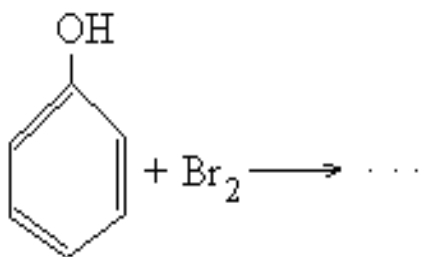




Поместите в пробирку ~ 0,5 г пирогаллола () прибавьте 1 мл концентрированного раствора NaOH, быстро закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите до дна в другую пробирку, наполненную подкрашенной водой. Встряхните пробирку с пирогаллолом и опишите наблюдаемые явления. Предложите практическое использование этой реакции. Какие выводы можно сделать об окислительной активности фенолов в зависимости от числа гидроксогрупп?

5.3.6. Бромирование фенола

В пробирку поместите несколько кристалликов фенола C_6H_5OH и ~1мл воды и встряхните. К полученному водному раствору фенола добавьте по каплям бромную воду. Отметьте наблюдаемые изменения. Допишите уравнение реакции бромирования фенола и сравните ее с бромированием бензола и его гомологов, укажите причины различия этих реакций (работа 4).



5.4. Выводы

5.4.1. Дайте сравнительную характеристику реакционной способности и химических свойств спиртов и фенолов.

5.5. Контрольные упражнения

5.5.1. Составьте схему последовательного окисления этилового спирта до конечных продуктов и назовите образующиеся вещества по систематической номенклатуре.

5.5.2. Приведите примеры образования простых и сложных эфиров для пропилового спирта и этиленгликоля.

5.5.3. Как различить одноатомные, многоатомные спирты и фенолы? Ответ проиллюстрируйте уравнениями реакций.

5.5.4. Напишите уравнение реакции этерификации глицерина азотной кислотой и укажите области применения получаемых продуктов.

5.5.5. Напишите уравнения реакций нитрования, сульфирования фенола. Где применяются полученные вещества?

Работа 6. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

6.1. Цель работы

6.1.1. Познакомиться со строением, номенклатурой альдегидов и кетонов.

6.1.2. Изучить свойства альдегидов и кетонов.

6.1.3. Понять зависимость между строением карбонилсодержащих соединений и их свойствами.

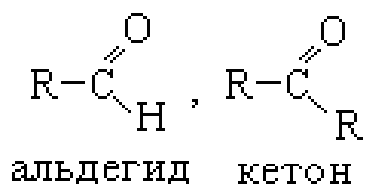
6.2. Подготовка к работе

6.2.1. Повторите разделы: свойства ненасыщенных углеводородов, представление о типах и механизмах реакций органических соединений.

6.2.2. Изучите классификацию кислородсодержащих производных углеводородов, изомерию и номенклатуру альдегидов и кетонов.

6.2.3. Теоретические сведения

Альдегиды и кетоны - производные углеводородов, в которых содержится карбонильная группа $>C=O$

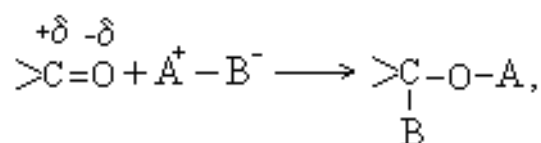


По своей природе альдегиды и кетоны имеют много общего, что проявляется в их химических свойствах. Поэтому рассматривать эти соединения удобно вместе, сопоставляя и подчеркивая сходство и различия между ними.

Альдегиды и кетоны - реакционноспособные соединения, вступающие в многочисленные реакции, обусловленные, главным образом, присутствием карбонильной группы ($C=O$).

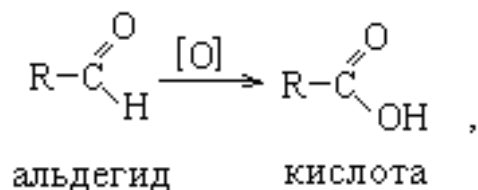
Для двойной связи карбонильной группы характерны те же реакции, что и для этиленовых углеводородов, но её полярный характер приближает альдегиды и кетоны по свойствам к ацетиленам:

1) реакции нуклеофильного присоединения:

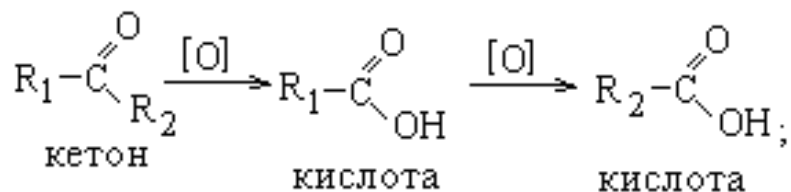


где A и B это HCN, NaHSO₃, NH₃, H₂O, R - OH, R - COOH и т. д;

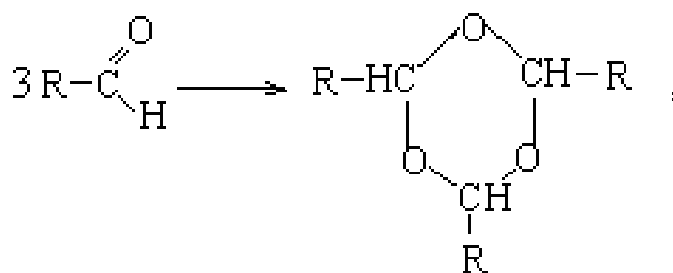
2) реакции окисления
очень мягкие условия:



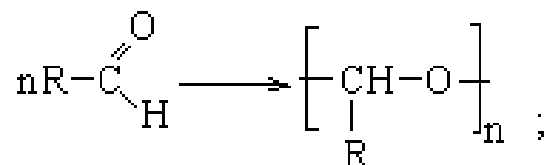
жесткие условия:



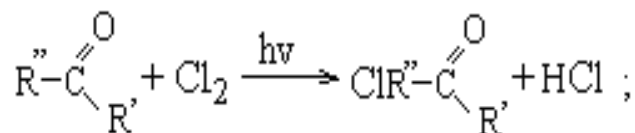
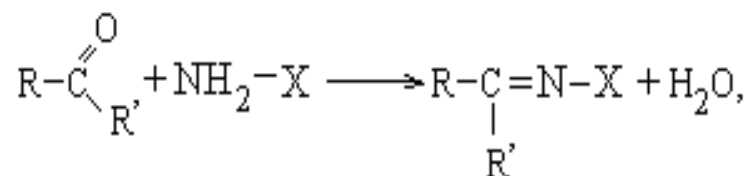
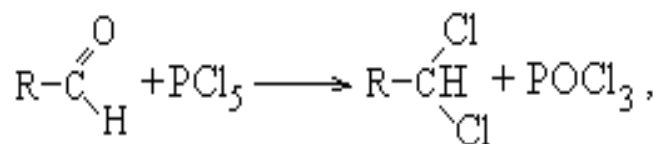
3) полимеризация (только для низших альдегидов):
реакция циклизации



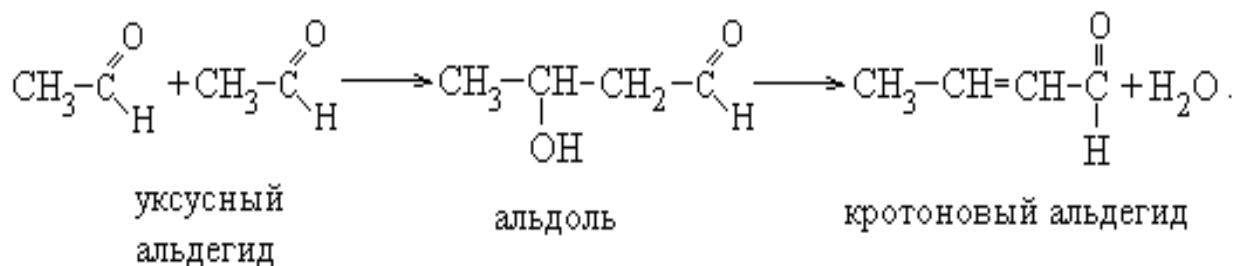
линейная полимеризация



4) реакции замещения:



5) реакции конденсации:



Альдегиды обладают большей реакционной способностью, чем кетоны, благодаря большей полярности связи C=O.

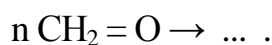
Литература: [1 – гл. III, § 11-14, § 18-23].

6.3. Рабочее задание

6.3.1. Полимеризация формальдегида (демонстрационно)

К 3 мл формалина (40% раствор формальдегида в воде) добавьте 1 мл концентрированной H₂SO₄ и сильно встряхните.

При охлаждении через 20-30 мин выделяется осадок полимера. Допишите уравнение реакции и укажите, где применяется полимер формальдегида.

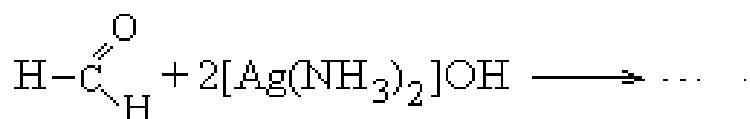


6.3.2. Окисление альдегидов

Приготовьте предварительно раствор оксида серебра: к 1 мл раствора нитрата серебра прибавьте по каплям водного раствора аммиака до растворения первоначально образующегося осадка.

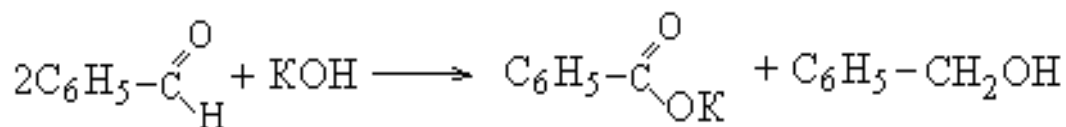
Налейте в пробирку 1 мл – раствор формальдегида (формалина) и добавьте 1 мл свежеприготовленного аммиачного раствора оксида серебра. Для ускорения процесса добавьте ещё несколько капель щелочи. Встряхнув пробирку, наблюдайте образование серебра в виде зеркального налета на стенках пробирки. Если серебро не выделяется, то осторожно подогрейте смесь.

Допишите уравнение реакции «серебряного зеркала», которая является *качественной реакцией* на альдегиды.



Кетоны в этих условиях не окисляются. Почему? Как окисляются кетоны? Продемонстрируйте это на примере метилэтилкетона.

6.3.3. Окисление-восстановление бензойного альдегида (реакция Каницаро)



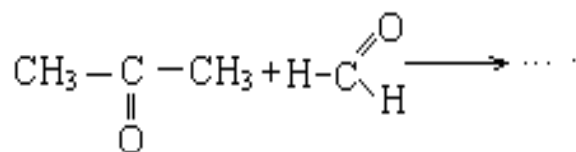
В плоскодонной колбе смешайте 20 г бензойного альдегида с охлажденным раствором 18 г едкого калия (KOH) в 12 мл воды и встряхните до образования стойкой эмульсии. Смесь оставьте стоять на ночь.

Затем к смеси прибавьте небольшое количество воды до полного растворения осадка и дважды извлеките бензиловый спирт эфиром по 20 мл с помощью делительной воронки (рис.8). Для удаления не прореагировавшего бензальдегида соединенные эфирные вытяжки промойте концентрированным раствором бисульфита натрия (два раза по 5 мл) и раствором соды. Эфирный раствор сушите безводным сернокислым натрием и отгоняйте эфир на водяной бане используя установку (см. рис.1). Заменяв водяной холодильник воздушным, перегоняйте бензиловый спирт, температура кипения которого равна 205,5° С.

Водный раствор подкислите соляной кислотой, выделившуюся бензойную кислоту отфильтруйте с помощью колбы Бунзена и воронки Бюхнера (рис. 5) и перекристаллизовывайте из горячей воды. Температуру плавления определите на приборе (рис. 6).

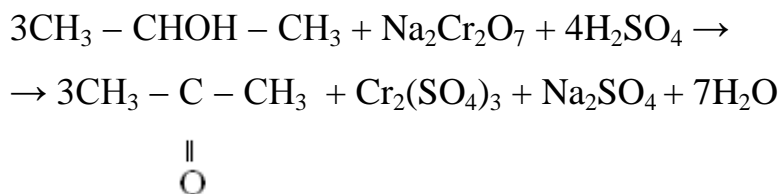
6.3.4. Конденсация альдегидов и кетонов

К 1 мл формалина добавьте 0,5 мл концентрированного раствора щелочи и 1 мл ацетона. Встряхните осторожно смесь. Отметьте наблюдаемые явления и допишите реакции альдольно-кетоновой конденсации.



6.3.5. Получение ацетона

Получение ацетона протекает по следующей реакции:



Соберите установку (рис. 9). В круглодонную колбу емкостью 20 мл налейте пипеткой 2 мл изопропилового спирта и соедините колбу с обратным холодильником. В небольшом стакане растворите 1,5 г бихромата натрия в 6 мл воды. К раствору осторожно добавьте (пользуясь мерным цилиндром на 5 мл) 1,8 мл концентрированной серной кислоты. Постепенно раствор хромовой смеси пипеткой через холодильник влейте в колбу. При прибавлении первых же капель начинается бурная реакция и содержимое колбы закипает. Прежде чем прибавлять следующую порцию окислителя, надо подождать, чтобы реакция замедлилась.

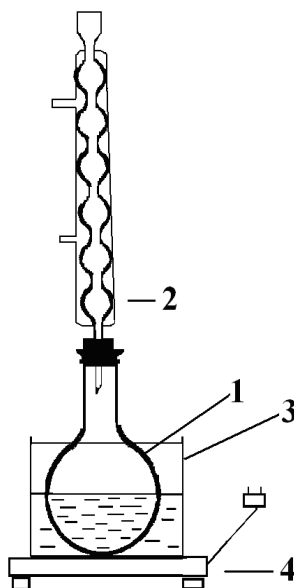


Рис. 9. Схема прибора для получения ацетона: 1 – реакционная колба; 2 – обратный холодильник; 3 – водяная баня; 4 - электроплитка

Когда вся хромовая смесь будет прибавлена, колбу нагрейте на водяной бане в течение 10 мин. Затем обратный холодильник замените на прямой и проводите перегонку на водяной бане. В пробирку соберите фракцию, кипящую в пределах 55-58° С.

6.4. Выводы

6.4.1. Сравните активность альдегидов и кетонов и отметьте причины различий.

6.4.2. Укажите основной механизм реакций характерный для альдегидов и кетонов.

6.5. Контрольные упражнения

6.5.1. Какие кислоты образуются при окислении 2-метилгексанона-3? Напишите уравнения реакций.

6.5.2. Представьте структурную формулу кетона, при окислении которого образуются муравьиная, 3-метилбутановая, уксусная и 2-метилпропановая кислоты.

6.5.3. Напишите реакции конденсации бензальдегида с аминобензолом, ацетона с ацетиленом, уксусного и муравьиного альдегидов.

6.5.4. Приведите уравнения реакций, с помощью которых можно отличить пропионовый альдегид и метилэтилкетон.

Работа 7. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

7.1. Цель работы

7.1.1. Познакомиться со строением, классификацией, номенклатурой карбоновых кислот и их производных.

7.1.2. Изучить свойства кислот и их производных.

7.2. Подготовка к работе

7.2.1. Повторите разделы: «Свойства углеводов, спиртов, фенолов, альдегидов и кетонов», представление о типах и механизмах реакций органических соединений.

