

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ

"МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ"

Кафедра Полимерных строительных материалов и
прикладной химии

А.М. Орлова, Е.А. Петрова

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Москва 2012

УДК 547 (075)

А.М. Орлова, Е.А. Петрова

Органическая химия: Учебное пособие, М.: МГСУ, 2012, 64с.

Пособие знакомит с характерными общими свойствами и реакциями органических соединений различных классов.

Каждому классу органических соединений предпосланы краткие теоретические сведения по механизмам наиболее важных типов химических реакций, что способствует более глубокому усвоению материала.

Кроме пробирочных опытов, в пособии приведен синтез некоторых органических соединений: углеводов, галогенпроизводных, фенолов, карбонильных соединений, эфиров, мыла, азотсодержащих, высокомолекулярных соединений, которые применяются в производстве строительных пластмасс.

Издание адресовано бакалаврам специальности 270800 "Производство строительных изделий и конструкций" для выполнения лабораторных работ по курсу органической химии.

I. Техника безопасности и первая помощь при несчастных случаях

1.1 Техника безопасности при проведении лабораторных работ

1. Запрещается начинать работу без точного знания методики опыта, без ознакомления с инструкциями и проверки годности используемого оборудования.

2. На рабочем столе должен быть безупречный порядок.

3. Работы с ядовитыми, дурнопахнущими, огне- и взрывоопасными веществами выполняются обязательно в вытяжном шкафу.

4. Работают под тягой, голову держат вне вытяжного шкафа.

5. При работе с горючими веществами недопустимо наличие поблизости открытого огня.

6. Не пробуйте на вкус и не вдыхайте неизвестное вещество.

7. В лаборатории категорически запрещено есть, курить, заниматься посторонними делами. Вход посторонним в лабораторию запрещен!

8. В лаборатории не допускается работа с распущенными волосами, в верхней одежде. Желательно использование спецодежды.

9. Нельзя оставлять работающие приборы без наблюдения.

10. Смешивая концентрированные кислоты с водой, лейте кислоты в воду.

11. Нагревая, либо смешивая жидкости, держите пробирку (либо сосуд) так, чтобы ее отверстие было направлено в сторону, противоположную от работающего и от соседей по работе.

12. Наполнение пипеток кислотами, щелочами и другими ядовитыми путем засасывания ртом запрещается. Для наполнения пипеток следует пользоваться грушей.

13. В помещении, где ведутся работы с ядовитыми и огнеопасными веществами, должно находиться не менее двух человек.

14. При перерыве в подаче воды немедленно перекройте все краны. При перерыве в подаче электроэнергии выключите все электронагревательные приборы.

15. Уходя из лаборатории, необходимо выключить воду, газ, свет.

1.2 Первая помощь при несчастных случаях

В лабораторной аптечке должны быть в наличии бинты, вата, антисептический пластырь, 5%-ный йодный и аммиачный растворы, насыщенные растворы гидрокарбоната натрия и перманганата калия, борная кислота, спирт, глицерин, вазелин, бензол, мазь от ожогов, валидол, валериановые капли.

Первая помощь при несчастных случаях должна оказываться быстро и квалифицированно.

1. При порезах стеклом удаляют из раны осколки, промывают водой, либо протирают тампоном, смоченным спиртом, смазывают 5%-ным раствором йода и накладывают повязку.

При тепловых ожогах на обожженное место накладывают ткань либо тампон, смоченные спиртом или спиртовым раствором танина, а затем смазывают мазью от ожогов.

При химических ожогах:

1) При ожогах кислотой кожу быстро промывают большим количеством воды (струей из-под крана), затем насыщенным раствором гидрокарбоната натрия, после чего смазывают обожженное место водным раствором глицерина.

2) При попадании кислоты в глаза необходимо промыть их немедленно как можно большим количеством воды, обработать тампоном, смоченным раствором гидрокарбоната натрия и вновь промыть водой. Пострадавшего немедленно направить к врачу. Если кислота попала на ткань одежды, ее промывают раствором гидрокарбоната натрия, а затем водой.

3) При ожогах щелочью кожу быстро промывают большим количеством воды, а затем раствором уксусной или борной кислот и снова промывают водой.

4) При ожоге глаз щелочью необходимо быстро промыть их большим количеством воды, затем обработать тампоном, смоченным раствором борной кислоты, и вновь промыть водой. Пострадавшего немедленно отправить к врачу.

5) При попадании щелочи на ткань одежды, ее промывают 5%-ным раствором уксусной кислоты, а затем большим количеством воды.

6) При ожогах фенолом пораженное место быстро промывают этиловым спиртом (либо другим растворителем), а затем теплой водой с мылом. После этого накладывают повязку с водным раствором глицерина, либо с борным вазелином.

7) При ожогах бромом кожу быстро промывают большим количеством спирта или бензола и смазывают обожженное место раствором глицерина.

При раздражении дыхательных путей осторожно вдыхают 5%-ный раствор аммиака. Пострадавшего выводят на свежий воздух.

В случае возгорания одежды на пострадавшего накидывают кошму, одеяло и др. для прекращения доступа кислорода.

Тема " УГЛЕВОДОРОДЫ"

Углеводороды состоят из атомов углерода и водорода.

В зависимости от строения цепи углеводороды разделяются на ациклические (алифатические) и циклические. Ациклические углеводороды (с незамкнутой цепью) по степени насыщения водородом подразделяются на насыщенные (предельные) и ненасыщенные (непредельные). К предельным углеводородам относятся алканы, а к непредельным - алкены, алкадиены, алкины. В циклических углеводородах атомы углерода замкнуты в цикл. В зависимости от характера цикла циклические углеводороды разделяются на ароматические, т.е.

арены (в составе бензольное кольцо) и алициклические (циклоалканы, циклоалкены, циклоалкины) (см. схему).



Ациклические углеводороды

Алифатические углеводороды (углеводороды жирного ряда) – в основном соединения с открытой незамкнутой цепью.

Предельные углеводороды – алканы

Общая формула C_nH_{2n+2} .

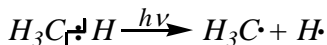
Молекулы алканов неполярны (атомные группы одного типа), либо малополярны (атомные группы разных типов).

Атомы углерода в алканах связаны с водородом (в молекуле метана только с водородом) и углеродом.

Связи образованы обобщенной парой электронов и находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Такая ковалентная

связь называется σ -связью. Она чрезвычайно устойчива и для ее разрыва требуется значительное количество энергии.

Характер разрыва σ -связи в алканах гомолитический, т.е. электронная пара делится при разрыве пополам, и образующиеся частицы – радикалы содержат неспаренный электрон, условно обозначаемый при написании реакции в виде точки



Поскольку насыщенность углеродного атома водородом исключает возможность реакций присоединения, для алканов характерны только реакции замещения, окисления и расщепления – крекинга. Реакции замещения протекают по радикальному механизму.

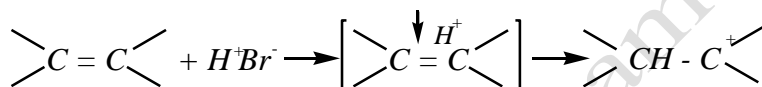
Относительную реакционную способность органических соединений удобно сравнивать, пользуясь величинами дипольных моментов и энергиями диссоциации связей. Так, у предельных углеводородов дипольные моменты равны или близки нулю, а энергии диссоциации связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{C}$ достаточно велики, что и определяет высокую устойчивость алканов к внешним воздействиям и возможность их существования в природе: природный газ, нефть, и попутные газы, парафин, горный воск и т.д.

Непредельные углеводороды с двойной связью – алкены

Общая формула C_nH_{2n} .

Свойства алкенов определяются наличием двойной связи, обуславливающей ненасыщенность соединений. Двойная связь состоит из прочной σ -связи (обычной ковалентной связи) и менее прочной π -связи. σ -связь образована здесь sp^2 -гибридизованными электронами, π -связь – негибридизованными p -электронами, находящимися в плоскости, перпендикулярной плоскости σ -связи. Меньшая прочность π -связи обуславливает ее разрыв и возможность присоединения других атомов или атомных групп. Своеобразное положение π -связи приводит к тому, что ее электроны в меньшей степени участвуют в

связывании двух ядер углерода. Следовательно, π -связь является донором электронов и весьма доступна для реагентов с недостатком электронов, т.е. положительных или электрофильных реагентов. Поэтому типичными для алкенов реакциями являются реакции электрофильного присоединения, протекающие через стадии атаки положительной частицей и образования положительно заряженного карбониевого иона – карбокатиона:



В качестве электрофильной частицы двойную связь атакует протон водорода в реакциях присоединения воды, галогидоводородов, цианистого водорода и т.д.; полярные молекулы этих веществ ориентируются около двойной связи положительным водородом, ковалентная связь растягивается и разрывается по гетеролитическому типу.