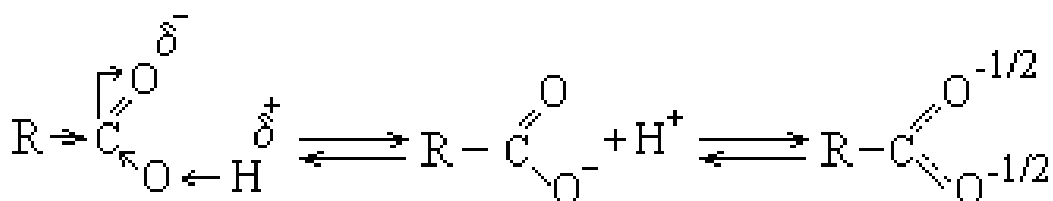
7.2.3. Теоретические сведения

Карбоновыми кислотами называются производные углеводов, которые содержат одну или несколько карбоксильных групп - **COOH**,

R-COOH

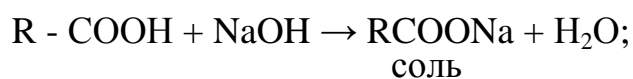
В зависимости от природы радикала, связанного с карбоксильной группой, карбоновые кислоты делятся на предельные, непредельные, ароматические. Число карбоксильных групп определяет *основность* кислот.

Химические свойства карбоновых кислот зависят в первую очередь от карбоксильной группы. Строение этой группы и распределение электронной плотности в ней определяют высокую химическую активность кислот.

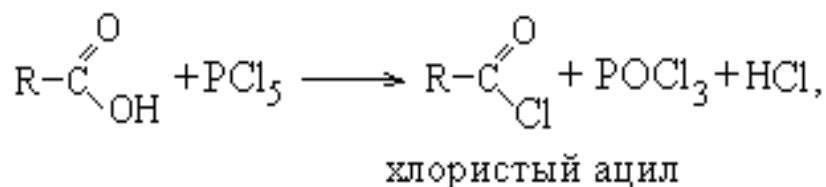


Карбоновые кислоты образуют следующие производные:

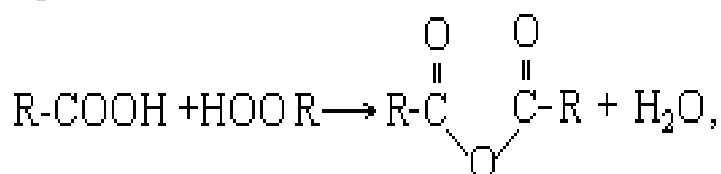
а) соли



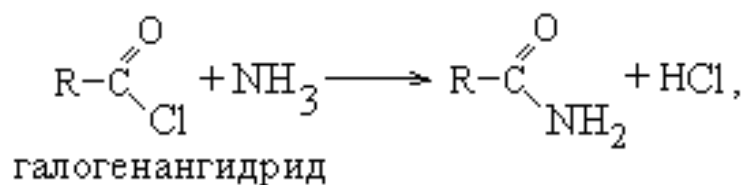
б) галогенангидриды



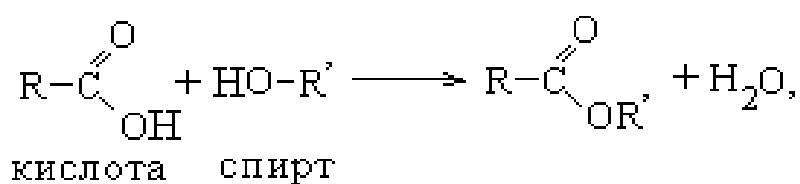
в) ангидриды



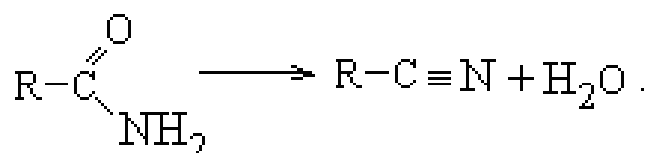
г) амиды



д) сложные эфиры



е) нитрилы

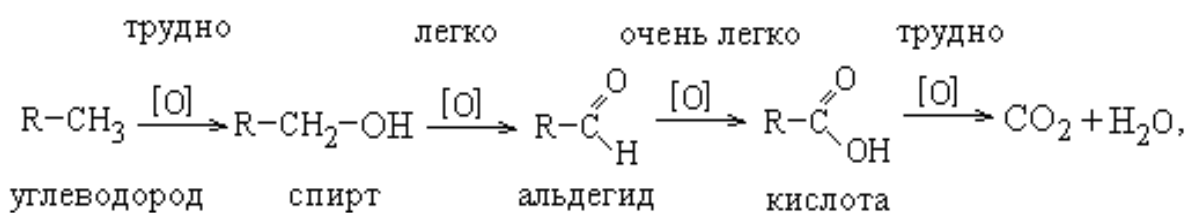


Карбоновые кислоты вступают также в реакции, идущие за счет углеродородного радикала:

а) реакции замещения насыщенных и ароматических кислот;

б) реакции присоединения, полимеризации, окисления непредельных кислот.

Кислоты являются устойчивыми соединениями, занимающими предпоследнее место в цепи окисления углеводов



вследствие чего они очень распространены в природе и широко применяются в практической деятельности человека. Кислоты и их производные используются как растворители, пластификаторы, исходные для получения полимеров, поверхностно-активных веществ и других очень важных материалов.

Литература: [1 – гл. III, § 11-14, § 18-23].

7.3. Рабочее задание

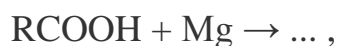
7.3.1. Кислотные свойства карбоновых кислот

а) Поместите в три пробирки по 1 мл уксусной кислоты. В первую пробирку добавьте 1 каплю метилоранжа, во вторую - фенолфталеина, в третью - немного магниевых опилок. Что наблюдаете? Какие можно сделать выводы?

б) Несколько капель или кристаллов каждой из исследуемых кислот (уксусная; щавелевая, бензойная, стеариновая) взболтайте с 1 мл воды в пробирке.

В те пробирки, где содержится нерастворившаяся кислота, добавьте несколько капель концентрированного раствора щелочи и встряхните.

Какие выводы можно сделать о растворимости кислот? Допишите реакции диссоциации, образования солей карбоновых кислот при взаимодействии их с металлами и щелочами.



7.3.2. Образование и гидролиз сложных эфиров

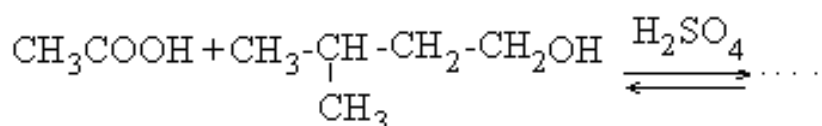
Смешайте в пробирке; 2 мл изоамилового спирта и 2 мл ледяной уксусной кислоты (CH₃COOH), добавьте 0,5 мл концентрированная H₂SO₄. Встряхнув содержимое пробирки, поместите её в горячую водяную баню (60-70°C). Затем

охладите пробирку в холодной воде и добавьте 2 мл воды. Отметьте запах образовавшегося продукта.

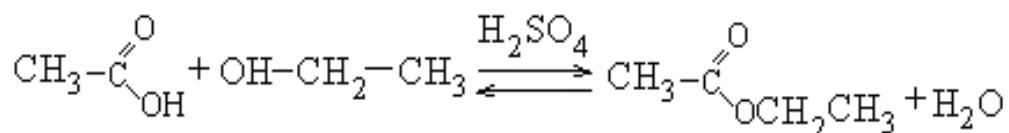
Взяв пипеткой часть образовавшегося эфира (верхний слой), поместите примерно равные его количества в две пробирки. В каждую пробирку добавьте по 1 мл воды, а затем в первую несколько капель H_2SO_4 , во вторую – несколько капель концентрированного раствора щелочи.

Нагрейте при встряхивании обе пробирки в горячей воде, отмечая различия в скорости исчезновения капель, а также запаха сложного эфира.

Допишите уравнения реакции образования и гидролиза сложного эфира и укажите на их практическое значение.



7.3.3. Получение уксусноэтилового эфира



В колбу Вюрца на 250 мл, снабженную капельной воронкой и соединенную с холодильником Либиха (рис. 10), влейте 5 мл этилового спирта и 5 мл концентрированной серной кислоты на масляной бане до 140°C (температура бани).

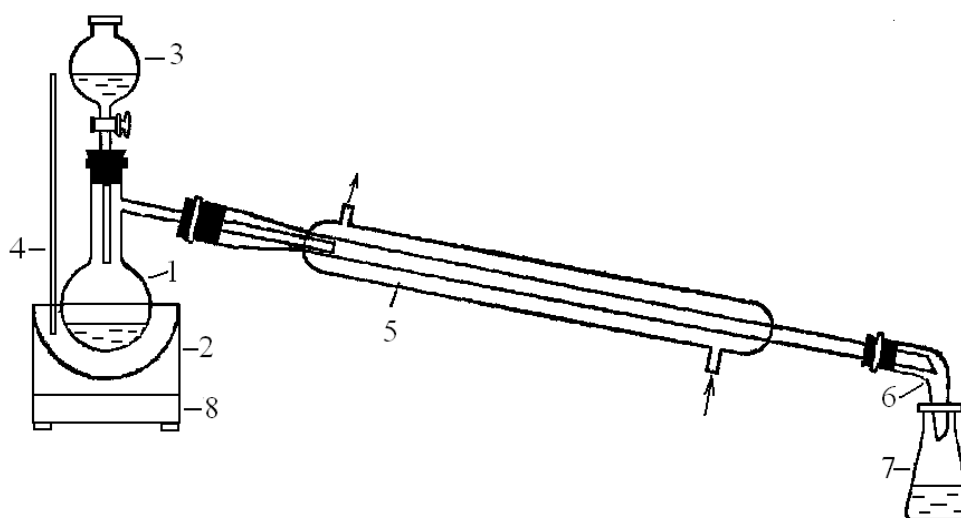


Рис. 10. Схема прибора для получения уксусноэтилового эфира:
1 – колба Вюрца, 2 – масляная баня, 3 – капельная воронка, 4 – термометр,
5 – холодильник, 6 – алонж, 7 – приемник; 8- электроплитка

Как только эта температура будет достигнута, начните постепенно приливать из капельной воронки смесь 40 мл ледяной уксусной кислоты (CH_3COOH) и 40 мл этилового спирта с такой же скоростью, с какой отгоняется образующийся уксусноэтиловый эфир.

После окончания реакции содержимое приемника перенесите в делительную воронку и промойте концентрированным раствором соды для удаления уксусной кислоты (проба на лакмус).

Эфирный слой отделите и встряхните его с насыщенным раствором хлористого кальция для удаления не прореагировавшего спирта (с первичными спиртами хлористый кальций дает кристаллическое молекулярное соединение $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, которое нерастворимо в уксусноэтиловом эфире). Эфирный слой отделите от водного и сушите безводным сернокислым натрием.

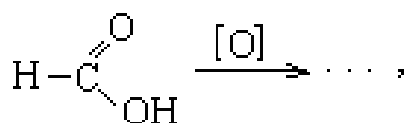
Высушенный эфир перегоните из колбы Вюрца. При $71-75^\circ \text{C}$ будет отгоняться смесь спирта и уксусноэтилового эфира, выше 75°C - уксусноэтиловый эфир. Температура кипения чистого уксусноэтилового эфира 78°C .

7.3.4. Окисляемость органических кислот

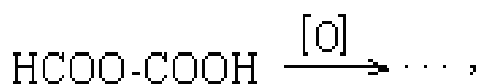
Приготовьте водные растворы исследуемых органических кислот (муравьиная, уксусная, бензойная, щавелевая, фумаровая). К каждому из полученных растворов добавьте по несколько капель растворов H_2SO_4 и перманганата калия (KMnO_4).

Различие в ходе окисления обнаруживаются по изменению окраски растворов сразу же или при стоянии в течение нескольких минут. Те растворы, которые почти не меняют окраску, встряхните и осторожно нагревайте.

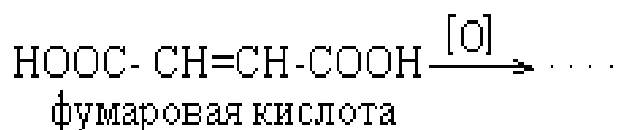
Какие продукты образуются при окислении кислот? Какие кислоты легко окисляются и почему? Допишите уравнения реакций.



муравьиная кислота

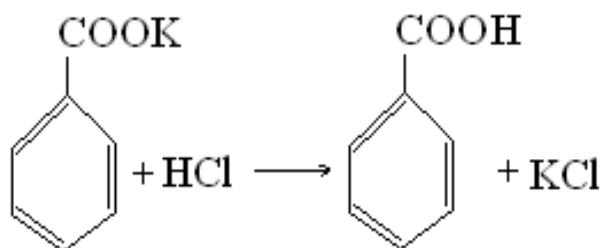
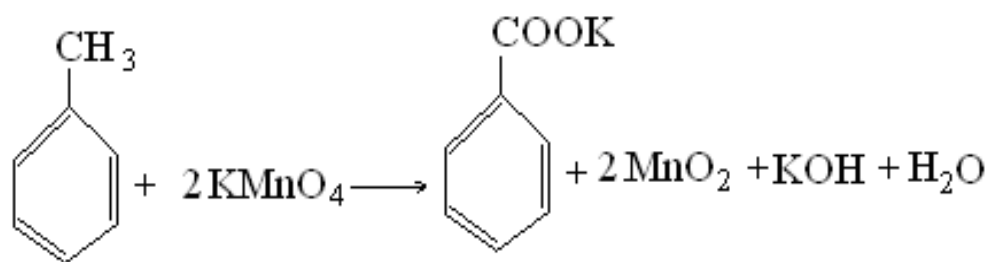


щавелевая кислота



7.3.5. Получение бензойной кислоты

Получение бензойной кислоты протекает по следующей реакции:



В круглодонной колбе (0,5 л), снабженной обратным холодильником (рис. 9), кипятите в течение 3 ч на песчаной бане 5 г толуола с 300 мл воды и 17 г мелко растертого перманганата калия (KMnO_4). Для равномерного кипения реакционной смеси в колбу бросите несколько кусочков керамики. После окончания реакции бесцветный раствор охладите, выпавшую двуокись марганца отфильтруйте и дважды промойте водой (по 10-15 мл).

Фильтрат упарьте до объема 100-150 мл и подкислите концентрированной соляной кислотой (HCl) до кислой реакции по конго. При этом осажается бензойная кислота. Ее отфильтруйте, промойте небольшим количеством холодной воды и высушите, а затем определите температуру плавления на приборе (рис. 6). Температура плавления $120 - 121^\circ \text{C}$.

7.4. Выводы

7.4.1. Объясните высокую химическую активность карбоновых кислот.

7.4.2. Назовите свойства сложных эфиров, их распространение в природе и практическое применение.

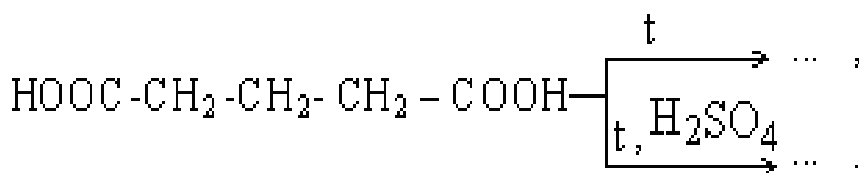
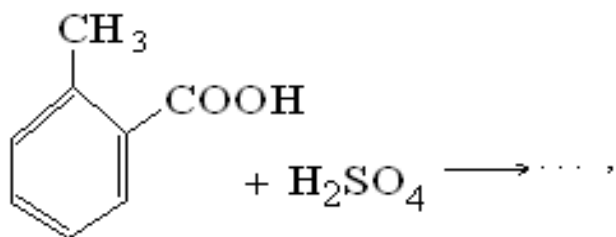
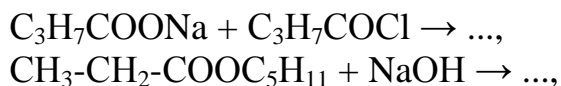
7.4.3. Отметьте отношение кислот различного строения к окислителям.

7.5. Контрольные упражнения

7.5.1. Приведите уравнения реакций образования уксусной и щавелевой кислот.

7.4.2. Как можно обнаружить присутствие непредельных карбоновых кислот в смеси с другими кислотами? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

7.4.3. Какие продукты могут быть получены в ходе следующих превращений:



Закончите уравнения химических реакций и назовите все исходные и образовавшиеся вещества.

7.4.4. Проследите процесс превращения карбоновых кислот в нитрилы и обратно. Напишите уравнения химических реакций, назовите все вещества и условия превращений.

Работа 8. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

8.1. Цель работы

8.1.1. Изучить строение поверхностно-активных веществ (ПАВ) и механизм их действия.

8.1.2. Освоить методы получения ПАВ и их свойства.

8.2. Подготовка к работе

8.2.1. Повторите разделы: «Спирты, карбоновые кислоты и непредельные углеводороды».

8.2.2. Теоретические сведения

Поверхностно-активными (ПАВ) называются органические вещества, снижающие поверхностное натяжение (σ) вследствие их ориентированной адсорбции на границе раздела фаз.

Поверхностно – активные вещества имеют дифильное строение, то есть в молекулах ПАВ содержатся одновременно гидрофобная и гидрофильная группы. *Гидрофобной группой*, как правило, является углеводородный радикал, содержащий 10 – 18 атомов углерода. В качестве *гидрофильных групп* выступают –COOH, -COONa, -SO₃Na, -OH, -NH₂. На границе раздела фаз молекулы ПАВ располагаются так, что гидрофильная часть молекулы направлена к воде и растворена в ней, а гидрофобная – выталкивается из воды.

Обычно молекулы ПАВ изображаются следующим образом:



В зависимости от соотношения гидрофильной и гидрофобной групп каждое ПАВ характеризуется определенным **гидрофильно-гидрофобным балансом (ГГБ)**.

Истинная растворимость ПАВ мала. Но при некоторой концентрации – **критической концентрации мицеллообразования (ККМ)** – в растворе появляются агрегаты молекул – *мицеллы*, которые образуют коллоидный раствор, и общая растворимость ПАВ резко увеличивается (рис. 11). ККМ является важнейшей характеристикой ПАВ. Величина ККМ связана с гидрофильно-гидрофобным балансом молекулы ПАВ.

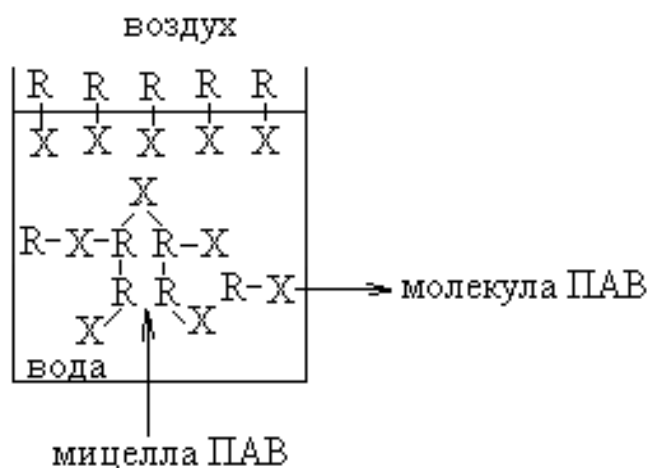
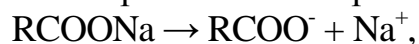


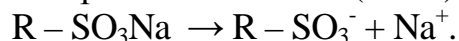
Рис. 11. Схема коагуляции молекул ПАВ в растворе

ПАВ в соответствии с особенностями их строения делятся на четыре основные группы: анионоактивные, катионоактивные, амфолитные и неионогенные.

Анионоактивные ПАВ (АПАВ) диссоциируют в воде, образуя отрицательно заряженные поверхностно-активные ионы, например:

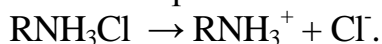


соли карбоновых кислот (мыла)



соли сульфокислот (сульфонаты)

Катионоактивные ПАВ (КПАВ), диссоциируя в воде, образуют положительно заряженные поверхностно-активные ионы, например:



Амфолитные ПАВ (АПАВ) содержат одновременно анионо- и катионоактивные группы. В кислой среде эти ПАВ ведут себя как катионы, а в щелочной – как анионы:



аминокислоты

Неионогенные ПАВ (НПАВ) – такие вещества, молекулы которых не способны к диссоциации.

Дифильные молекулы НПАВ состоят из длинной углеводородной цепочки с несколькими полярными, но неионогенными группами, обычно гидроксильными или эфирными, например: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$.

Суть действия ПАВ сводится к ориентированной адсорбции их молекул на границе раздела фаз, что приводит к изменению характера поверхности дисперсной фазы. На рис. 12 показана стабилизация поверхностно-активным веществом эмульсии типа «масло в воде» и «вода в масле».

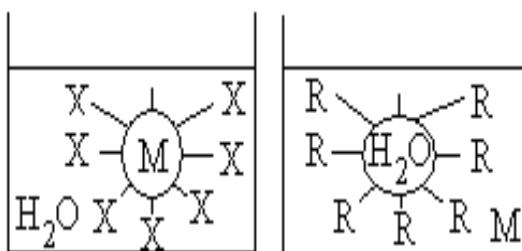


Рис. 12. Схема стабилизации эмульсии поверхностно-активным веществом:
М-масло, R – гидрофобная группа, X – гидрофильная группа

Поверхностно-активные вещества используются как моющие средства, стабилизаторы дисперсных систем, эмульгаторы, пенообразователи, смачиватели и пластификаторы.

Литература: [1 - гл. 10, § 1-7]; [3- гл. 6, § 6.3]; [4 - гл. X, § 105].

8.3 Рабочее задание

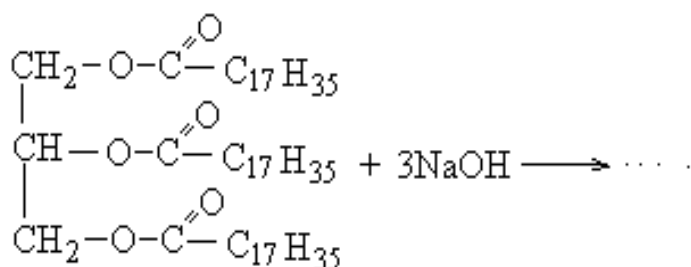
8.3.1. Омыление жиров щелочью (получение мыла)

В фарфоровую чашку поместите 3 г жира и 6-7- мл концентрированного раствора щелочи. Нагревайте смесь на песчаной бане 20 - 30 минут до кипения, часто помешивая палочкой. Время от времени подливайте в смесь дистиллированную воду взамен выкипающей, сохраняя первоначальный объём.

Через 20 минут после начала нагревания проверьте полноту омыления, для чего отлейте несколько капель смеси в пробирку, добавьте 5 мл дистиллированной воды и нагрейте раствор на спиртовке. Если проба растворяется в воде нацело, не выделяя капель жира, омыление можно считать законченным. В противном случае смесь жира и щелочи продолжайте нагревать ещё несколько минут, после чего снова проверьте полноту омыления.

Когда полное омыление будет достигнуто, добавьте в чашку при перемешивании палочкой 10-15 мл насыщенного раствора поваренной соли (NaCl), после чего дайте отстояться и остыть. На поверхности водного раствора всплывает слой мыла, затвердевающий при охлаждении. Выньте его и используйте для следующих опытов.

Допишите уравнение реакции получения мыла. Определите характер групп молекулы мыла и класс мыла как поверхностно-активного вещества.



8.3.2. Растворимость и обменные реакции мыла

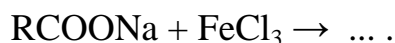
а) В водном растворе мыла часть молекул присутствует в свободном состоянии (истинный раствор), часть молекул агрегирует, т.е. сцепляется своими гидрофобными концами, образуя более или менее крупные агрегаты - мицеллы (коллоидный раствор). Разбавленные коллоидные растворы - золи, концентрированные, в которых мицеллы контактируют друг с другом и образуют связнодисперсную систему - гели.

В две пробирки поместите ~ 0,2 г одного и того же мыла и добавьте в одну пробирку 1 мл, а в другую - 8 мл дистиллированной воды. Нагрейте обе пробирки при постоянном встряхивании до растворения кусочка мыла, затем охладите их в стакане с холодной водой.

Обратите внимание на состояние растворов в обеих пробирках. Что происходит с их содержимым при сильном встряхивании?

б) Полученный разбавленный раствор мыла разделите на три пробирки и добавьте в первую - раствор CaSO_4 , во вторую - MgCl_2 , в третью - FeCl_3 . Встряхните содержимое пробирок, отметьте изменение в них и сравните с поведением мыла в дистиллированной воде.

Объясните происходящие процессы с помощью уравнений химических реакций. Какое значение имеют эти процессы на практике?



8.3.3. Эмульгирующие и моющие свойства мыла

а) В две пробирки поместите по несколько капель бензола и добавьте в одну из них 1 мл воды, а в другую 1 мл раствора мыла (из предыдущего опыта). Сильно встряхните обе пробирки до получения эмульсии и поставьте в штатив. Через несколько минут отметьте состояние систем в пробирках и объясните наблюдаемое.

б) В пробирке сильно встряхните 10 мл воды с небольшим количеством тонкой сажи. Полученную взвесь сажи отфильтруйте через бумажный фильтр. Когда вода стечет, выньте фильтр из воронки, разверните его и сложите наоборот, затем вложите фильтр в воронку. Пропустите через этот фильтр в пустую пробирку сначала несколько миллилитров чистой воды, а затем, дав воде стечь и сменив пробирку, несколько миллилитров мыльного раствора. Обратите внимание на профильтрованные растворы в обеих пробирках. Объясните роль мыла в этом случае.

8.3.4. Определение пенообразующей способности ПАВ и устойчивости пен

Пены представляют собой высококонцентрированные дисперсии газа в жидкости. Пены образуются при диспергировании газа (воздуха) в жидкости в присутствии стабилизатора. Роль стабилизатора выполняют ПАВ, которые в рассматриваемом случае называются пенообразователями.

Одной из причин разрушения пены может быть истечение воды из пузырьков пены. Пена может разрушаться также за счет диффузии газа через прослойки, приводящей к росту крупных пузырьков за счет мелких.

Основные характеристики пены: кратность, устойчивость и дисперсность.

Кратность пены характеризует её пенообразующую способность и определяется отношением объема пены к объёму раствора, пошедшего на

образование пены. Так, в пожаротушении используются пены с кратностью не менее 70, а в технологии бетонов – 5.

Устойчивость пены можно определить по времени существования определенного объема пены, например половины её объема («время жизни» пены).

Дисперсность пены определяется размером газовых пузырьков.

В цилиндр емкостью 100 мл налейте 20 мл раствора ПАВ закройте притертой пробкой и встряхните в течение 30 с (одно встряхивание в секунду). После прекращения встряхивания заметьте время и одновременно измерьте объем образовавшейся пены (V_0).

Для изучения кинетики разрушения пены отмечайте изменение объема пены (V_1, V_2, V_3 и т.д.) через 1 – 2 минуты до исчезновения столба пены или до разрушения половины объема пены. Данные занесите в рабочую тетрадь. Постройте график кинетики разрушения пены (объем пены – время).

Рассчитайте кратность пены ($V_0/V_{\text{раствора}}$) и её устойчивость («время жизни» пены) $U = H_{10}/H_0$, где H_0 – исходная высота столба пены, H_{10} – высота столба пены через 10 минут.

Данные занесите в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика пены

Наименование ПАВ	Объем пены V_0 , см^3	Кратность ($V_0/V_{\text{раствора}}$)	Устойчивость («время жизни» пены, ч)

Сравните пенообразующую способность разных ПАВ и устойчивость образуемых ими пен.

8.4. Выводы

8.4.1. Отметьте, каким строением должны обладать молекулы вещества, чтобы проявлять свойства ПАВ.

8.4.2. Назовите основные направления использования ПАВ.

8.5. Контрольные упражнения

8.5.1. Напишите уравнения реакций сульфирования насыщенных углеводородов, высших жирных спиртов и определите класс полученных таким способом поверхностно-активных веществ.

8.5.2. Графически изобразите адсорбцию ПАВ на границе раздела фаз вода-воздух и объясните влияние ПАВ на повышение морозостойкости бетонов.

8.5.3. Объясните суть пластифицирующего действия ПАВ на цементном растворе.

8.5.4. В каких средах работают катионо-, анионоактивные ПАВ и в чем преимущества неионногенных ПАВ.

Работа 9. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

9.1. Цель работы

9.1.1. Изучить строение и свойства важнейших азотсодержащих органических соединений: нитросоединений и аминов.

9.1.2. Познакомиться с важнейшими представителями азотсодержащих органических соединений и их использованием.

9.2. Подготовка к работе

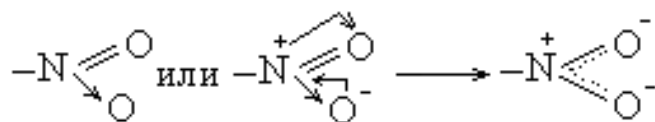
9.2.1. Повторите свойства насыщенных, ненасыщенных и ароматических углеводородов.

9.2.3. Теоретические сведения

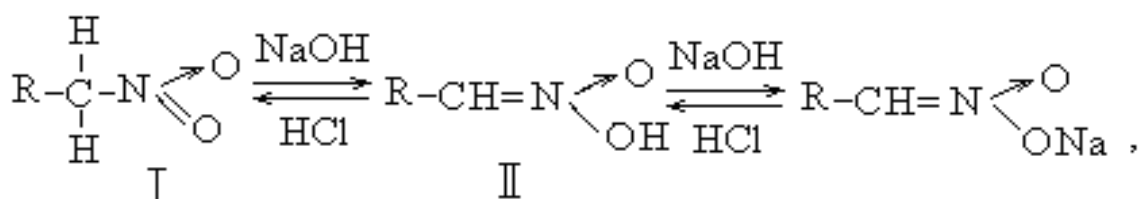
Из органических соединений, содержащих азот, наиболее важными являются нитросоединения, амины, аминокислоты, белки и их производные.

Нитросоединениями называют органические вещества, в молекуле которых содержится нитрогруппа - NO₂, соединенная с атомом углерода. Они имеют общую формулу **R-NO₂**

Строение нитрогруппы можно представить структурами, где один кислород связан с азотом двойной связью, а второй – донорно-акцепторной.

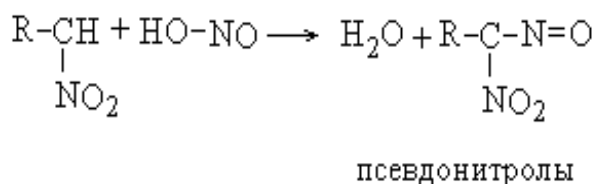
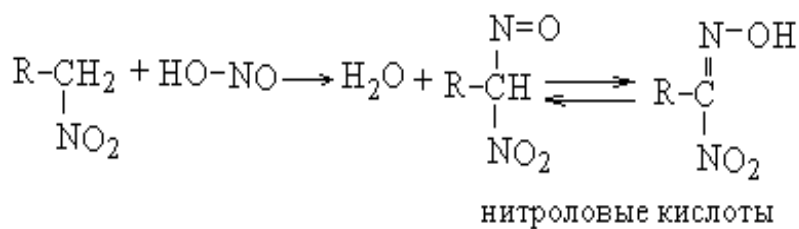


Водородные атомы углерода, связанного непосредственно с нитрогруппой, под влиянием последней активируются и соединение (I) в щелочной среде перегруппировывается в кислую аци-нитро форму (II):



поэтому нитросоединения относятся к псевдокислотам.