Непредельные углеводороды с тройной связью – алкины

Общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

У углеводородов с тройной связью возрастает степень ненасыщенности водородом. Атом углерода у тройной связи находится в состоянии Sp -гибридизации. Две негибридизованные p -орбитали расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях.

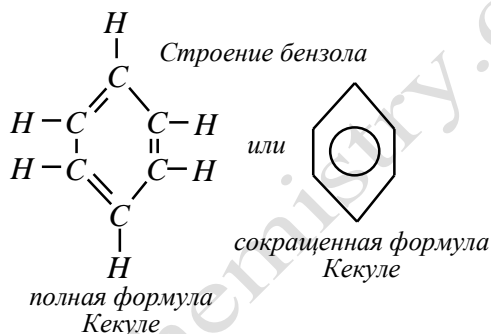
У алкинов отчетливо выражена склонность к присоединению. Однако, в отличие от алкенов, атом водорода у тройной связи способен замещаться на металлы при действии щелочных металлов или ионов тяжелых металлов со степенью окисления +1, например, при действии комплексных аммиакатов меди или серебра, что является качественной реакцией на алкины с концевой тройной связью.

Ароматические углеводороды

К ароматическим углеводородам относятся соединения, содержащие одно или несколько бензольных колец.

Простейшим представителем ароматических углеводородов является бензол. Это легкая бесцветная жидкость со специфическим запахом, температурой плавления $5,4^{\circ}\text{C}$, кипения $80,1^{\circ}\text{C}$, малорастворимая в воде (образует с ней азеотропную смесь). Бензол был обнаружен Фарадеем в 1825г в светильном газе, а в 1833г получен Митчерлихом сухой перегонкой бензойной кислоты с избытком извести.

Строение бензола чаще всего выражают формулой, предложенной в 1865г немецким химиком А. Кекуле:



Сочетание физических и химических методов исследования бензола позволило выяснить его структуру. Установлено, что молекула бензола совершенно плоская, расстояние между всеми углеродными атомами одинаковы и равны $0,14\text{нм}$, являясь средней величиной между простой ($0,154\text{нм}$) и двойной ($0,134\text{нм}$) связью. Молекула бензола неполярна и в магнитном отношении совершенно симметрична.

Все атомы углерода в бензоле находятся в состоянии Sp^2 -гибридизации и образуют три обычных σ -связи, затрачивая три валентных электрона, четвертый р-электрон не закреплен. Таким образом, шесть р-электронов не локализованы в пары, как при образовании обычных двойных связей, а, взаимодействуя друг с другом, образуют единое π -электронное облако, что ведет к большой устойчивости бензольного кольца. В реакции

присоединения, характерной для двойных связей, бензол вступает с трудом. Так, например, бензол не обесцвечивает бромную воду и кислый раствор перманганата калия.

Наиболее характерные реакции для ароматических соединений – электрофильное замещение атомов водорода на галогены, сульфо-, и нитрогруппы. Присутствие заместителя в молекуле бензола нарушает равномерность распределения электронной плотности, увеличивая или уменьшая реакционную способность бензольного кольца к электрофильным реагентам ($-Cl^+$, $-SO_3H^+$, $-NO_2^+$). Так, заместители I рода ($-NH_2$, $-OH$, $-Cl$, $-I$, $-Br$, $-CH_3$), являясь донорами электронов, увеличивают электронную плотность бензольного кольца в орто- и пара-положениях и тем самым увеличивают реакционную способность к электрофильным реагентам. Заместители II рода ($-COOH$, $-SO_3H$, $-NO_2$) – акцепторы электронов. Они уменьшают электронную плотность бензольного кольца, уменьшая тем самым реакционную способность к электрофильным реагентам.

Основными источниками получения ароматических углеводородов являются нефть и каменноугольная смола. В лаборатории бензол может быть получен при декарбоксилировании бензойнокислого натрия.

Лабораторная работа 1. УГЛЕВОДОРОДЫ

Цель работы: ознакомиться с получением и свойствами углеводородов.

Опыт №1. Получение метана из уксуснокислого натрия и его свойства (отношение к бромной воде и марганцовокислому калию).

В лаборатории метан проще всего получить из уксуснокислого натрия. Образование метана происходит по следующей схеме:



В пробирку, снабженную пробкой с газоотводной трубкой, поместите смесь равных весовых частей обезвоженного уксуснокислого натрия и натронной извести. Общий объем сухой смеси 3-4 см³ (около 1/3 по высоте пробирки).

Закрепите пробирку в штативе в горизонтальном положении, нагрейте ее в пламени горелки и подожгите газообразный метан, выделяющийся из отверстия пробирки. Обратите внимание на то, что метан горит несветящимся пламенем. Иногда оно бывает окрашено в желтый цвет за счет натрия, содержащегося в стекле. Не следует путать термин «несветящийся» с термином «неокрашенный», т.е. бесцветный. Пламя может быть несветящимся и в то же время иметь цвет, т.е. быть окрашенным в голубоватый, желтоватый цвет и т.д.



Природный газ, который в основном состоит из метана, используется в качестве топлива.

При пропускании метана через водный раствор $KMnO_4$ и бромную воду обесцвечивания этих растворов не происходит, т.к. в обычных условиях алканы устойчивы к действию окислителей.

Подобно метану другие предельные углеводороды не реагируют с марганцовокислым калием и бромной водой, поэтому их называют также парафинами (от латинского слова *parvum offins*, что значит «мало сродства»).

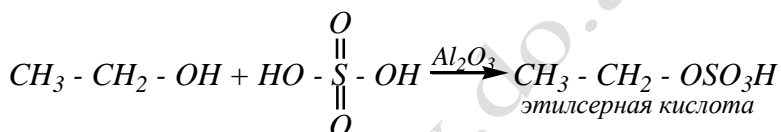
Опыт № 2. Получение этилена и его свойства (бромирование, отношение к окислителям)

В лаборатории этилен легко получить из этилового спирта и серной кислоты.

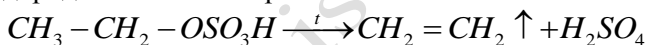
В пробирку поместите 1 мл концентрированной серной кислоты, 0,5 мл этилового спирта и лопаточку окиси алюминия в качестве катализатора. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, закрепите в штативе в наклонном положении, конец газоотводной трубки опустите в пробирку с 4-5 мл насыщенной бромной воды. Нагрейте пробирку в пламени горелки. Во избежание обратного поступления поглотительной

жидкости в реакционную пробирку следует сначала удалять пробирку с растворами, а потом прекращать нагревание. Убедившись, что бромная вода обесцветилась, немедленно опустите конец газоотводной трубки в заранее приготовленную пробирку с 3-4 мл 0,1 н. $KMnO_4$. Продолжая нагревание пробирки, обратите внимание на быстрое обесцвечивание розового раствора марганцовокислого калия.

При взаимодействии этилового спирта и концентрированной серной кислоты происходит выделение воды; получается сложный кислый этиловый эфир серной кислоты:

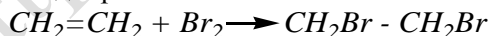


При нагревании сложного кислого эфира отщепляется атом водорода с остатком серной кислоты по схеме:

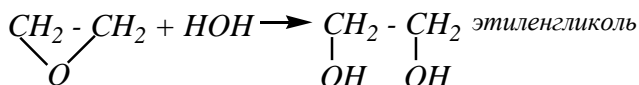
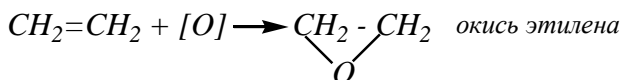
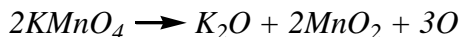


Получение этилена из этилового спирта является частным случаем получения непредельных углеводов из спиртов.

Химические свойства алкенов определяются тем, что π -связь алкенов легко разрывается и по месту разрыва происходит присоединение различных элементов – брома, кислорода и т.п. Например, из этилена при действии брома (бромная вода) получается дибромэтан:



Аналогично происходит присоединение кислорода, который выделяется при восстановлении марганцовокислого калия:



Этилен – наиболее доступный в технике непредельный углеводород, который содержится в газах крекинга нефти, а также может быть получен при термическом дегидрировании этана. Используется для производства этилового спирта, синтетического каучука, полиэтилена.

Опыт № 3. Получение ацетилена и его свойства (качественные реакции на ацетилен, бромирование, окисление)

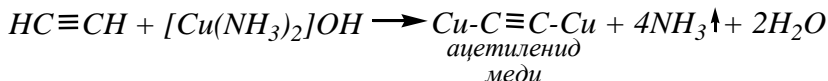
При действии воды на карбид кальция происходит экзотермическая реакция образования газообразного ацетилена и гидроксида кальция:



На наличие гидроксида кальция указывает покраснение спиртового раствора фенолфталеина.