За счет подвижных водородных атомов первичные и вторичные нитросоединения реагируют с азотистой кислотой, третичные не реагируют:

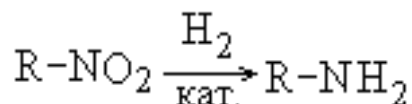


Третичные нитросоединения не реагируют с азотистой кислотой, так как у атома углерода связанного с группой $-\text{NO}_2$, нет водорода.

Эти реакции служат качественной пробой на нитросоединения: щелочные соли нитроловых кислот имеют красный цвет, псевдонитролы в растворах и расплавах окрашены в сине-зеленый цвет.

Подвижные атомы водорода обуславливают также реакции галогенирования, конденсации с альдегидами.

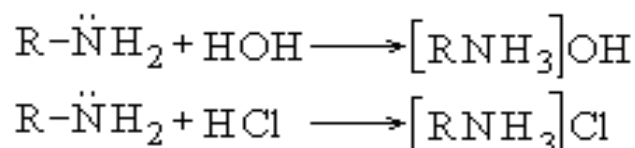
При восстановлении нитросоединений образуются первичные амины:



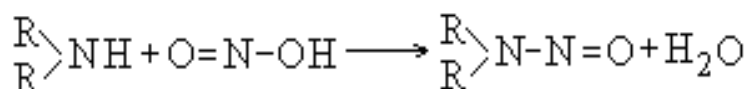
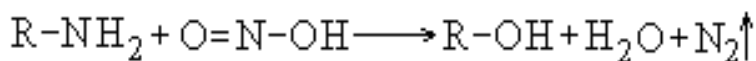
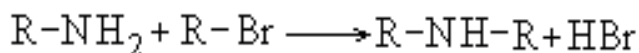
Амины – продукты замещения атомов водорода в углеводородах на аминогруппу. Амины можно рассматривать как производные аммиака, в молекуле которого атомы водорода замещены на углеводородные радикалы
 $\text{R}-\text{NH}_2$ –первичный амин, $\text{R}-\text{NH}-\text{R}$ вторичный амин,
 $\text{R}-\underset{\text{R}}{\overset{\text{R}}{\text{N}}}-\text{R}$ третичный амин

Свойства аминов определяются аминогруппой:

1. Водные растворы аминов имеют щелочную реакцию, так как азот имеет неподеленную электронную пару, присоединяет протон и образует с кислотами соли:

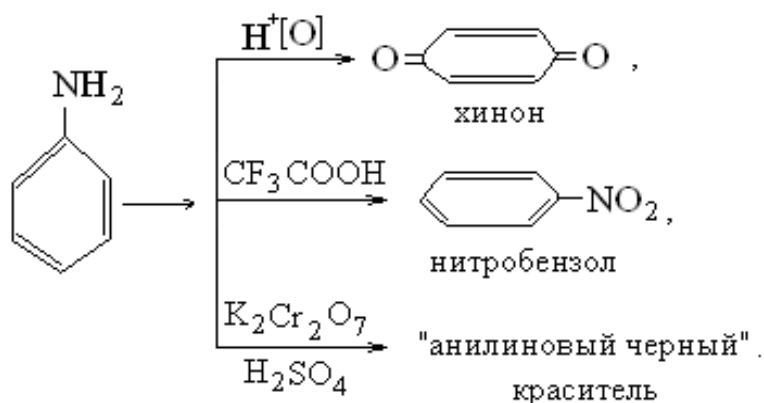


2. Водороды в аминогруппе очень подвижны и поэтому для аминов характерны реакции алкилирования, ацилирования, диазотирования (с азотистой кислотой):



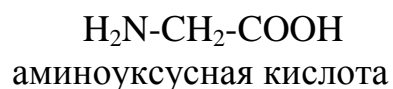
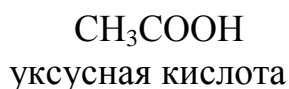
Свойства нитросоединений и аминов ароматического ряда отличаются от алифатических производных благодаря сопряжению групп NO_2 и NH_2 с ароматическим кольцом: NO_2 – заместитель II рода затрудняет реакции электрофильного замещения кольца, которые протекают в *мета*-положение; NH_2 - заместитель I рода облегчает реакции электрофильного замещения и направляет заместители в *орто*- и *пара*-положения, но основные свойства аминогруппы, связанной с бензольным кольцом, ослабевают.

Ароматические амины окисляются гораздо легче алифатических, благодаря чему при хранении приобретают темную окраску.

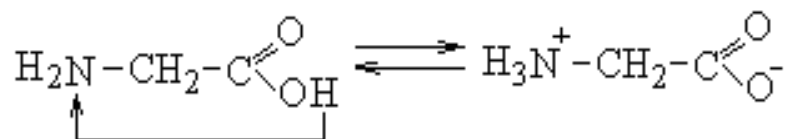


Аминокислотами называются органические соединения, а молекулах которых содержатся одновременно аминогруппа - NH_2 и карбоксильная группа - $COOH$.

Их можно рассматривать как производные карбоновых кислот, получающиеся замещением одного или нескольких атомов водорода в углеводородном радикале аминогруппами. Например:



По химическим свойствам аминокислоты - своеобразные органические амфотерные соединения. Амфотерные свойства объясняются взаимным влиянием амино- и карбоксильной групп в молекулах аминокислот:



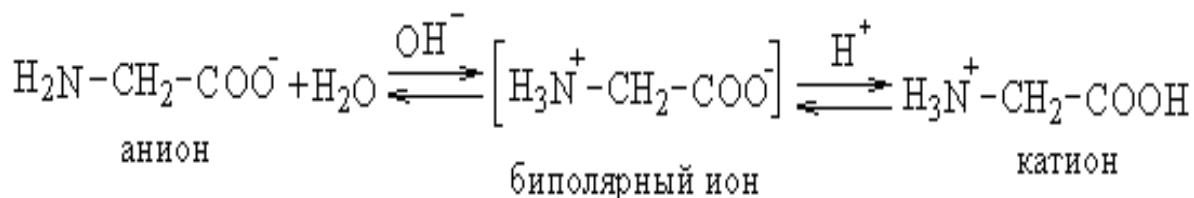
Это можно объяснить так. Карбоксильная группа аминокислоты отщепляет ион водорода, который затем присоединяется к аминогруппе той же молекулы по месту неподеленной электронной пары азота.

В результате действие функциональных групп нейтрализуется, образуется так называемая *внутренняя соль*, в растворе нет избытка ионов водорода или гидроксидов, а поэтому аминокислоты не действуют на индикатор. В водных растворах α -аминокислоты существуют в виде внутренней соли или биполярного иона:

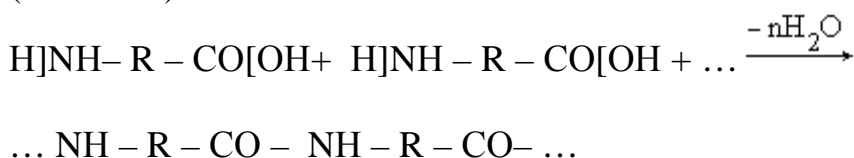


А поскольку раствор содержит ионы, он проводит электрический ток.

При повышении концентрации ионов OH^- аминокислоты реагируют в форме аниона (как кислота), а при повышении концентрации ионов H^+ - в форме катиона (как основание), то есть:



Белки – это природные высокомолекулярные органические вещества, макромолекулы которых построены из огромного количества остатков α – **аминокислот**, соединенных между собой пептидными (амидными) связями (NH – CO).



При гидролизе белки распадаются на более простые соединения, в конечном счете на α – аминокислоты. Такой процесс протекает ступенчато: белки → пептоны → полипептиды → дипептиды → α – аминокислоты

Литература: [1 – гл. VI, § 13]; [3 – гл. XV, § 176].

9.3. Рабочее задание

9.3.1. Получение динитротолуола

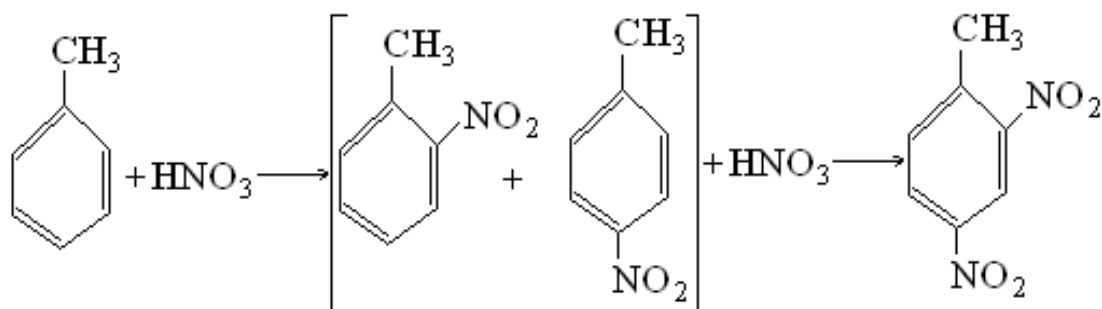
9.3.1.1. Для введения в бензольное ядро толуола одной нитрогруппы приготовьте нитрующую смесь из 1,5 мл концентрированной азотной (HNO_3) кислоты и 2 мл концентрированной серной кислоты (H_2SO_4) и введите в нее по каплям 1 мл толуола при хорошем охлаждении и встряхивании реакционной смеси. Через 3-5 мин реакционную смесь вылейте в стаканчик с 20-30 мл воды, встряхните ее и дайте отстояться. Маслянистый продукт нитрования толуола, выделяющийся после выливания реакционной смеси в воду, является смесью изомерных нитротолуолов.

9.3.1.2. Для введения второй нитрогруппы снова приготовьте нитрующую смесь из тех же объемов серной и азотной кислот и добавьте к ней полученную в опыте 9.3.1.1. смесь нитротолуолов и нагревайте 15 мин на кипящей водяной бане при частом сильном встряхивании для эмульгирования верхнего слоя. Затем охладите реакционную смесь и вылейте ее в четырехкратный объем холодной воды. Динитротолуол выделяется в виде тяжелого масла, которое быстро закристаллизовывается. В водном слое также вскоре появляется много красивых кристаллов динитротолуола, окрашенных примесями в желтый цвет.

Кристаллы отфильтруйте через маленький кружок фильтровальной бумаги в стеклянной воронке, промойте на фильтре водой и отожмите досуха в фильтровальной бумаге.

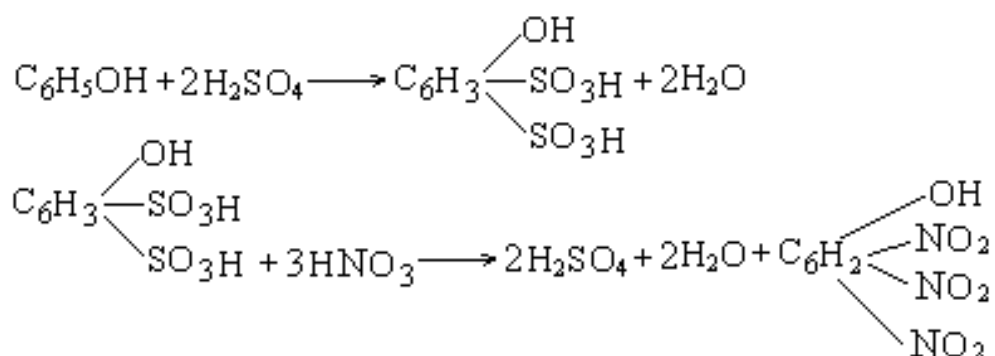
Гомологи бензола обычно нитруются легче, чем бензол. Из толуола при его нитровании получается смесь *o*-нитротолуола (Т пл. 222°C) и *p*-нитротолуола (Т пл. 54°C); *meta*-изомера в этих условиях образуется очень мало.

При дальнейшем нитровании в жестких условиях оба нитротолуола переходят преимущественно в один и тот же 2,4-динитротолуол:



Этот изомер динитротолуола, выделяющийся в опыте 9.3.1.2. из воднокислотного раствора, имеет Т пл. 70°C .

9.3.2. Получение 2, 4, 6-тринитрофенола (пикриновая кислота)



В фарфоровой чашке смешайте 12,5 г фенола с 34 мл концентрированной серной кислоты (H_2SO_4) и нагревайте смесь на водяной бане до тех пор, пока не получится прозрачный раствор фенолсульфо кислоты. Образование фенолсульфо кислоты заканчивается обычно за 30-40 мин.

Раствор фенолсульфо кислоты вылейте постепенно при размешивании в литровую колбу с 50 мл холодной воды, охладите колбу водой, затем, продолжая хорошо перемешивать, прибавьте постепенно из капельной воронки 25 мл концентрированной азотной кислоты (HNO_3), причем реакционная смесь окрашивается в темно-красный цвет, а температура ее поднимается и выделяются красные пары оксида азота IV (NO_2). **(Не вдыхать! Работу проводят под тягой!)** Потом поместите колбу на водяную баню и, прибавьте остальные 10 мл азотной кислоты (HNO_3), нагревайте реакционную смесь в течение 1,5 часа.

После охлаждения выделяется пикриновая кислота в виде желтой кристаллической массы. Прибавив к ней воды и размешав, отфильтруйте кристаллы на воронке Бюхнера и промойте несколько раз холодной водой, чтобы освободиться от маточного раствора.

Чистая пикриновая кислота образует почти бесцветные призматические кристаллы, горькие на вкус и плавящиеся при температуре $122,5^\circ\text{C}$ (**сильный яд!**).

Пикриновая кислота – взрывчатое вещество! С особенной легкостью сильно взрывают пикраты металлов. С ароматическими углеводородами, аминами, азотсодержащими гетероциклическими соединениями они образует пикраты с характерными температурами плавления, что используется при идентификации химических соединений.

9.3.3. Получение анилина

В маленькую круглодонную колбочку ~50 мл поместите 10 г железных опилок, 4 мл воды и около 0,3 мл концентрированной соляной кислоты.

Колбу закройте пробкой с изогнутой отводной трубкой, которую направьте вверх. Нагрейте смесь на пламени горелки до кипения и кипятите 1-2 мин. При этом наблюдается выделение водорода. Затем добавьте 1 мл нитробензола, снова закройте колбочку пробкой с трубкой и встряхивайте смесь, сначала осторожно, потом сильно. Нагрейте смесь снова до кипения и поддерживайте его 1-2 мин, после чего поместите колбочку на 10-15 мин в кипящую водяную баню, продолжая часто и сильно встряхивать смесь. После введения нитробензола выделение пузырьков водорода почти прекращается наблюдается превращение части железа в красно-коричневый оксид железа (II, III).

После нагревания смеси, когда запах нитробензола совершенно исчезнет, выньте колбочку из бани, вытрите ее снаружи насухо и к горячей реакционной смеси добавьте при встряхивании 8-10 капель разбавленного раствора щелочи (до резко щелочной реакции) и 2 мл воды.

Укрепите колбочку наклонно в лапке штатива, снова присоедините отводную трубку и опустите ее конец в пробирку-приемник, охлаждаемую холодной водой (рис. 13).

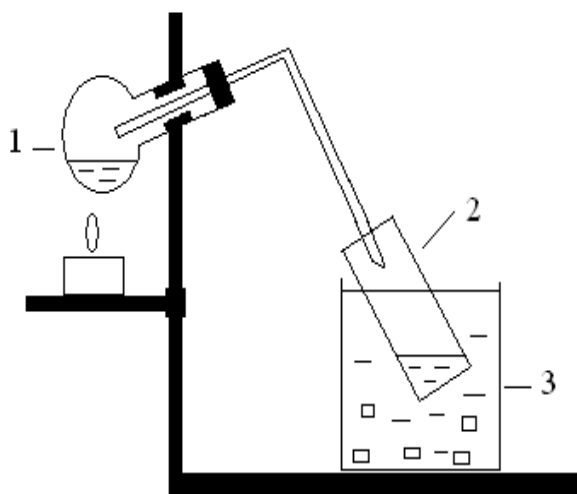
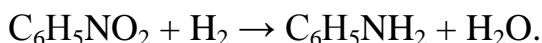
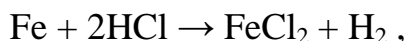


Рис. 13. Схема прибора для получения анилина: 1- реакционная смесь; 2 – приемник; 3 – стакан со льдом

Начинайте отгонку, осторожно нагревая пламенем горелки сначала верхние слои реакционной смеси. В приемник быстро переходит 2-3 мл мутной смеси анилина и воды, после чего прекратите отгонку и разберите прибор. Напишите реакцию восстановления нитробензола.



9.3.4. Образование и разложение соли анилина

Взболтайте 6-8 капель анилина с 2-3 мл воды и полученную эмульсию разделите на две части.

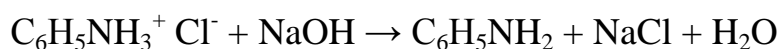
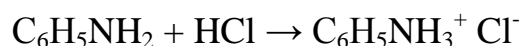
К одной части эмульсии добавьте по каплям, при встряхивании, концентрированную соляную кислоту до получения однородного раствора, после чего к нему прилейте 2 капли раствора фенолфталеина, а затем по каплям разбавленный раствор щелочи. Помутнение жидкости вследствие выделения капель анилина наблюдается задолго до появления щелочной реакции по фенолфталеину.

К другой части исходной водной эмульсии анилина добавьте по каплям разбавленную серную кислоту и наблюдайте образование кристаллического осадка.

Анилин образует с минеральными кислотами устойчивые кристаллические соли, гидрохлорид анилина $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3]\text{Cl}$ способен даже перегоняться без разложения. Большинство солей анилина хорошо растворимо в воде, хуже растворим сульфат $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3]_2\text{SO}_4$.

Анилин, как все амины, является основанием, однако влияние непосредственно связанного с аминогруппой ароматического ядра проявляется в резком ослаблении основных свойств ароматических аминов по сравнению со свойствами аминов жирного ряда. Анилин гораздо более слабое основание, чем, например, аммиак константа ионизации анилина равна лишь $4 \cdot 10^{-10}$. Поэтому соли анилина в водном растворе сильно гидролизуются, и эти растворы имеют резко кислую реакцию.

Это влияние заметно лишь при непосредственной связи бензольного ядра с амино-группой. Так, бензиламин $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ по своим свойствам уже ближе к алифатическим аминам. Напишите уравнения реакций образования и гидролиза солей.

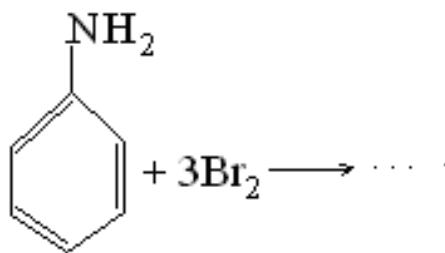


9.3.5. Бромирование анилина

К 5-6 мл воды добавьте 2-3 капли анилина и встряхните до полного растворения анилина. Полученный сильно разбавленный раствор анилина – анилиновую воду – применяют для данного опыта, а также для опыта 9.3.6.

К 1 мл раствора анилина добавьте по каплям бромную воду. Наблюдайте обесцвечивание брома и выделение белой мути.

Введение амино-группы в ароматическое ядро резко повышает подвижность атомов водорода в орто- и пара- положениях бензольного ядра. Поэтому анилин очень легко бромруется даже в разбавленном водном растворе с образованием малорастворимого в воде 2,4,6-триброманилина:

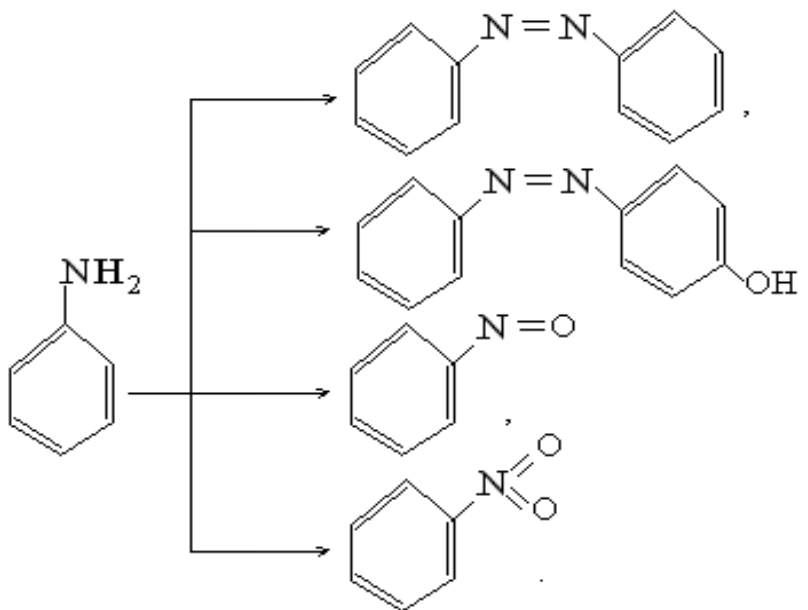


9.3.6. Окисление анилина

9.3.6.1. К 1 мл анилиновой воды добавьте 2-3 капли раствора бихромата калия и 0,5 мл разбавленной серной кислоты. Жидкость окрашивается в интенсивный темно-зеленый цвет, переходящий в синий, а затем в черный.

Окисление анилина протекает очень легко и в зависимости от условий и характера окислителя образуются различные вещества: азобензол, азоксибензол, нитрозобензол, нитробензол, бензохинон и другие.

Напишите уравнения химических реакций.



Цветные реакции окисления анилина очень чувствительны (в особенности реакция с гипохлоритом) и специфичны, они хорошо удаются и при разбавлении исходного водного раствора анилина в несколько раз.

9.3.6.2. В две пробирки внесите по 1 мл анилиновой воды, добавьте в одну из них несколько капель раствора хлорноватистокой соли, а в другую - несколько капель раствора бромноватистокой соли. Жидкость в первой пробирке приобретает красную окраску, очень быстро переходящую в интенсивную темно-фиолетовую. Во второй пробирке появляется ярко-красная окраска, а затем осадок.

9.3.7. Отношение белков к кислотам и щелочам

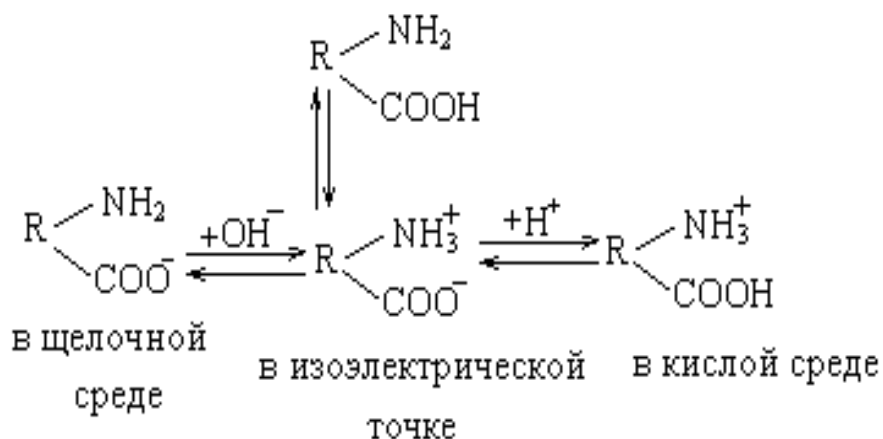
К 2-3 мл раствора белка добавьте по каплям при встряхивании концентрированную уксусную кислоту, при этом наблюдается выпадение белка в осадок (кроме желатина) в виде мути и хлопьев. При дальнейшем добавлении кислоты осадок белка снова растворяется.

Полученный кислый раствор разделите на две части. Одну часть нагрейте до кипения и добавьте к ней 1-2 капли раствора сульфата аммония. Белок свертывается.

К другой части кислого раствора белка осторожно добавьте по каплям при постоянном встряхивании разбавленный раствор щелочи. При постепенной нейтрализации кислоты образуется осадок белка, снова растворяющийся в избытке щелочи.

Происходящие процессы можно объяснить тем, что белки гидролизуются, образуя **амфотерные электролиты**, основные свойства которых обусловлены наличием аминогруппы, а кислотные свойства присутствием карбоксильных групп.

При подкислении раствора белка степень кислотной диссоциации белка снижается, а степень основной диссоциации повышается, при этом частицы белка заряжаются положительно. Наоборот, при избытке щелочи усиливается диссоциация кислотной группы, а основной снижается. При некотором значении рН раствора эти два процесса уравниваются, и частицы белка не несут на себе заряд. Это так называемая **изоэлектрическая точка**, при которой коллоидные частицы белка наименее устойчивы и легко коагулируют, т.е. свертываются.



Буферные свойства раствора белка, связанные с его амфотерностью особенно наглядно обнаруживаются в следующих опытах:

а) к 3 мл дисстилизованной воды добавьте 1 каплю соляной кислоты. При добавлении к этому раствору несколько капель индикатора конго наблюдается появление ярко-синего окрашивания. Этот синий раствор медленно прилейте к раствору белка и отметьте изменение окраски. В данном случае белок ведет себя как основание.

б) к 3 мл дисстилизованной воды добавьте каплю раствора щелочи. Полученный раствор при добавлении к нему капли раствора фенолфталеина окрашивается в розовый цвет. Прилейте щелочной раствор к раствору белка, отметьте изменение окраски и в этом случае, где белок ведет себя уже как кислота.

9.3.8. Биуретовая реакции белков

К 1-2 мл раствора белка добавьте равный объем концентрированного раствора щелочи и затем каплю (не больше) раствора сульфата меди. Жидкость окрашивается в ярко-фиолетовый цвет.

Биуретовая реакции обнаруживает в молекуле белка пептидные группы $-CO-NH-$. Продукты распада белка – полипептиды также дают биуретовую реакцию, причем цвет образующихся медных комплексов определяется числом аминокислот, связанных пептидной связью. Дипептиды дают синюю окраску, трипептиды – фиолетовую, а тетрапептиды и более сложные пептиды – красную.

9.3.9. Ксантопротеиновая реакции белков

К 1 мл раствора белка добавьте 1-2 капли концентрированной азотной кислоты. Появляется белый осадок или раствор мутнеет. Затем нагрейте смесь на горелке до кипения и кипятите ее 1-2 мин. При этом раствор и осадок окрашиваются в ярко-желтый цвет.

Охладив смесь, осторожно по каплям добавьте к кислой жидкости избыток (1-2 мл) раствора щелочи. Выпадает осадок, образующий с избытком щелочи ярко-оранжевый раствор.

Ксантопротеиновая реакция обнаруживает наличие в белке ароматических ядер. Желтое окрашивание появляется в результате нитрования этих ядер азотной кислотой и образования полинитросоединений. Переход в щелочной среде желтой окраски в оранжевую обусловлен образованием более интенсивно окрашенных анионов.

9.4. Выводы

9.4.1. Отметьте основные реакции нитросоединений и аминов. Укажите основные направления их использования.

9.4.2. Отметьте, что происходит с белками при нагревании их в воде, особенно в присутствии кислот и щелочей.

9.4.3. Укажите, какие реакции или реактивы показывают наличие в молекулах белков определенных функциональных групп.

9.5. Контрольные упражнения

9.5.1. Напишите уравнения реакций нитрования пропана, циклогексана, *n*-бромтолуола и назовите полученные продукты.

9.5.2. В реакции этиламина с соляной кислотой образуется ...

- 1) солянокислый гидроксилламин;
- 2) хлорид гидразина;
- 3) хлорид аммония;
- 4) хлорид этиламмония.

Напишите соответствующее уравнение реакций.

9.5.3. Вещество, при взаимодействии которого с бромной водой образуется белый осадок, имеет формулу ...

- 1) $C_2H_5NH_2$;
- 2) $C_2H_5NO_2$;
- 3) $C_6H_5NO_2$;
- 4) $C_6H_5NH_2$.

Напишите уравнение реакции получения этого соединения.

9.5.4. Напишите уравнение реакции образования полимеров из аминокислот. Укажите значение этой реакции.

9.5.5. Как можно отличить метиламин диэтиламин и триэтиламин между собой?

Работа 10. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

10.1. Цель работы

10.1.1. Изучить основные методы получения полимеров – реакции полимеризации, поликонденсации и способы их проведения.

10.1.2. Освоить типичные реакции высокомолекулярных соединений и возможные пути их практического использования.

10.2. Подготовка к работе

10.2.1. Повторить химические свойства непредельных углеводородов, спиртов, фенолов, альдегидов, кетонов, кислот и их производных.

10.2.2. Познакомиться с общими представлениями о высокомолекулярных соединениях: их строением, классификацией.

10.2.3. Теоретические сведения

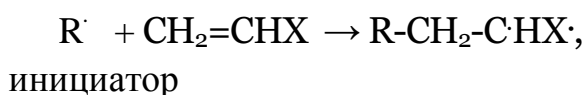
Полимерами называются соединения с очень большой молекулярной массой, макромолекулы которых состоят из одинаковых, многократно повторяющихся групп атомов – элементарных звеньев. Последние являются остатками молекул низкомолекулярных веществ - мономеров. Формулу полимера можно в общем виде выразить как $(-M-)_n$, где М – элементарное звено, n – степень полимеризации, т.е. число звеньев в макромолекуле.

Высокомолекулярные соединения получают методами полимеризации и поликонденсации.

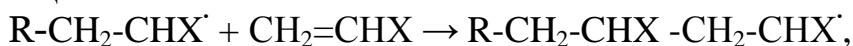
Полимеризация – процесс соединения одинаковых или разных молекул мономеров в молекулы полимеров за счет разрыва кратных связей. Реакция полимеризации не сопровождается выделением побочных продуктов, и макромолекулы имеют тот же элементарный состав, что и мономер. Полимеризация протекает по цепному механизму. В зависимости от природы активного центра, начинающего и ведущего цепь, различают радикальную и ионную (A^+ - катионная, B^- - анионная) полимеризацию.

В зависимости от способа образования свободного радикала, начинающего реакцию цепь, различают несколько видов радикальной полимеризации: термическую, фотохимическую, радиационную, инициированную.

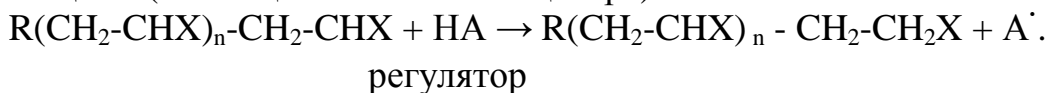
Процесс полимеризации происходит в три стадии:
арождение цепи (образование активного центра)



рост цепи



обрыв цепи (поглощение активного центра)



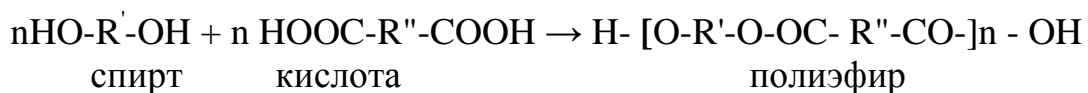
Если полимер образуется совместной полимеризацией двух или нескольких различных по природе мономеров, процесс называется сополимеризацией.