В пробирку поместите маленький кусочек карбида кальция. Добавьте 2 мл воды. Немедленно начнется выделение газообразного ацетилена. Обратите внимание на характерный запах технического ацетилена, обусловленный присутствием ядовитых примесей (сероводорода H_2S , фосфористого водорода PH_3 , арсина AsH_3).

Химически чистый ацетилен не имеет запаха. Отверстие пробирки с ацетиленом закройте пробкой с газоотводной трубкой и конец трубки поместите в пробирку с аммиачным раствором гидроксида меди $[Cu(NH_3)_2]OH$. В этом случае появится красное окрашивание вследствие образования ацетиленида меди по реакции:



Затем последовательно погрузите газоотводную трубку в пробирку с 3мл 0,1н. $KMnO_4$ (перманганата калия) и бромной воды. В обоих случаях произойдет обесцвечивание окраски растворов.

Таким образом, неопредельный характер ацетилена, как и этилена, обнаруживается по обесцвечиванию розового раствора марганцовокислого калия и желтого раствора бромной воды. В условиях опыта с перманганатом калия происходит окисление ацетилена по тройной связи (разрыв π -связи) с промежуточным образованием щавелевой кислоты, которая дальше окисляется до диоксида углерода:



Во втором случае (с бромной водой) по месту разрыва тройной связи присоединяется бром с образованием тетрабромэтана:



Ацетилен широко используется в технике, например, для получения уксусной кислоты (гидратации ацетилена по реакции Кучерова) и хлористого винила – исходного продукта для получения поливинилхлорида и т.д. напишите эти реакции.

Опыт № 4. Бромирование ароматических углеводов

Опыт проводят параллельно с бензолом и толуолом. 1 мл исследуемого углеводорода помещают в пробирку. В каждую пробирку добавляют по 1 мл раствора брома. После встряхивания делят каждую смесь на две части, отливая половину ее объема в чистую пробирку. Одну часть каждой смеси с раствором брома оставляют стоять в штативе; другую часть нагревают до кипения, после чего также ставят пробирку в штатив.

Признаками идущей реакции бромирования является исчезновение окраски брома и выделение дымящего на воздухе бромистого водорода. В условиях опыта бромирование толуола протекает на холоду медленно, но вполне отчетливо, а при нагревании – очень быстро.



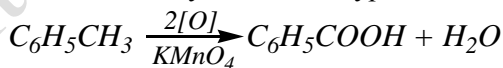
Бромирование бензола не обнаруживается даже при кипячении.

Опыт № 5. Окисляемость ароматических углеводородов

Опыт одновременно проводят с бензолом и толуолом.

Помещают в две пробирки по 1 мл раствора $KMnO_4$ (розовый) и по 1 мл 2н. серной кислоты. Затем добавляют в одну пробирку 1 мл бензола, а в другую – 1 мл толуола. Сильно встряхивают обе пробирки в течение нескольких минут. Одна из смесей (с толуолом) быстро изменяет окраску, что, прежде всего, заметно на поверхностях раздела между углеводородом и водным слоем. Окраска другой смеси (с бензолом) не изменяется. Это указывает на устойчивость бензола к окислителям. Гомологи бензола окисляются сравнительно легко; их окисление ведет к образованию ароматических карбоновых кислот, причем каждая боковая цепь бензольного ядра независимо от ее длины превращается в карбоксильную группу. Число и расположение этих групп в продукте окисления позволяет судить о строении подвергнутого окислению вещества.

Окисление толуола идет по уравнению:



Вопросы для самоконтроля

1) Каковы типы гибридизации атомов углерода в органических соединениях? Охарактеризуйте предельные и непредельные углеводороды, получение и свойства.

2) Как в лабораторных условиях отличить друг от друга метан, этилен, ацетилен, диметилацетилен?

3) В чем заключается особенность строения ароматических соединений; реакционная способность. Что такое заместители I и II рода. Правило ориентации.

4) Какие из изомеров пентена могут быть использованы для получения третичных спиртов? Напишите реакции и назовите продукты.

5) Напишите схему получения изопрена из ацетилена (по Фаворскому).

6) Расположите в ряд по увеличению температуры кипения этан, изобутан, пропан, пропен, бутан, гексадиен.

7) Напишите и назовите по систематической и рациональной номенклатуре все изомеры углеводорода C_7H_{14} .

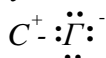
8) Напишите качественную реакцию на ацетилен и его монопроизводные.

9) Объясните, почему алкены гидратируются в кислой среде (напишите реакцию) и не гидратируются в водных растворах щелочей.

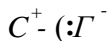
Тема " ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ "

Введение в молекулу алкана или алкена атома галогена резко изменяет свойства органического соединения. Нарушается электронная симметрия атомов, сильно возрастает величина дипольного момента. Так, если у пропана она равна нулю, то у н-пропил-хлорида дипольный момент достигает 2,10.

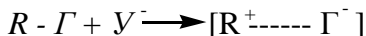
Таким образом, связь C–Г имеет большую длину по сравнению со связью C–H, и электронная пара сдвинута в сторону галогена, стремящегося завершить восьмиэлектронную оболочку – октет:



Эта особенность строения галогенопроизводных обуславливает их химические свойства. Реакции протекают в среде полярных растворителей с разрывом связи C–Г по гетеролитическому типу:

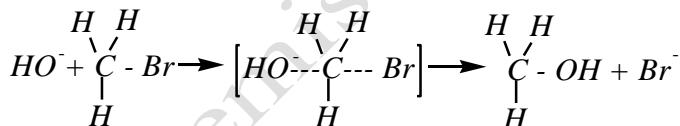


Так как атом углерода, соединенный с галогеном, имеет положительный заряд, то он атакуется отрицательной (нуклеофильной) частицей. Приближение нуклеофильной частицы еще больше растягивает связь С-Г вплоть до ее полного разрыва и образования продуктов реакции:

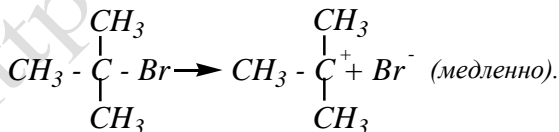


Такой тип химической реакции называется реакцией нуклеофильного замещения. В зависимости от строения молекулы галогенопроизводного скорость нуклеофильного замещения определяется либо частотой столкновения двух реагентов – бимолекулярное нуклеофильное замещение SN_2 , либо устойчивостью образующегося карбониевого иона – мономолекулярное нуклеофильное замещение SN_1 .

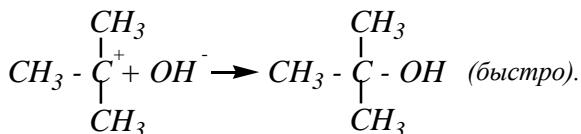
Механизм SN_2 более вероятен для первичных галогенопроизводных, где атом углерода с положительным зарядом открыт для нуклеофильной атаки:



Мономолекулярное нуклеофильное замещение протекает легче для галогенопроизводных с «закрытым» положительно заряженным углеродным атомом, где более вероятно образование устойчивого карбокатиона:

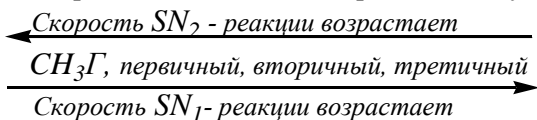


Здесь практически происходит диссоциация соединения под действием полярного растворителя, а затем химическая реакция:



Т.к. скорость реакции определяется наиболее медленной ее стадией (лимитирующей), то она является мономолекулярной, поскольку в ее медленной стадии участвует одна молекула (молекулы растворителя не учитываются).

Реакционная способность галогенопроизводных различного строения может быть выражена следующей схемой:



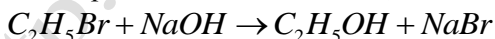
Кроме нуклеофильного замещения, для галогенопроизводных характерны реакции элиминирования – отщепления атомов галогена или галогена и водорода с образованием олефинов.

Лабораторная работа 2. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ

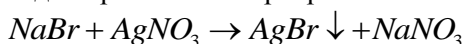
Цель работы: ознакомиться с получением и свойствами галогенопроизводных углеводородов.

Опыт № 1. Гидролиз галогеналкилов при действии щелочей

1) Около 0,5мм бромистого этила поместите в пробирку и добавьте 1-2 мл 5%-ного раствора едкого натра. Очень осторожно нагрейте смесь до кипения, затем охладите.



2) Далее нужно провести качественную реакцию на бромиды. Для этого часть водно-щелочного слоя слейте в другую пробирку с азотной кислотой (1:5) и добавьте несколько капель 1%-ного раствора азотнокислого серебра. Выпадает белый осадок бромистого серебра.

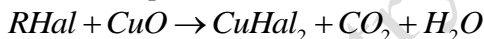


Таким образом, галогенпроизводные реакционноспособны. Для них характерны реакции нуклеофильного замещения.