Поликонденсация – процесс образования полимеров за счет взаимодействия функциональных групп (-ОН, -СООН, -NH₂, -Hal и др.) мономеров, сопровождающийся выделением побочных продуктов: H₂O, HCl, NH₃ и др. В этом случае элементные составы полимеров и исходных мономеров не совпадают.

Мономеры, вступающие в реакцию поликонденсации, должны иметь не менее двух реакционноспособных функциональных групп. В случае бифункциональных мономеров при поликонденсации образуются **линейные** полимеры, если функциональность равна трем и более, то образуются **разветвленные** или **пространственные** полимеры.

К поликонденсационным полимерам относятся полиэферы, полиамиды, которые содержат в полимерной цепи кроме атомов углерода кислород, азот, и образуют группу гетероцепных полимеров.

Например,



К особенностям высокомолекулярных соединений следует отнести: отсутствие определенной температуры плавления (они плавятся в широком интервале температур); для некоторых – разложение ниже температуры плавления; наличие только двух агрегатных состояний (твердого и жидкого); плохую растворимость в воде или полное её отсутствие; высокую прочность и сравнительно химическую инертность.

Литература: [1 - гл. XII, § 1-4; гл. XIII, § 3 -8]; [3 - гл. XV, § 177]; [5].

10.3. Рабочее задание

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ

10.3.1. Полимеризация стирола (или метилметакрилата)

а) в эмульсии. Эмульсионная полимеризация - способ проведения радикальной полимеризации в эмульсии мономера. Преимущества этого метода заключаются в легкой регулируемости процесса, в возможности достижения высокой скорости реакции и высоких молекулярных масс полимеров.

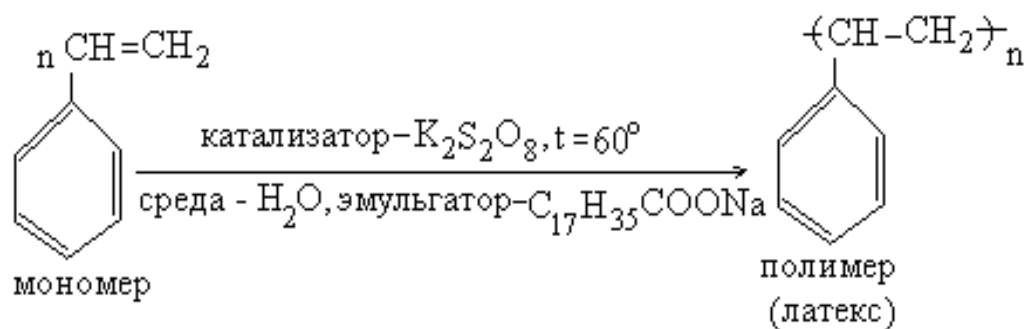
Основными компонентами в эмульсионной полимеризации являются мономер, дисперсионная среда (вода), эмульгатор (ПАВ) и водорастворимый инициатор (радикальный катализатор).

В результате реакции образуется коллоидный раствор полимера в воде, который называется латекс.

В коническую колбу на 100 мл внесите 20 мл дистиллированной воды и 0,5 мл стеарата натрия, нагрейте до 60°C и интенсивным перемешиванием добейтесь полного растворения соли, образования устойчивой пены. Добавьте к мыльному раствору 3 мл стирола и при постоянном перемешивании внесите в колбу по каплям заранее приготовленный раствор инициатора (5мл дистиллированной воды и 0,1 г персульфата аммония - $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$).

Всю массу в колбе 30 минут осторожно нагревайте и интенсивно перемешивайте до образования густого, однородного на вид, белого продукта (латекса).

После охлаждения массы влейте в нее раствор алюмокалиевых квасцов, наблюдайте разрушение латекса и выделение полимера. Напишите уравнение реакции образования полистирола:

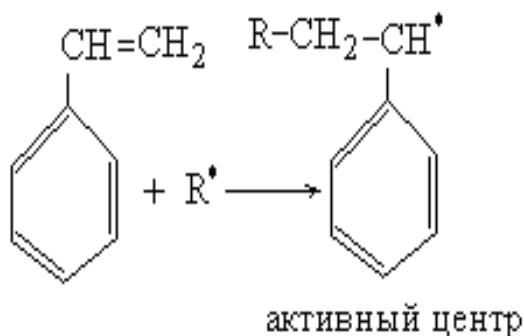
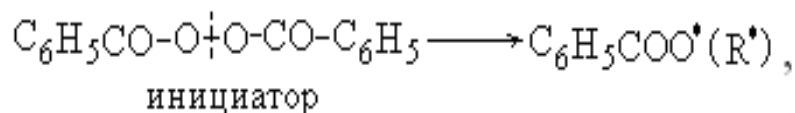


б) в блоке. Полимеризация в блоке или в массе - простейший способ полимеризации чистого мономера. В данном методе трудно поддерживать температуру и контролировать реакцию, поэтому он не находит широкого применения. Примером блочной полимеризации является промышленное получение блоков полиметилметакрилата - органического стекла.

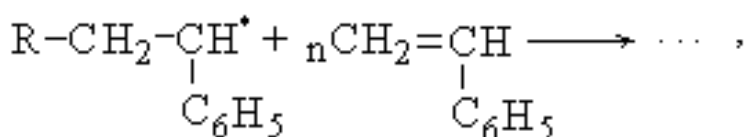
В широкую пробирку с обратным воздушным холодильником внесите 3 мл стирола, несколько кристалликов перекиси бензоила и нагревайте в течение часа над плиткой. По окончании процесса образовавшийся полимер представляет собой густую, малоподвижную прозрачную массу, которая при охлаждении затвердевает.

Напишите уравнение реакции получения полистирола. Выделите три стадии процесса, учитывая его гомолитический механизм.

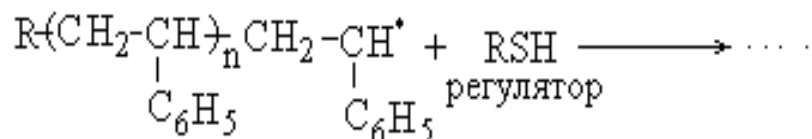
Зарождение цепи:



Рост цепи:



Обрыв цепи:



Укажите основные направления использования полимерного латекса и блока.

10.3.2. Получение фенолформальдегидного полимера (резола)

Соберите установку представленную на рис. 14. В круглодонную колбу с обратным холодильником внесите 3 г фенола, 5 мл формалина и 2 мл концентрированного раствора аммиака.

Содержимое колбы нагревайте на колбонагревателе периодически помешивая и приливая по 0,5 мл раствора аммиака, в течение часа. В процессе поликонденсации реакционная смесь мутнеет и разделяется на два слоя: верхний - водный и нижний - густой, светло-желтый продукт поликонденсации (резол).

Содержимое колбы вылейте в фарфоровую чашку, водный слой слейте, а нижний промойте несколько раз водой. Затем оставшийся в чашке продукт нагрейте на плитке до затвердевания, при этом резол переходит в резит.

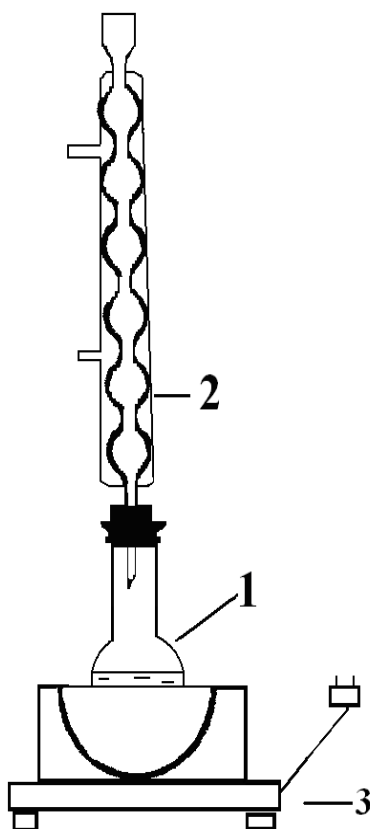
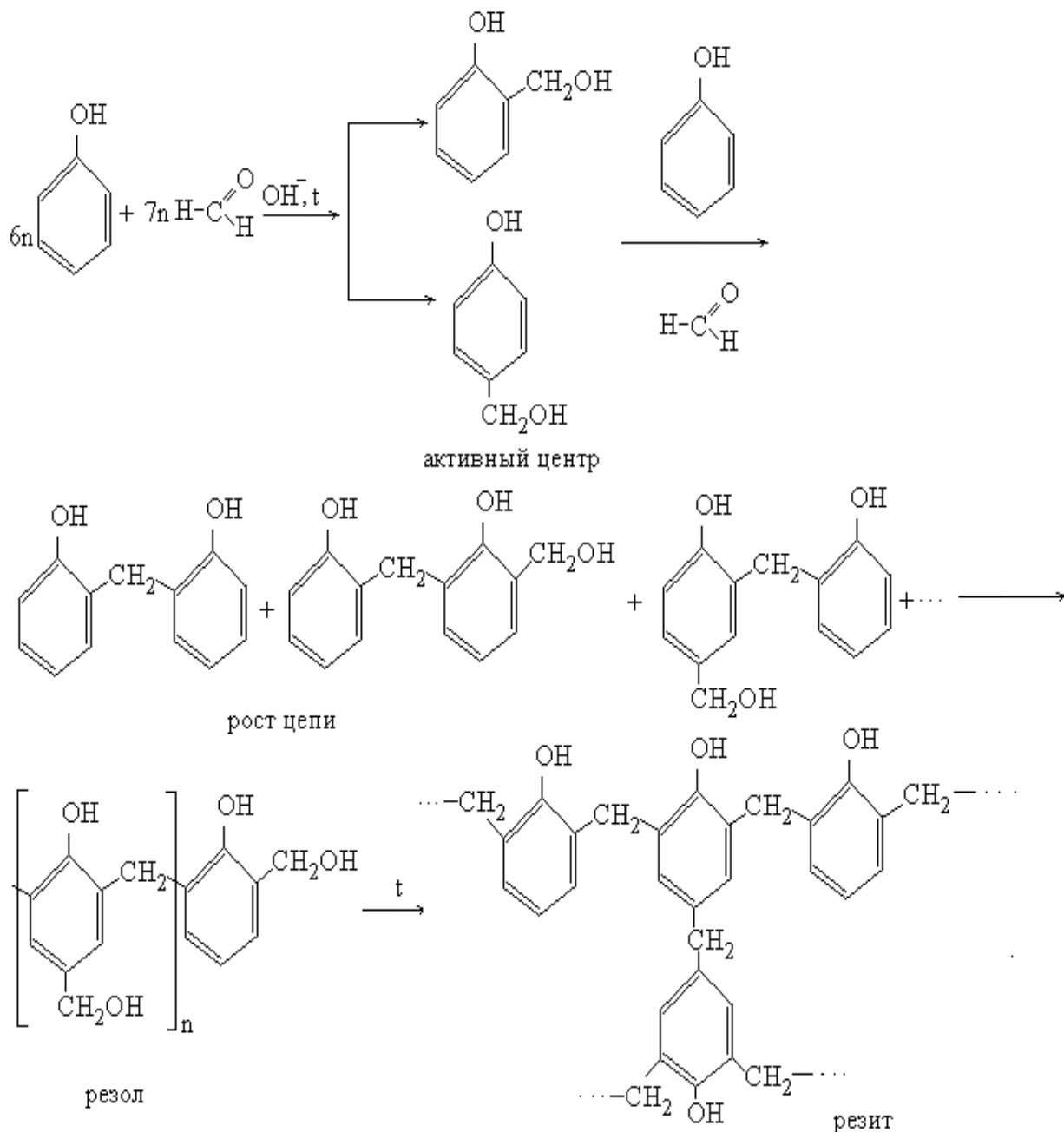


Рис. 14. Схема установки для получения резола: 1- реакционная колба; 2 – обратный холодильник; 3 - колбонагреватель

Напишите уравнения реакций получения резола и перехода его в резит:



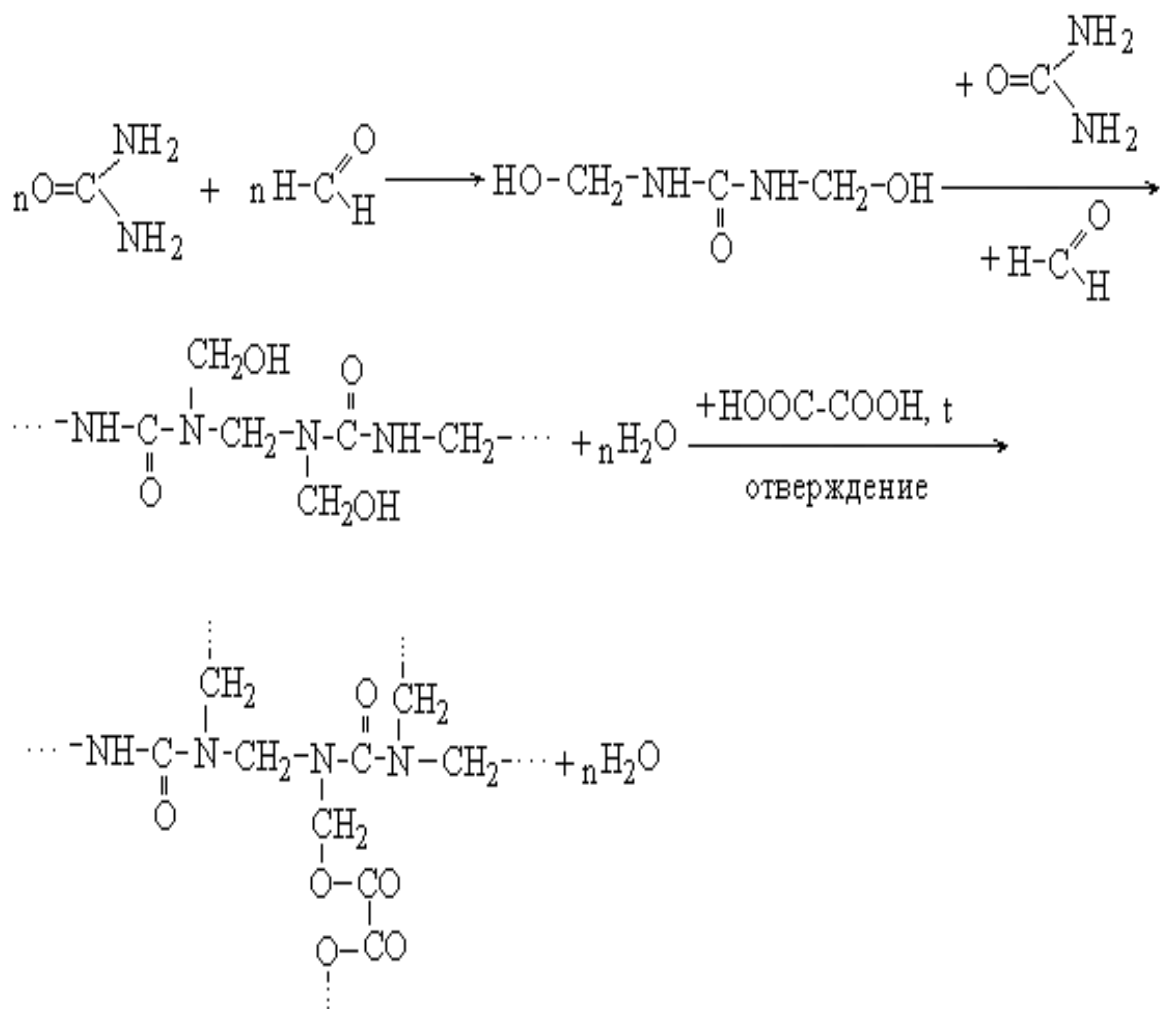
Отметьте условия, в которых получают фенолформальдегидную смолу - новолак, чем она отличается от резола и каковы возможности использования каждой из них?

10.3.3. Конденсация карбамида с формальдегидом (опыт проводить в вытяжном шкафу)

Смесь, состоящую из 3 г карбамида (мочевины) и 8 мл формалина, осторожно нагрейте в широкой фарфоровой чашке на плитке, добавив несколько капель 2н. раствора гидроксида натрия. После полного растворения карбамида смесь нагревается ещё несколько минут до

превращения её в вязкую массу (карбамидный клей).

Часть клея перенесите в другую чашку, добавьте 1-2 мл воды (можно подкрашенной органическим красителем), нагрейте на плитке до кипения и проведите отверждение полимера с помощью нескольких кристалликов щавелевой кислоты. Напишите уравнения реакций получения и отверждения карбамидоформальдегидного полимера:



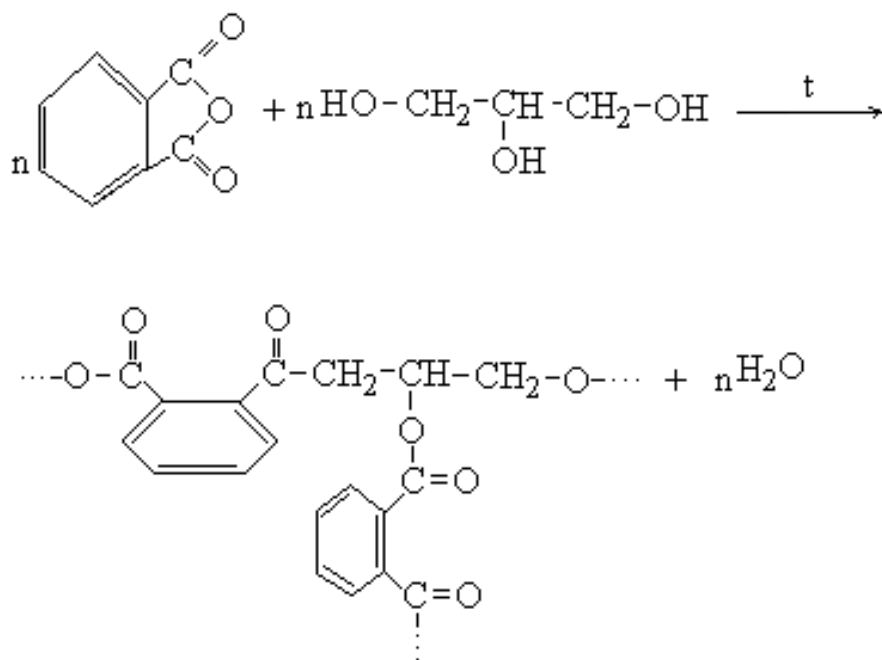
Отметьте свойства полимера до и после отверждения.

10.3.4. Получение глифталевой смолы

Поместите в широкую пробирку 2 г фталевого ангидрида и 1г глицерина. (Закройте пробирку пробкой с вставленной в неё вертикальной трубкой и нагрейте на плитке, поддерживая непрерывное кипение смеси в течение 40-60 минут.

Жидкость в пробирке густеет и в конце нагревания желтеет. С увеличением продолжительности нагревания увеличивается вязкость продукта.

Объясните происходящие со временем изменения и напишите уравнение реакции поликонденсации глицерина и фталевого ангидрида.

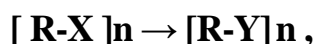


Дайте полную классификацию полученного полимера.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Химические реакции полимеров, в основном, мало отличаются от реакций низкомолекулярных органических веществ и обуславливаются присутствием в них определенных функциональных групп. Однако на характер этих реакций оказывают влияние величина и строение полимерных молекул.

Химические превращения могут быть двух видов: **полимераналогичные** (реакции звеньев цепи) - без изменения степени полимеризации и строения макроцепи



макромолекулярные - изменяется степень полимеризации, а иногда и структура основной цепи полимера.

Полимераналогичные превращения открывают большие возможности для химической модификации полимеров и получения новых полимерных материалов.

Большинство макромолекулярных реакций ведёт к образованию пространственных структур с одновременным возрастанием молекулярной массы полимера (вулканизация каучуков, отверждение смол и др.) или разрушению (деструкция) полимерной цепи.

Деструкция может быть вредным процессом, с которым надо бороться («старение» полимеров), или полезным - получение мономеров из природных полимеров, установление структуры полимера.

Полимеры могут подвергаться термической, фотохимической, окислительной, радиационной и другим видам **деструкции**, т.е. разрушению под действием тепла, света, кислорода и радиации соответственно. В результате деструкции уменьшается молекулярная масса макромолекулы,

изменяются физические и химические свойства полимеров, что часто делает их непригодными для дальнейшей эксплуатации.

Устойчивость полимеров к действию различных физико-химических факторов зависит от их строения и прежде всего от наличия легко окисляющихся групп и числа связей в макромолекуле.

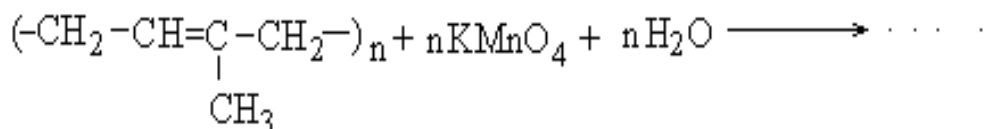
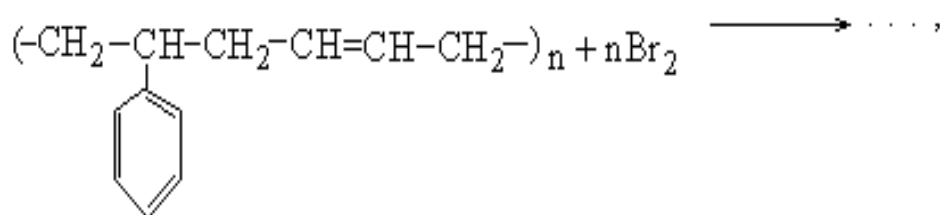
Для замедления деструкции в состав полимеров вводят **стабилизаторы**, чаще всего антиоксиданты, т.е. ингибиторы реакции окисления (фосфаты, фенолы, ароматические амины).

При пожаре полимеры подвергаются одновременному воздействию тепла и кислорода (термоокислительная деструкция), что ограничивает их использование. Процесс горения полимерных материалов сопровождается значительным выделением энергии, обильным дымообразованием, выделением токсичных продуктов разложения и горения. Все это обуславливает высокую пожарную опасность полимеров и материалов на их основе, которая может быть снижена за счет создания термостойких полимеров, введения ингибиторов горения – антипиренов, применения огнезащитных покрытий.

10.3.5. Свойства каучуков

Мелкие кусочки каучуков разных марок поместите в пробирки и залейте одни бромной водой, а другие раствором перманганата калия (KMnO₄). Некоторое время энергично встряхивайте пробирки и отметьте происходящие в них изменения.

Как это можно объяснить? Допишите уравнения происходящих реакций и определите их тип.



10.3.6. Получение азотнокислых эфиров (нитратов) целлюлозы

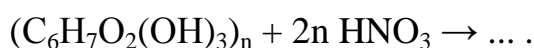
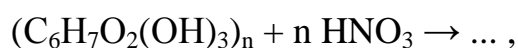
В колбу налейте 4 мл концентрированной азотной кислоты и осторожно при взбалтывании добавьте 8 мл концентрированной серной кислоты. Слегка охладив разогретую смесь кислот, погрузите в нее

небольшой комок ваты. Осторожно помешивая, содержимое колбы нагрейте на водяной бане при 60-70 °С. Через 5 мин выньте палочкой и хорошо промойте в сосуде с водой (сменяя воду несколько раз) образовавшийся продукт. Промытую вату хорошо отожмите сначала в руке, а затем в фильтровальной бумаге, просушите в чашке на кипящей водяной бане. Полученный желтый сухой волокнистый нитрат целлюлозы – *коллоксилин* разделите на две части:

а) один кусочек коллоксилиновой ваты при помощи тигельных щипцов внесите в пламя горелки – вата сильно вспыхивает;

б) к другому кусочку коллоксилиновой ваты в сухой пробирке добавьте 2 мл смеси спирта и эфира (1:3). Коллоксилин постепенно набухает, и образуется коллоидный раствор – *коллодий*. Вылитый на стеклянную пластинку коллодий после испарения растворителя образует пленку. Пленка коллоксилина, внесенная в пламя, сгорает медленно.

Для сравнения проводят опыты а) и б) с кусочками не обработанной смесью кислот ваты. Допишите уравнения протекающих реакций и назовите образующиеся соединения.



10.3.7. Термическая деструкция полиметилметакрилата

Полиметилметакрилат – органическое стекло (плексиглас), получается при полимеризации метилового эфира метакриловой кислоты (метилметакрилата) в присутствии инициатора (пероксида бензоила $C_6H_5-CO-O-O-CO-C_6H_5$) и представляет собой бесцветную прозрачную массу.

При 300⁰С полиметилметакрилат деполимеризуется с образованием исходного мономера – метилметакрилата.

а) Над пламенем горелки или на асбестовой сетке нагрейте пластинку из органического стекла, затем согните её. Убедитесь, что полимер обладает свойством термопластичности.

б) Соберите установку рис. 15. Насыпьте в пробирку 1/3 её объёма стружки органического стекла и закройте пробкой с газоотводной трубкой. Конец газоотводной трубки опустите в другую пробирку, погруженную в стакан с ледяной водой.

Пробирку с полиметилметакрилатом укрепите в штативе наклонно для стекания образующейся жидкости, нагрейте в пламени спиртовки сначала осторожно, затем сильно.

Кусочки полимера при нагревании спекаются и постепенно улетучиваются. В приёмнике собирается желтоватая жидкость – метилметакрилат. После остывания содержимое пробирки с продуктами деструкции (деполимеризации) разделите на две части. К одной из них добавьте ~0,5 мл бромной воды, к другой ~ 0,5 мл подкисленного раствора

перманганата калия. Наблюдайте обесцвечивание растворов. О чем это свидетельствует?

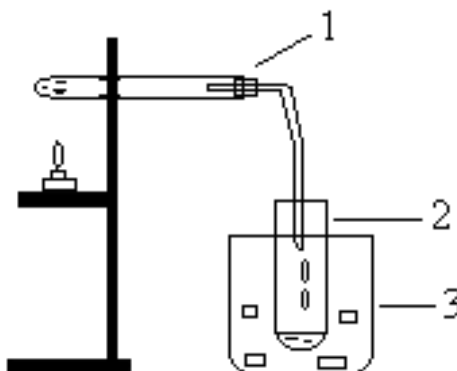
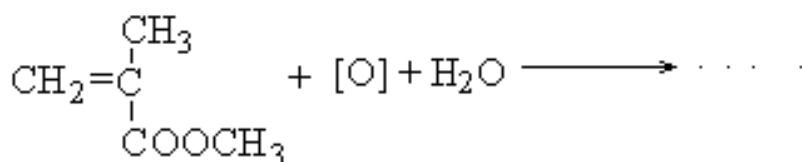
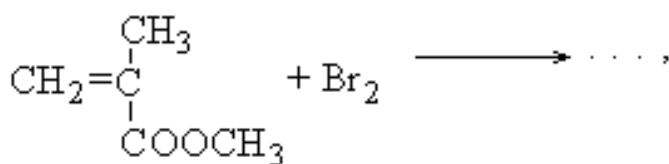
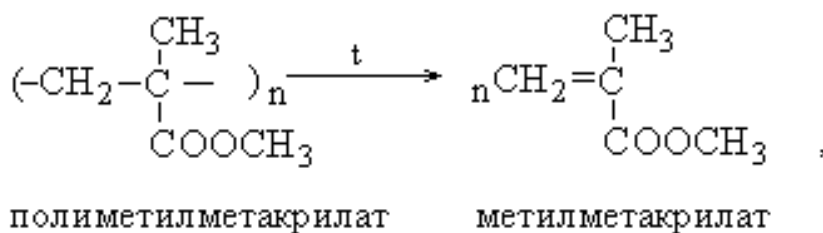


Рис. 15. Схема установки для разложения полиметилметакрилата: 1- реакционная пробирка; 2 – приемник; 3 – стакан со льдом

Напишите уравнение реакции термической деструкции исследуемого полимера и уравнения реакций, подтверждающих непердельность продукта разложения.



10.3.8. Особенности горения полимерных материалов

Получите у преподавателя образец одного из полимерных материалов: из полиэтилена, полихлорвинила, полистирола, полиметилметакрилата, полиформальдегида, капрона и белка.

Внесите полимерный материал в пламя горелки. Обратите внимания на цвет и другие характерные особенности пламени, на запах продуктов разложения и горения полимерных материалов. Обратите внимание на отличительные особенности горения образцов на основе различных полимеров. Результаты наблюдений отобразите в виде табл. 2.

Таблица 2

Особенности горения различных полимерных материалов

Название полимера	Элементарное звено	Физические свойства	Важнейшие материалы и изделия на основе полимера	Отношение к нагреванию	Характерный запах при горении	Продукты разложения и горения
Полиэтилен						
Полихлорвинил						
Полистирол						
Полиметилметакрилат						
Полиформальдегид						
Капрон						
Белок						

10.4. Выводы

10.4.1. Отметьте, принципиальные отличия реакции полимеризации от поликонденсации, и как это учитывается при подборе условий их проведения.

10.4.3. Укажите особенности химических превращений полимеров по сравнению с низкомолекулярными веществами.

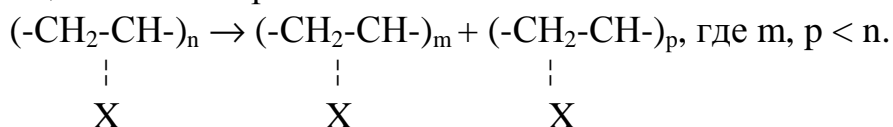
10.4.4. Назовите признаки полимераналогичных и макрореакций полимеров и укажите их практическое использование.

10.5. Контрольные упражнения

10.5.1. Напишите уравнения реакций полимеризации пропилена, хлорвинила; сополимеризации бутадиена со стиролом; уравнения реакций поликонденсации аминокaproновой кислоты ($\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-COOH}$), фенола с формальдегидом. Укажите области применения получаемых продуктов.

10.5.2. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения: метан → ацетилен → бензол → стирол → полистирол.

10.5.3. Под влиянием каких факторов может происходить следующее превращение полимеров:



Как называется данный процесс?

Работа 11. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

11.1. Цель работы

11.1.1. Познакомиться с последовательным ходом идентификации органических веществ.

11.1.2. Освоить методы обнаружения функциональных групп.

11.1.3. Провести пробный учебный анализ по идентификации набора химических соединений.

11.2. Подготовка к работе

11.2.1. Повторить типичные химические свойства важнейших (изученных) классов органических соединений: углеводов, галогенпроизводных, кислородсодержащих и азотсодержащих соединений.

11.2.2. Теоретические сведения

До сравнительно недавнего времени идентификацию органических веществ можно было осуществить только с помощью систематического химического анализа: проведение предварительных испытаний, качественных реакций на функциональные и нефункциональные группы, получение различных производных. Широкое внедрение спектроскопии в органическую химию позволяет теперь составить представление о строении того или другого соединения на основании анализа его спектров: УФ, ИК, масс-спектропия, ЯМР и др. Наряду с этим широко стали применять и другие физические и физико-химические методы исследования: оптические, рентгеноструктурные, электрические, хроматографические и др.