Опыт № 2. Проба Бейльштейна

Медную проволоку, загнутую на конце петлей и вставленную другим концом в корковую пробку, прокалите в пламени горелки до исчезновения посторонней окраски пламени. Остывшую петлю, покрывшуюся черным налетом окиси меди, опустите в пробирку с хлороформом. Смоченную веществом петлю внесите в пламя горелки: немедленно появится характерная ярко-зеленая окраска пламени, вследствие образования летучего соединения меди с хлором.

Эта реакция является качественной на галогены. Метод основан на способности окиси меди при высокой температуре разлагать галогенсодержащие органические соединения с образованием галогенидов Cu(II) . Наличие галогена определяется по окраске пламени.

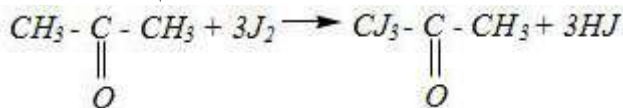


При наличии в пробе галогенов образующиеся CuHal_2 восстанавливаются до CuHal , которые, испаряясь, окрашивают пламя: CuCl и CuBr - в сине-зеленый цвет, CuI - в зеленый. Фторорганические соединения не окрашивают пламя, т.к. CuF нелетуч. В зависимости от содержания галогенов окрашивание исчезает мгновенно или наблюдается в течение 1-2 с. Предел обнаружения галогенсодержащего соединения менее 0,1 мкг.

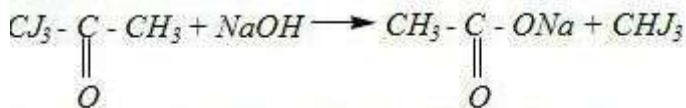
Способ предложен Ф. Ф. Бейльштейном в 1872 году. Поэтому носит название "проба Бейльштейна".

Опыт № 3. Получение йодоформа из ацетилена.

Галогенпроизводные с тремя атомами галогенов на один атом углерода (йодоформ CHI_3 , бромформ CHBr_3) легко получаются из ацетона или этилового спирта. Атомы водорода в ацетоне легко замещаются на галогены:



Полученный трииодацетон распадается в щелочной среде с образованием йодоформа:



Поместите в пробирку 1 мл раствора йода в йодистом калии и 2 мл 2 н. NaOH. К обесцвеченному раствору образовавшегося йодоватокислого натрия добавьте с помощью пипетки 1 мл водного раствора ацетона. Немедленно без нагревания выпадает желтовато-белый осадок с характерным запахом йодоформа.

При образовании йодоформа из спирта требуется нагревание смеси для получения промежуточного продукта реакции - альдегида, содержащего карбонильную группу. При наличии в веществе готовой карбонильной группы (что имеет место, например, в уксусном альдегиде или в ацетоне) йодоформ образуется моментально и без нагревания.

Йодоформная проба на ацетон очень чувствительна и позволяет определить ацетон в водных растворах уже при содержании его около 0,04 %.

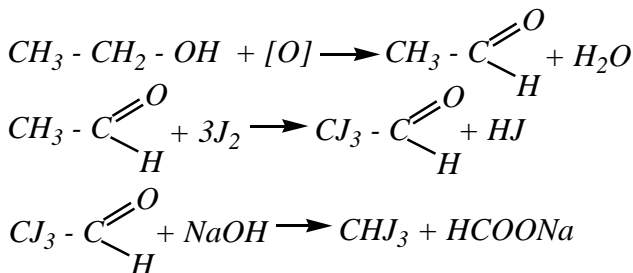
Йодоформ применяют в качестве антисептика.

Опыт № 4. Получение йодоформа CHJ_3 из этилового спирта

Реактивы и материалы: этиловый спирт, едкий натр, 1н. раствор йода в йодистом калии.

В пробирку поместите 5 капель этилового спирта, 5 капель раствора йода в йодистом калии и 5 капель раствора едкого натра. Содержимое пробирки нагрейте, не допуская закипания раствора, так как в кипящем растворе йодоформ расщепляется щелочью. Появится беловатая взвесь, на которой постепенно при охлаждении образуются кристаллы йодоформа. Если взвесь растворится, то добавьте еще 15-20 капель раствора йода к теплой смеси и тщательно перемешайте содержимое пробирки, пока не начнется выделение кристаллов.

Схема реакции:



Йодоформ образует кристаллы желтого цвета с температурой плавления 119°C , обладает сильным, очень навязчивым запахом. Это прекрасный антисептик.

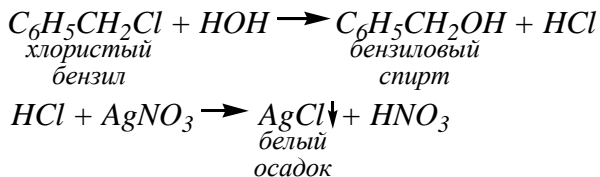
Опыт № 5. Подвижность галогена в ароматических галогенпроизводных

Опыт одновременно проводят с хлорбензолом ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) и хлористым бензилом ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$). Помещают в две пробирки по 1 капле хлористого бензола и хлористого бензила, по 5 капель водного раствора щелочи и нагревают до кипения. К горячим растворам прибавляют по 1 капле раствора азотнокислого серебра. Различие в подвижности галоида, в зависимости от его положения в молекуле, проявляется в обоих опытах очень резко.

Атом галоида, связанный с атомом углерода бензольного ядра (в хлорбензоле), не отщепляется при гидролизе, так как прочно связан с ядром за счет сопряжения неподеленных электронных пар галогена с p-электронами бензольного ядра:



Атом галогена у α -углеродного атома боковой цепи (в хлористом бензиле) обладает подвижностью и легко отщепляется при гидролизе.

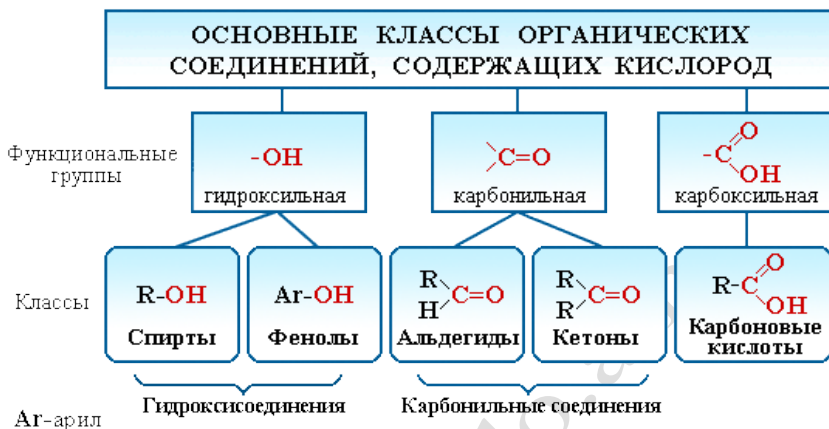


Вопросы для самоконтроля

- 1) Охарактеризуйте галогенпроизводные, строение, свойства, способы получения, реакции нуклеофильного замещения, их механизмы.
- 2) В каком соединении галоген обладает наибольшей реакционной способностью, почему? Расположите в ряд по увеличению реакционной способности хлорэтил, хлорбензол, хлорбензил, хлорвинил.
- 3) Напишите схему получения из ацетилена хлорбензола и хлорбензила. Каковы условия реакции?
- 4) Из каких галогензамещенных можно получить по реакции Вюрца 2-метилбутан?
- 5) Какие углеводороды получаются при действии металлического натрия на смесь йодистого метила и йодистого пропила? Напишите реакции.
- 6) Напишите реакцию гидролиза третичного бромистого бутила с указанием механизма реакции.

Тема "Кислородсодержащие соединения"

Существует огромное число органических соединений, в состав которых наряду с углеродом и водородом входит кислород. Атом кислорода содержится в различных функциональных группах, определяющих принадлежность соединения к конкретному классу.



Гидроксисоединения. Спирты. Фенолы

Спиртами называют соединения общей формулы $R-OH$, где R – любая алкильная или замещенная алкильная группа. Химические свойства спиртов определяются присутствием реакционноспособной гидроксильной группы и строением связанного с ней радикала. Связи углерод – кислород $C-O$ и кислород – водород $O-H$ поляризованы. Дипольный момент н-бутана $C_4H_{10} = 0$, н-бутилового спирта – 1,63. Отрицательным концом диполя в спиртах является кислород, как наиболее электроотрицательный элемент. Такой электронный характер гидроксильной группы предопределяет ее склонность к реакциям гетеролитического типа, в ходе которых может разрываться либо связь $C-O$, либо связь $O-H$. Это могут быть реакции замещения, в которых происходит замена OH или H , или элиминирования, когда образуется двойная связь.

В зависимости от числа гидроксильных групп спирты разделяют на одноатомные (метильный CH_3OH , этиловый C_2H_5OH), двухатомные (этиленгликоль $HO-C_2H_4-OH$) и трехатомные (глицерин $CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)$). Спирты могут быть предельными и непредельными. Предельные одноатомные спирты имеют общую формулу ROH .

В зависимости от того, при каком углеродном атоме (первичном, вторичном или третичном) находится гидроксил,

различают спирты первичные $R-CH_2-OH$, вторичные $R_2-CH-OH$ и третичные R_3C-OH .



Спирты, содержащие до C_{10} , при комнатной температуре-жидкости, а с C_{11} и выше – твердые вещества. Спирты до C_3 растворяются хорошо в воде, по мере увеличения молекулярной массы растворимость их уменьшается.

Химические свойства спиртов обусловлены присутствием реакционноспособной гидроксильной группы.

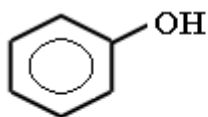
Спирты – вещества нейтральные, но в некоторой степени они проявляют амфотерные свойства, т.е. водород в гидроксильной группе замещается металлом при взаимодействии спиртов со щелочными металлами. Основные свойства спиртов проявляются при взаимодействии их с кислотами (реакция этерификации).

Кислотные свойства у спиртов очень слабые, слабее, чем у воды, что объясняется наличием электрононорных алкильных радикалов, увеличивающих электронную плотность кислорода гидроксигруппы.

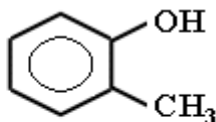
Многоатомные спирты характеризуются более сильными кислотными свойствами. Это проявляется в реакциях с гидроксидом меди.

Фенолы – гидроксисоединения, в молекулах которых OH-группы связаны непосредственно с бензольным ядром.

Простейший одноатомный фенол – C_6H_5OH ,

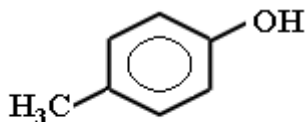


Фенол



орто-Крезол

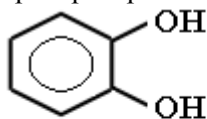
(1-гидрокси-
2-метилбензол)



пара-Крезол

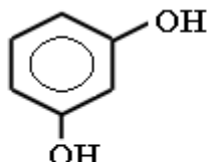
(1-гидрокси-
4-метилбензол)

В зависимости от числа OH-групп различают одноатомные фенолы (например, вышеприведенные фенол и крезолы) и многоатомные. Среди многоатомных фенолов наиболее распространены двухатомные:



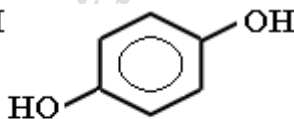
Пирокатехин

(1,2-дигидрокси-
бензол)



Резорцин

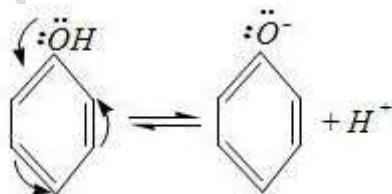
(1,3-дигидрокси-
бензол)



Гидрохинон

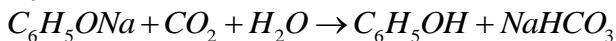
(1,4-дигидрокси-
бензол)

Вследствие эффекта сопряжения неспаренных электронов атома кислорода и π -электрона бензольного кольца ослабляется связь водорода с кислородом в гидроксильной группе, и у фенола появляются кислотные свойства. Одновременно увеличивается подвижность атомов водорода в бензольном кольце. Это сказывается, например, в легкости образования трибромфенола.



Кислотные свойства фенола проявляются в том, что он, в отличие от предельных спиртов, реагирует со щелочью с образованием фенолята натрия.

Однако фенол очень слабая кислота, более слабая, чем угольная. Константа диссоциации для фенола 10^{-10} , для угольной кислоты – 10^{-7} , поэтому фенол выделяется из фенолята при действии угольной кислоты:

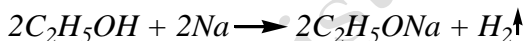


Лабораторная работа 3. СПИРТЫ. ФЕНОЛЫ.

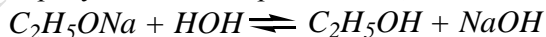
Цель работы: ознакомиться со свойствами спиртов и фенолов.

Опыт № 1. Образование этилата натрия

Налейте в сухую пробирку 1мл этилового спирта и поместите маленький кусочек металлического натрия. Сейчас же начнется бурное выделение водорода. На дне пробирки останется беловатый осадок этилата натрия:



Алкоголяты спиртов легко разлагаются водой, т.к. спирты более слабые кислоты, чем вода. Осторожно добавьте несколько капель дистиллированной воды к полученному алкоголяту для полного растворения; иногда наблюдается незначительная вспышка за счет остатков непрореагировавшего натрия (если он был взят в избытке). Поэтому вначале нужно добавить спирт, чтобы натрий полностью прореагировал, а затем воду. При добавлении к раствору одной капли спиртового раствора фенолфталеина цвет меняется на красный, т.к. этилат натрия в присутствии воды разлагается, выделяя едкую щелочь:



Опыт № 2. Окисление этилового спирта нагретой медной проволокой (оксидом меди)

Спирты обладают способностью к окислению. Первичные спирты окисляются до альдегидов, вторичные – до кетонов, третичные окисляются с разрушением молекул и

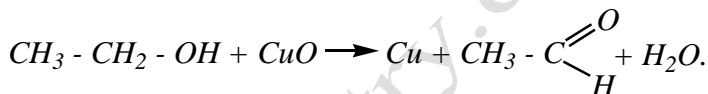
образованием смеси кислот и кетонов. Окисление может быть вызвано такими окислителями, как хромовая смесь ($K_2Cr_2O_7$), перманганат калия ($KMnO_4$), оксиды металлов.

1) Поместите в пробирку 1 мл этилового спирта.

2) Возьмите небольшую спираль из медной проволоки.

Держа спираль за пробку на верхнем конце, нагрейте ее докрасна в окислительном пламени горелки. Удалив спираль из огня, убедитесь, что она покрылась слоем окиси меди черного цвета. Еще горячую спираль сейчас же опустите в пробирку со спиртом. Черная поверхность спирали мгновенно превращается в золотистую за счет восстановления окиси меди. Одновременно можно определить образование ацетальдегида (CH_3CHO) по характерному резкому запаху.

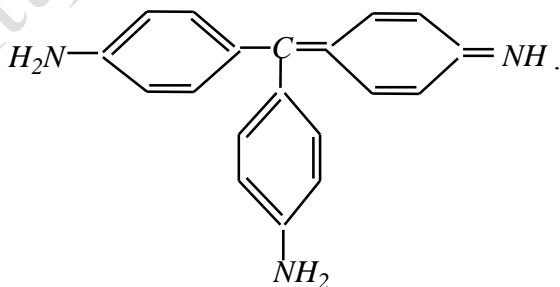
Реакция окисления выражается уравнением:



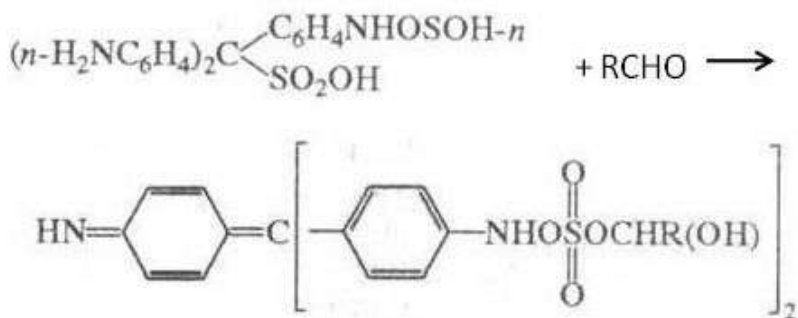
Дегидрирование метилового спирта в присутствии металлических катализаторов служит методом промышленного получения формальдегида:



3) Для идентификации альдегида необходимо провести качественную цветную реакцию с фуксинсернистой кислотой. Формула фуксинсернистой кислоты (реактив Шиффа), записывается так:



Удалите из пробирки медную спираль и введите в пробирку несколько капель раствора фуксинсернистой кислоты.



В присутствии альдегида появляется малиново-красное окрашивание, интенсивность которого постепенно усиливается.

Опыт № 3. Окисление этилового спирта марганцовокислым калием

Окисление спиртов можно проводить с помощью марганцовокислого калия (KMnO_4). Поместите в пробирку 1 мл этилового спирта, 1 мл раствора марганцовокислого калия и 10 капель 2н. раствора серной кислоты. Проверьте, можно ли в данном случае заменить серную кислоту соляной.