Но, несмотря на развитие и внедрение в органический анализ современных, сложных аппаратных методов, сначала следует провести предварительные испытания, чтобы определить, к какому классу относится исследуемое вещество: спирты и фенолы, альдегиды и кетоны, карбоновые кислоты и их производные, амино- и нитросоединения, углеводороды и галогенпроизводные. Принадлежность к определенному классу устанавливают с помощью элементарного и функционального анализа.

Качественный элементарный анализ позволяет определять, из атомов каких элементов построены молекулы органического вещества;

количественный элементарный анализ устанавливает состав соединений и его простейшую формулу. Для установления истинной формулы определяют молекулярную массу изучаемого вещества.

При выполнении элементарного анализа органические вещества «минерализуют», то есть разлагают таким образом, чтобы углерод превратился в углекислый газ (CO_2), водород в воду (H_2O), азот в NH_3 и так далее, а уже их определение проводят обычными методами аналитической химии.

Данных элементарного анализа недостаточно для отнесения вещества к определенному классу соединений, гомологическому ряду (явление изомерии). Эта задача решается с помощью функционального анализа, то есть определения наличия в соединении группировок, обладающих характерной реакционной способностью (функциональные группы): $-\text{OH}$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$ и другие. В функциональном анализе применяются химические, физические и физико-химические методы.

Для качественных проб на функциональные группы выбираются реакции, при которых происходит изменение окраски, выпадение осадка, выделение газа. Большое значение при этом имеет избирательность и чувствительность реакций. Реакций, характерных только для какой-либо одной функциональной группы, известно немного, и для того, чтобы установить класс вещества, нужно проделать несколько качественных реакций. Вывод, сделанный на основании качественных проб и физико-химических данных, обычно подтверждают получением производных.

Очень часто вещества, подлежащие определению, не являются новыми неизвестными веществами, а были получены ранее и описаны в литературе. В этом случае нужно установить, что исследуемое вещество имеет физические и химические свойства, идентичные свойствам одного из ранее описанных веществ (идентификация).

Литература: [3 - гл. 16, § 16.1-16.3]; [4]; [5].

11.3. Рабочее задание

11.3.1. Предварительные испытания

Получите у преподавателя комплект из нескольких контрольных веществ.

Первый этап работы заключается в выяснении того, к какому классу: углеводородам, спиртам, фенолам, альдегидам или кетонам, карбоновым кислотам, галогенпроизводным, аминам или нитросоединениям относится каждое из предложенных веществ.

11.3.1.1. Определение растворимости

Налейте в шесть пробирок по 2 мл воды, диэтилового эфира, пропилового спирта, 5 %-ой соляной кислоты, 5 %-ой щелочи, 5 %-ого

раствора углекислого натрия. Добавьте по 0,1 г исследуемого вещества в каждую пробирку и интенсивно встряхните. Если вещество не растворяется или плохо растворяется, то пробирку подогрейте. По растворимости разделите вещества на группы:

- в воде растворимы, в диэтиловом эфире нерастворимы или плохо растворимы низшие альдегиды и кетоны, низшие кислоты, многоатомные спирты, амиды, окси – и многоосновные кислоты;

- в диэтиловом эфире растворимы, в воде нерастворимы или труднорастворимы углеводороды, галогенпроизводные углеводородов, высшие спирты, большинство карбонильных соединений, аминов, диолов, карбоновых кислот и их производных;

- растворимы в воде и диэтиловом эфире низшие альдегиды и кетоны, низшие спирты, карбоновые кислоты, многоатомные фенолы, амины;

- труднорастворимы как в воде, так и в диэтиловом эфире высокомолекулярные соединения, производные высших кислот.

В разбавленной соляной кислоте растворяются все вещества, растворимые в воде, и кроме того вещества основного характера, то есть амины. Если одно или несколько веществ растворились в воде, то нужно, определить реакцию водных растворов (индикаторный метод). Кислую реакцию, имеют растворы карбоновых кислот и сульфокислот, а также нитрофенолов, а щелочную реакцию – только растворы аминов.

В спиртовые растворы добавляют несколько капель раствора 2,4 – динитрофенилгидразина и концентрированной серной кислоты. Если при этом образуется осадок, то растворимое в спирте вещество является альдегидом или кетоном. Если вещество нерастворимо в щелочи, то оно, скорее всего, относится к спиртам, а если растворимо, то это фенол.

С раствором бикарбоната реагируют только карбоновые кислоты и фенолы, имеющие в кольце электроноакцепторные группы (выделение CO_2), то есть вещества сильнокислого характера. Принадлежность веществ к спиртам или фенолам устанавливают по реакции с хлорным железом. Данные исследования запишите в табл. 3.

Таблица 3

Результаты исследования растворимости анализируемых веществ

№ образца	Растворители						Предполагаемый класс соединения
	вода	эфир	спирт	кислота	щелочь	сода	
1	р при t°	н	р		р		
2							
3							

Примечание: р- растворимо, р при t° – растворимо при нагревании, н – нерастворимо.

11.3.1.2. Проба на сжигание

Несколько кристаллов или капель вещества помещают на металлическую ложку и медленно сжигают в пламени горелки.

Ненасыщенные, ароматические углеводороды горят коптящим пламенем, алифатические – светящимся пламенем с небольшим выделением сажи. Кислородсодержащие вещества горят слабо светящимся пламенем.

Несгораемый остаток дает основание предположить, что в соединении присутствуют металлы или примеси неорганических соединений. Вещества, содержащие серу можно узнать по запаху оксида серы (IV) SO_2 .

11.3.1.3. Проба Бейльштейна

Прокаленную медную проволоку погружают в исследуемое вещество и затем вносят в бесцветное пламя горелки. Зеленое окрашивание пламени свидетельствует о присутствии галогена в органическом веществе. Проба очень чувствительна, но не позволяет определить природу галогена, нельзя с ее помощью открыть фтор, так как фториды меди нелетучи.

11.3.1.4. Перманганатная проба (по Вагнеру)

В раствор исследуемого вещества прибавляют по каплям 2 % -ный раствор перманганата калия (KMnO_4). Проба считается отрицательной, если обесцвечивается только 1-3 капли раствора перманганата калия. Если присутствуют соединения, содержащие в радикале двойную ($\text{C}=\text{C}$) связь, альдегиды, муравьиная кислота, многоатомные фенолы, аминифенолы, то окраска перманганата калия исчезает и образуется коричневый хлопьевидный осадок оксида магния (IV) MnO_2 .

11.3.1.4. Реакция с бромом

К раствору исследуемого вещества прибавляют по каплям раствор брома в CCl_4 . Красно-коричневая окраска брома исчезает в присутствии ненасыщенных соединений. Если обесцвечивание сопровождается выделением бромистого водорода (выделение пузырьков), это свидетельствует о том, что идет реакция замещения. В этих условиях к замещению водорода на бром способны фенолы и ароматические амины.

11.3.2. Обнаружение функциональных групп (качественные реакции)

Для подтверждения предположений и уточнения некоторых деталей строения вещества после предварительных испытаний следует провести с каждым образцом некоторые качественные реакции. Полученные результаты

в виде внешних наблюдений и уравнений химических реакций запишите для каждого исследуемого образца.

11.3.2.1. Реакции на альдегидную группу

- *С раствором Фелинга.*

Раствор Фелинга готовят непосредственно перед употреблением, смешивая равные количества раствора 17,3 г кристаллического сульфата меди (CuSO_4) в 250 мл воды и раствора 25 г едкого натрия (NaOH) и 85 г сегнетовой соли (калиево-натриевая соль винной кислоты) в 250 мл воды.

Нагрейте ~ 50 мг исследуемого вещества с 3 мл фелинговой жидкости в течение 5 мин на водяной бане. Выпадает желтый или красный осадок закиси меди. Ароматические альдегиды не дают этой реакции.

- *С раствором Толленса (реакция серебряного зеркала).*

Реактив Толленса готовят из трех растворов: 1) 10 г нитрата серебра (AgNO_3) в 100 мл воды, 2) 10 г едкого натра (NaOH) в 100 мл воды, 3) концентрированный водный раствор аммиака. Сначала смешивают первый и второй растворы, а затем добавляют третий раствор.

В чистой пробирке смешайте 50 мг исследуемого вещества с 3 мл свежеприготовленного раствора Толленса. На стенке пробирки должно образоваться серебряное зеркало, если этого не происходит, пробирку слегка нагрейте.

- *Общая реакция на альдегиды и кетоны.*

Концентрированный раствор гидросульфита натрия (NaHSO_3) получают насыщением сернистым газом раствора 40 г NaOH в 150 мл воды. Конец насыщения определяют по отсутствию окраски фенолфталеина.

В пробирку к 3 мл насыщенного раствора гидросульфита натрия (NaHSO_3) добавляют несколько капель раствора исследуемого вещества. Образуется осадок, если в соединении есть карбонильная ($\text{C}=\text{O}$) группа.

11.3.2.2. Реакции на фенолы

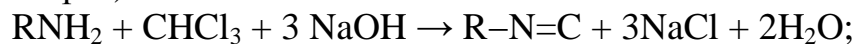
- 50 мл исследуемого вещества растворяют в спирте, добавляют 2 мл воды и затем несколько капель 5 % - ого раствора FeCl_3 . Присутствие фенола узнают по появлению зеленого, фиолетового или красного окрашивания. В случае *мета*- замещенных фенолов окраска при добавлении FeCl_3 бывает менее интенсивной, а иногда и вообще не появляется. Проба с хлоридом железа более чувствительна в хлороформе, чем в водном растворе.

- С бромной водой фенолы образуют осадок моно-, ди- и трибромфенолов.

11.3.2.3. Качественные реакции на амины

- щелочная реакция среды водорастворимых аминов;

- растворимость в 5 % -ой соляной кислоте, если амин не растворяется в воде;
- выпадение осадка при реакции первичных ароматических аминов с бромной водой;
- появление неприятного запаха изонитрила при нагревании первичного амина со смесью щелочи и хлороформа (амин предварительно растворяют в спирте):



- при нагревании первичного и вторичного амина с хлористым ацетилом (CH_3COCl) наблюдается энергичная реакция, которая сопровождается разогреванием. Третичные амины в этой реакции не участвуют. Для проведения этой реакции твердые амины предварительно растворяют в бензоле.

11.3.2.4. Качественные реакции на кислоты

Водный раствор кислоты дает кислую реакцию на лакмус, реакция сохраняется и после добавления капли 10 % -ого раствора соды, при дальнейшем прибавлении раствора соды наблюдается выделение углекислого газа (CO_2).

11.4. Выводы

11.4.1. На основании проведенных предварительных испытаний и реакций на функциональные группы сделайте выводы о классе контрольных образцов и проверьте правильность выводов у преподавателя. При несовпадении выводов с заданием исследование необходимо повторить.

11.5. Контрольные упражнения

11.5.1. Определите присутствие в образцах первичного, вторичного и третичного спирта.

11.5.2. Отличите образец фенола, гликоля и высшего жирного спирта.

11.5.3. Как используя реакцию бромирования различить алкан, алкен, алкин и ароматический углеводород.

11.5.4. С помощью KMnO_4 обнаружьте акриловую кислоту, этилбензол и пропиловый спирт.

11.5.5. Величина, зависящая от концентрации анализируемого вещества в методе спектрофотометрии, называется ...

- | | |
|-----------------------------|--------------------------|
| 1) интенсивность излучения; | 2) длина волны; |
| 3) интенсивность окраски; | 4) оптическая плотность. |

Темы рефератов

1. Жиры, их переработка и использование в строительстве.
2. Гидрофобно-пластифицирующие добавки в строительные растворы и бетоны.
3. Органические вяжущие - дегти и битумы.
4. Смазочные масла в строительном производстве и технике.
5. Древесина, её химическая переработка и использование продуктов переработки в строительстве.
6. Отдельные представители полимеризационных и поликонденсационных смол, их получение, свойства и использование в современной строительной индустрии.
7. Пены и пенопласты.
8. Синтетические клеи, мастики и герметики.
9. Полимербетоны.
10. Переработка природного органического сырья. Моторное топливо.
11. Производство и использование органических веществ: вопросы экологии и безопасности жизнедеятельности.

Заключение

Данное пособие содержит краткие теоретические сведения, вопросы для подготовки, описание методики выполнения лабораторных работ, задачи и упражнения по каждой теме.

Выполнение лабораторных работ дает возможность студентам освоить приемы работы с органическими веществами.

Пособие поможет развить у студентов навыки самостоятельного, логического мышления, а также способность интегрировать полученные знания применительно к решению конкретных задач профессиональной деятельности, связанных с использованием органических веществ.

Чтобы работы проходили успешно необходимо перед их проведением освоить теоретические сведения. Подтверждением усвоения материала является выполнение контрольных упражнений, а также полнота и правильность выводов в конце каждой работы.

Предложенные рефераты – это финал осознанного усвоения материала.

Библиографический список

1. Артеменко, А.И. Органическая химия: учеб. для строит. спец. вузов / А.И. Артеменко.- 5-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2002. – 559 с.
2. Номенклатура органических соединений: метод. указания для студ. спец. 270104, 280101 / О.Б. Рудаков, Л.Г. Барсукова, С.С. Глазков, А.В. Калач. - Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т. – Воронеж, 2009. – 40 с.
3. Коровин, Н.В. Общая химия: учеб. для техн. направ. и спец. вузов / Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 2001. – 558 с.
4. Аналитическая химия. Химическая идентификация и анализ вещества: метод. указания к внеаудиторной самостоятельной работе и подготовке к интернет-тестированию для студ. 1 –го курса всех спец. / Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т; сост. О.В. Слепцова, О.Б. Кукина, О.Б. Рудаков. – Воронеж, 2011. – 38 с.
5. Высокомолекулярные органические соединения: метод. указания к внеуч. самост. работе студ. 1-го курса всех спец. /Л.Г. Барсукова. С.С. Глазков. - Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т. – Воронеж, 2011. – 41 с.
6. Справочник химика. Том 2. Основные свойства неорганических и органических соединений / под ред. Б.П. Никольского. – Л.: Химия, 1966. – 1168 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Техника безопасности и правила работы в химической лаборатории.....	5
Работа 1. Теория строения органических соединений. Номенклатура органических соединений.....	6
Работа 2. Насыщенные углеводороды	9
Работа 3. Ненасыщенные углеводороды	13
Работа 4. Ароматические углеводороды.....	17
Работа 5. Спирты и фенолы.....	24
Работа 6. Альдегиды и кетоны	32
Работа 7. Карбоновые кислоты.....	37
Работа 8. Поверхностно-активные вещества	43
Работа 9. Азотсодержащие органические соединения.....	49
Работа 10. Методы получения и свойства полимеров	60
Работа 11. Идентификация органических соединений	72
Темы рефератов.....	78
Заключение.....	78
Библиографический список.....	79

Учебное издание

**Барсукова Лариса Георгиевна, Хорохордина Елена Алексеевна,
Рудаков Олег Борисович**

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ

для студентов дневного и заочного обучения, обучающихся по направлению 270100 «Строительство» программа 270106 «Производство и применение строительных материалов, изделий и конструкций», и бакалавров, обучающихся по направлению 020900.62 (511700) «Химия, физика и механика материалов»

Подписано в печать _____ 2011. Формат 60×84 1/16. Уч.-изд. л. 7,8.
Усл.-печ. Л. 7,9. Бумага писчая. Тираж 100 экз. Заказ № _____.

Отпечатано: отдел оперативной полиграфии издательства учебной литературы
и учебно-методических пособий Воронежского государственного архитектурно-строительного университета
394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84