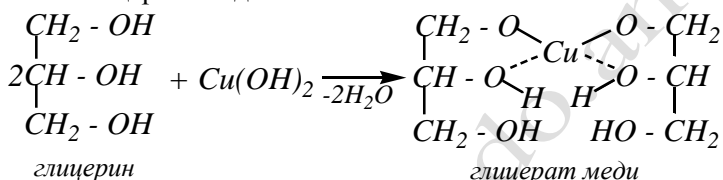
Слегка нагрейте пробирку в пламени горелки. Сейчас же начнется обесцвечивание розового раствора. Выпадают бурные хлопья окислов марганца. При некотором избытке серной кислоты они растворяются, давая бесцветный раствор сернокислого марганца. Ощущается характерный запах уксусного альдегида.



Если добавить к 1 мл обесцвеченного раствора 2 мл раствора фуксинсернистой кислоты, постепенно усиливающееся розовое окрашивание раствора указывает на образование уксусного альдегида.

Опыт № 4. Взаимодействие глицерина с гидроксидом меди (качественная реакция на многоатомные спирты)

Поместите в пробирку 2 капли раствора сернокислой меди, 2 капли раствора едкого натра и перемешайте – образуется голубой студенистый осадок гидроксида меди. В пробирку добавьте 1 каплю глицерина и взболтайте содержимое. Осадок растворится и появится темно-синее окрашивание вследствие образования глицерата меди:



Глицерин – трехатомный спирт. Кислотность его больше, чем одноатомных спиртов: увеличение числа гидроксильных групп усиливает кислотный характер.

Глицерин легко образует глицераты с гидроксидами тяжелых металлов. Однако способность его образовывать металлические производные (глицераты) объясняется не столько его повышенной кислотностью, сколько тем, что при этом образуются внутрикомплексные соединения, обладающие особой устойчивостью. Соединения такого типа часто называют хелатными (от греческого слова «хела» - клешня).

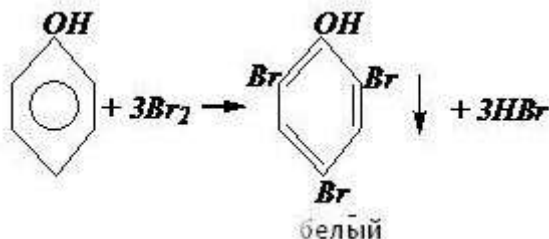
Опыт № 5. Растворимость фенола в воде

Поместите в пробирку немного фенола, добавьте 1 мл воды и взболтайте. Получится мутная жидкость - эмульсия фенола, который трудно растворяется в воде.

При стоянии такая эмульсия постепенно расслаивается, причем внизу будет раствор воды в феноле или жидкий фенол, а сверху - раствор фенола в воде. Прибавляя по каплям воду, каждый раз встряхивайте пробирку, пока не получится прозрачный раствор фенола в воде.

Опыт № 6. Образование трибромфенола

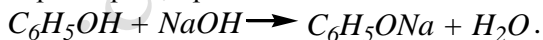
Поместите в пробирку 1 мл бромной воды и добавьте 0,5 мл прозрачного раствора фенола в воде. Немедленно происходит обесцвечивание бромной воды и выделение белого осадка трибромфенола:



Реакция используется, как качественная на фенол (1:100000). Под влиянием гидроксильной группы атомы водорода в бензольном ядре приобретают подвижность и очень легко замещаются бромом.

Опыт № 7. Доказательство кислотного характера фенола

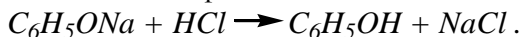
К эмульсии фенола в воде добавьте 1 мл 2н. NaOH . Эмульсия становится прозрачной, так как образуется фенолят натрия, хорошо растворимый в воде:



Из фенолята фенол может быть вытеснен диоксидом углерода и минеральными кислотами.

Этилат натрия образуется только при действии на этиловый спирт металлического натрия. Фенол проявляет более сильные кислотные свойства, чем этиловый спирт.

К части прозрачного раствора фенолята натрия добавьте 0,5 мл 2н. HCl . Жидкость моментально мутнеет, вследствие выделения свободного фенола:



Таким образом, фенол малорастворим и является слабой кислотой. Слабее соляной кислоты, но сильнее воды.

Опыт № 8. Разложение фенолята натрия кислотой

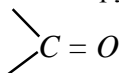
К части прозрачного раствора фенолята натрия, полученного в опыте 17, добавьте 0,5 мл 2н. соляной кислоты HCl. Вследствие выделения свободного фенола, жидкость моментально мутнеет.

Вопросы для самоконтроля

- 1) Охарактеризуйте строение и номенклатуру спиртов.
- 2) Охарактеризуйте фенолы, их строение и номенклатуру.
- 3) Напишите реакции нуклеофильного замещения спиртов.
- 4) Охарактеризуйте химические свойства фенола. Реакции электрофильного замещения.
- 5) Напишите реакции окисления н-бутилового спирта, вторбутилового спирта и изобутилового спирта. Назовите продукты реакции.
- 6) Какие органические вещества могут быть получены из этилового спирта при взаимодействии его с серной кислотой в различных условиях? Напишите схемы этих реакций.
- 7) Расположите в порядке увеличения температуры кипения следующие спирты: бутиловый, изобутиловый, этиловый, пропиловый. Объясните.
- 8) Как в лабораторных условиях отличить одноатомный спирт от многоатомного?

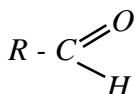
Тема "Карбонильные соединения – альдегиды и кетоны"

Важным классом кислородных производных алканов являются карбонильные соединения. Их можно рассматривать как алканы, в которых оба атома водорода при одном углероде замещены на двухвалентный атом кислорода. Таким образом, функциональной группой карбонильных соединений является карбонильная группа:

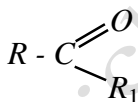


Карбонильные соединения делятся на две большие подгруппы – альдегиды и кетоны, в реакциях которых есть много общего, но имеются и существенные различия.

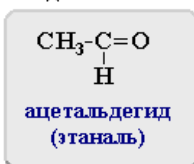
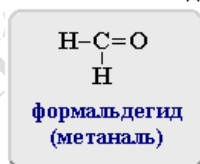
В молекуле альдегида карбонильная группа связана с радикалом и обязательно с атомом водорода. Общая формула:



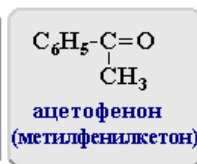
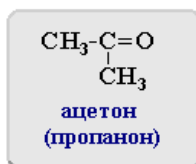
В молекуле кетона обе валентности карбонильного углерода затрачиваются на соединение с радикалами. Общая формула:



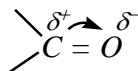
Альдегиды



Кетоны



Двойная связь карбонильной группы оксосоединений сильно поляризована из-за большой разности в электроотрицательности атомов кислорода и углерода:



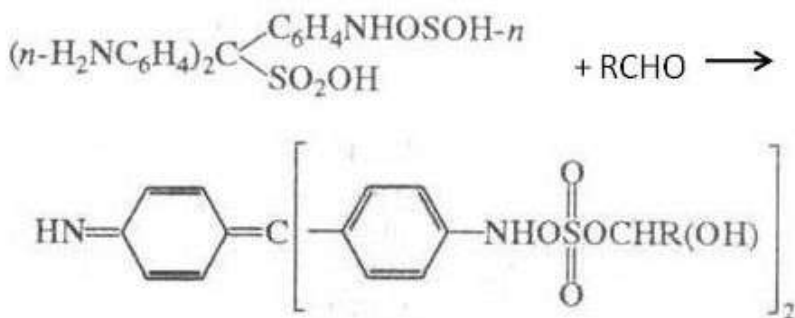
Это является причиной высокой реакционной способности альдегидов и кетонов, особенно в реакциях нуклеофильного присоединения.

Лабораторная работа №4. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Цель работы: ознакомиться со свойствами карбонильных соединений.

Опыт № 1. Цветная реакция на альдегиды с фуксинсернистой кислотой

В пробирку поместите 1 мл раствора фуксинсернистой кислоты и добавьте несколько капель 40%-ного раствора формальдегида. Раствор фуксинсернистой кислоты при добавлении раствора формальдегида постепенно окрашивается в фиолетовый цвет.



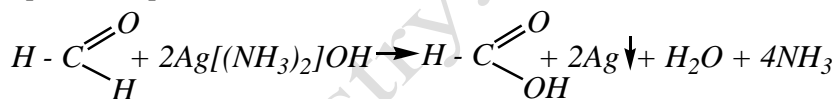
Опыт № 2. Окисление формальдегида аммиачным раствором гидроксида серебра

Альдегиды, в отличие от кетонов, настолько легко окисляются, что могут служить хорошими восстановителями, например, окислов металлов: серебра, меди, висмута и др. Особенно быстро реакция восстановления протекает в

присутствии едкой щелочи. Хорошим реактивом на альдегид служит бесцветный аммиачный раствор оксида серебра.

Опыт проводится следующим образом. В чистую сухую пробирку поместите 1 мл 0,2 н. раствора $AgNO_3$, затем сразу прибавьте 1 мл 2 н. раствора NH_4OH . Образующийся бурый осадок гидрата окиси серебра растворяется в избытке аммиака. К прозрачному раствору в пробирке добавьте 1 мл 1%-ного раствора формалина. Если пробирку слегка подогреть над пламенем газовой горелки, серебро может выделиться в виде зеркального блестящего налета. Вот почему реакцию восстановления аммиачного раствора оксида серебра называют часто реакцией «серебряного зеркала». Положительной реакцией считается почернение или даже побурение бесцветного раствора за счет выделения металлического серебра.

Уравнение реакции:



Опыт № 3. Окисление формальдегида гидроксидом меди в щелочном растворе

Поместите в пробирку 2 мл 2 н. $NaOH$, разбавьте 2 мл воды и добавьте 1 мл 0,2 н. $CuSO_4$. К выпавшему осадку гидроксида меди прибавьте 0,5 мл 40%-ного формалина и взболтайте раствор. Нагрейте верхнюю часть пробирки только до кипения. Если пробирка была совершенно чиста, то в верхней части выделится красный осадок металлической меди. Напишите уравнение реакции.

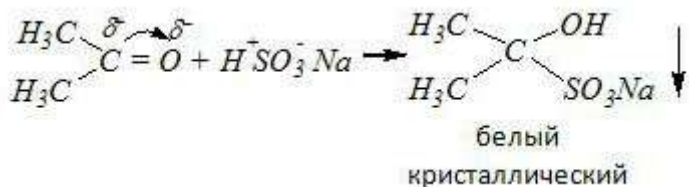
Опыт № 4. Реакция ацетона с бисульфитом натрия

Реакция с бисульфитом натрия используется для качественного определения альдегидов и кетонов, а также для их выделения и очистки.

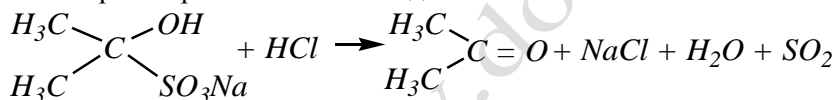
Поместите в пробирку 1 мл насыщенного раствора бисульфита натрия ($NaHSO_3$), добавьте 1 мл ацетона. После

интенсивного встряхивания немедленно начинает выпадать кристаллический осадок бисульфитного соединения ацетона.

Уравнение реакции:



Для выделения альдегидов и кетонов отфильтрованное от примесей бисульфитное соединение разлагают действием разбавленного раствора кислоты или соды:



Опыт 5. Получение фенилгидразона бензальдегида.

В пробирку поместите 0,5 мл солянокислого фенилгидразина и прибавьте немного кристаллов уксуснокислого натрия. Затем при встряхивании прибавьте 0,5 мл бензальдегида. Выпадут кристаллы фенилгидразона. Напишите уравнения реакций.

Опыт 6. Получение оксимов ацетона и ацетофенона.

При взаимодействии альдегидов и кетонов с гидроксиламином образуются оксимы.

Для получения раствора гидроксиламина в пробирку поместите 3 мл раствора солянокислого гидроксиламина и нейтрализуйте его безводным карбонатом натрия. Нейтрализацию проведите до прекращения выделения пузырьков диоксида углерода. Полученный раствор гидроксиламина охладите и добавьте 1 мл ацетона или 1 мл ацетофенона, энергично встряхните. После энергичного встряхивания охладите пробирку под струей воды. Выпадают белые кристаллы оксима.

Напишите уравнения реакций.

Опыт 7. Конденсация ацетальдегида в щелочной среде.

В пробирку поместите 2 мл 40%-ного раствора ацетальдегида, добавьте 1 мл 2 н. раствора NaOH и смесь медленно нагрейте до кипения. Жидкость постепенно приобретает резкий запах, желтеет и бурит. На дне пробирки образуется альдол. Такая реакция, протекающая под влиянием оснований, называется альдольной конденсацией. Напишите уравнение реакции.

Опыт 8. Получение ацетона из уксуснокислого натрия

В сухую пробирку, снабженную пробкой с газоотводной трубкой, поместите обезвоженный уксуснокислый натрий. Высота слоя около 2 см. Нижний конец трубки опустите в пробирку с водой.

При нагревании пробирки в пламени горелки уксуснокислый натрий сначала плавится, потом начинает разлагаться с выделением ацетона, пары которого растворяются в пробирке с водой. Появляется характерный запах ацетона.

Напишите уравнения реакции.

Вопросы для самоконтроля

- 1) Почему для оксосоединений (альдегидов и кетонов) характерны реакции нуклеофильного присоединения?
- 2) Охарактеризуйте механизм реакции нуклеофильного присоединения. Приведите пример.
- 3) Расположите следующие соединения в порядке возрастания активности карбонильной группы: уксусный альдегид, формальдегид, метилэтилкетон, бензальдегид, ацетофенон. Объясните принцип расположения.
- 4) Какие из известных вам соединений дают реакцию серебряного зеркала. Приведите примеры.
- 5) Напишите схемы получения пропионового альдегида тремя способами.

6) Какой цветной реакцией можно обнаружить альдегиды?

7) При помощи каких реакций можно разделить смесь, состоящую из этилового спирта и ацетона?

8) Напишите реакцию окисления н-бутилового спирта, вторичного бутилового спирта и изобутилового спирта. Назовите продукты реакции.

9) Напишите все реакции пропионового альдегида с участием карбонильной группы.

10) В чем заключается взаимное влияние функциональных групп в молекуле бензальдегида? Приведите соответствующие реакции.

Тема "Карбоновые кислоты. Мыла."

Карбоновые кислоты – это производные алканов, содержащие карбоксильную группу COOH .

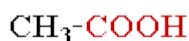
Карбоновые кислоты классифицируют по двум структурным признакам.

1) По числу карбоксильных групп карбоновые кислоты подразделяются на:

одноосновные (монокарбоновые)



Муравьиная
кислота

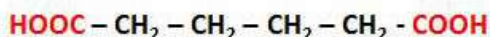


Уксусная
кислота

многоосновные (поликарбоновые)



Малоновая
кислота



Адипиновая кислота

2) По характеру углеводородного радикала различают кислоты:

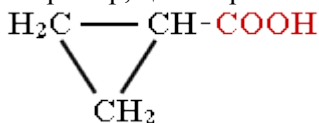
предельные (например, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$);

непредельные ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{COOH}$);

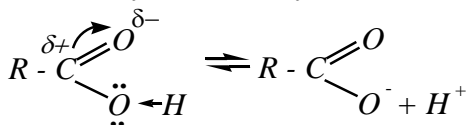
ароматические ($\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$).

алициклические,

например, циклопропанкарбоновая кислота



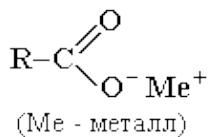
Химические свойства карбоновых кислот обусловлены присутствием в их молекуле карбоксильной группы COOH , строение которой и распределение в ней электронной плотности определяет высокую химическую активность этих соединений:



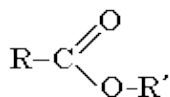
Карбоновые кислоты – ассоциированные жидкости, но в отличие от спиртов, их ассоциация носит строго регулярный характер. Они образуют димеры, в которых две молекулы кислоты связаны водородными связями.

Ароматические кислоты – кристаллические вещества, малорастворимые в воде и хорошо растворимые в полярных органических растворителях. Константы их диссоциации немного выше, чем у гомологов уксусной кислоты, кроме муравьиной. Это связано с большим положительным индуктивным эффектом сравнительно с фенилом. Ароматические кислоты обладают всеми общими свойствами карбоновых кислот.

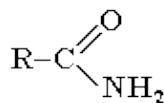
Кислоты образуют многочисленный ряд функциональных производных, в которых содержится модифицированная карбоксильная группа. Такие производные получают замещением или водорода карбоксильной группы, или всего гидроксила.



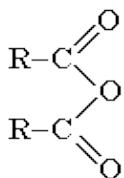
Соли



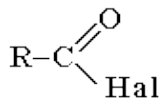
Сложные эфиры



Амиды

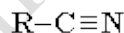


Ангидриды



(Hal - галоген)

Галогенангидриды



Нитрилы

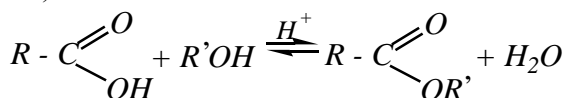
К первому типу производных относятся соли карбоновых кислот и сложные эфиры.

Соли образуются при нейтрализации карбоновых кислот основаниями. Натриевые и калиевые соли высших жирных кислот (например, стеариновой, рицинолевой и других), получаемые действием щелочи на растительные и животные жиры, называются мылами. Этот процесс осуществляется в мыловарении, отсюда реакции гидролиза сложных эфиров получили название омыление.

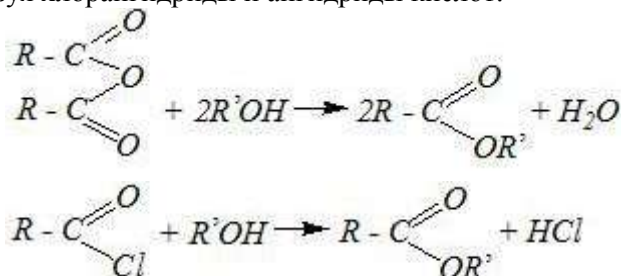
Мыла являются поверхностно-активными веществами. Натриевые и калиевые мыла растворимы в воде, при растворении сильно гидролизуются. Кальциевые и магниевые соли высших жирных кислот (кальциевые и магниевые мыла) плохо растворимы в воде, поэтому в жесткой воде мыло дает осадок и не выполняет своей функции.

В сложных эфирах атом водорода карбоксильной группы замещается на углеводородный радикал.

Сложные эфиры можно получить по реакции этерификации (непосредственным взаимодействием спиртов с кислотами):

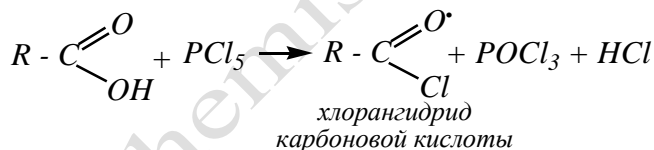


Реакция обратима и для сдвига равновесия в сторону образования сложного эфира требуются специальные условия (присутствие катализатора, нагревание, связывание выделяющейся воды). Очень часто эти соединения получают, используя хлорангидриды и ангидриды кислот:



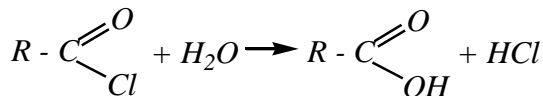
Производные карбоновых кислот, такие как галогенангидриды и амиды, получают при замещении всей гидроксильной группы в молекуле кислоты.

Галогенангидриды кислот образуются при действии галогенидов фосфора на карбоновые кислоты:



Галоген в этих соединениях обладает большой реакционной способностью, поэтому исходя из хлорангидридов, можно получить все производные кислот (соли, ангидриды, сложные эфиры, амиды, нитрилы и т.д.).

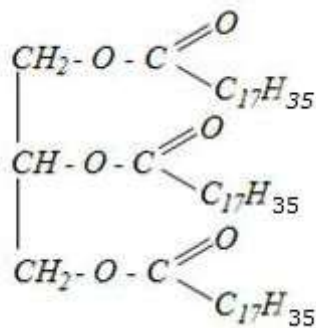
В воде хлорангидриды легко гидролизуются, отщепляя хлористый водород:



К классу сложных эфиров относятся и жиры. Жиры представляют собой сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и высших карбоновых кислот. Различный состав кислотных остатков обуславливает различие в физико-химических и химических свойствах жиров. Жидкие

растительные жиры содержат остатки непредельных карбоновых кислот (олеиновой, линолевой). Твердые жиры животного происхождения содержат остатки предельных карбоновых кислот (стеариновой, пальмитиновой).

Строение предельных жиров следующее:



В одной молекуле могут быть и разные остатки кислот.

Лабораторная работа 5. ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Цель работы: ознакомиться со свойствами карбоновых кислот, эфиров и мыла.

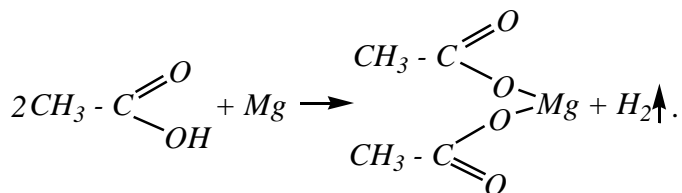
Опыт № 1. Кислотные свойства карбоновых кислот

А. Отношение к индикаторам.

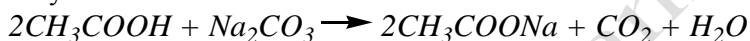
Поместите в три пробирки по 1 мл раствора уксусной кислоты. Добавьте в первую пробирку 3 капли метилового оранжевого, во вторую 3 капли лакмуса и в третью 3 капли фенолфталеина. Отметьте окрашивание, появившееся в пробирках.

Б. Образование солей.

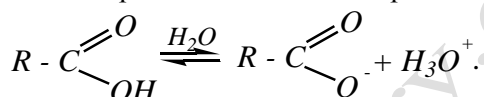
Поместите в пробирку 1 мл раствора уксусной кислоты и добавьте немного магния, наблюдайте выделение газообразного водорода:



Налейте в пробирку 1 мл раствора уксусной кислоты и добавьте несколько крупинок углекислого натрия. Наблюдайте выделение углекислого газа:



Карбоновые кислоты в водном растворе диссоциируют с образованием карбоксилат-аниона и протона:



На легкость отщеплений протона влияет также радикал, связанный с карбоксильной группой. Например, трихлоруксусная кислота является более сильной, чем уксусная.

Опыт № 2. Окисление муравьиной кислоты перманганатом калия

В пробирку налейте 1 мл муравьиной кислоты и 4 мл 25%-ной серной кислоты. К смеси добавьте 1 мл раствора перманганата калия. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, свободный конец которой погрузите в известковую воду.

Содержимое пробирки нагрейте. Раствор в пробирке обесцвечивается, а известковая вода в другой пробирке мутнеет. Напишите уравнения реакций.

Опыт № 3. Устойчивость уксусной кислоты по отношению к окислителям.

К 1 мл раствора перманганата калия, подкисленного 25%-ной серной кислотой, прилейте несколько капель уксусной кислоты.

Раствор перманганата калия не обесцвечивается. Объясните наблюдаемый эффект.

Опыт № 4. Присоединение брома к олеиновой кислоте.

Поместите в пробирку 1 мл бромной воды, добавьте 5 капель олеиновой кислоты и энергично взболтайте. Бромная вода обесцвечивается вследствие присоединения брома к олеиновой кислоте по двойной связи.

Напишите уравнение реакции.

Опыт № 5. Получение уксусноэтилового эфира

Реактивы и материалы:

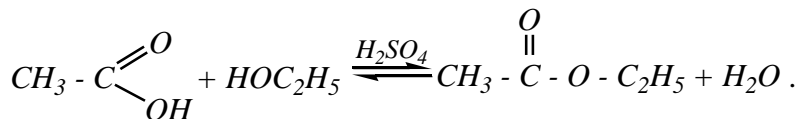
уксусная кислота – 30 мл (0,5л);

этиловый спирт 95%-ный – 45 мл (0,75л);

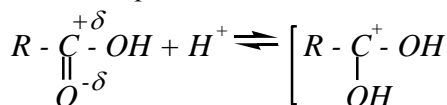
серная кислота, сернокислый натрий, хлористый кальций, углекислый натрий.

В реакционную колбу емкостью 100 мл помещают 15 мл этилового спирта и затем осторожно при перемешивании приливают такой же объем концентрированной серной кислоты. Колбу с помощью насадки соединяют с капельной воронкой и нисходящим холодильником и нагревают на песчаной бане до 140⁰С.

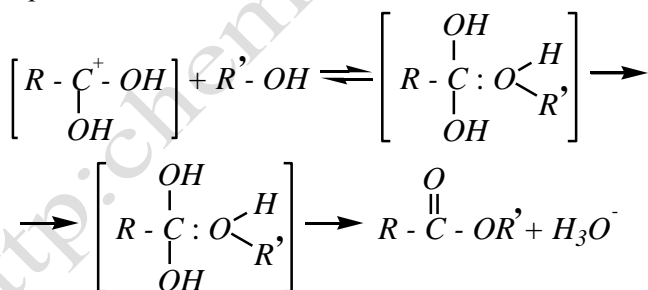
В нагретую смесь постепенно приливают из капельной воронки смесь 30 мл спирта и 30 мл ледяной уксусной кислоты. Приливание ведут с такой же скоростью, с какой отгоняется образующийся эфир. Схема реакции:



Механизм этой реакции, написанный в общем виде, заключается в том, что реакция начинается с присоединения протона (образовавшегося при диссоциации минеральной кислоты) к карбонильному кислороду, имеющему частичный отрицательный заряд:



Вследствие этого увеличивается положительный заряд на атоме углерода карбоксильной группы, что делает его более способным к присоединению нуклеофильного реагента – спирта (за счет положительного заряда осуществляется взаимодействие со свободной электронной парой атома кислорода спирта). Промежуточный комплекс стабилизируется путем отщепления воды от протона:



По окончании реакции дистиллят (для удаления уксусной кислоты) взбалтывают с насыщенным раствором углекислого натрия до тех пор, пока синяя лакмусовая бумажка, опущенная в верхний слой эфира, не перестанет краснеть. Раствор углекислого натрия нужно прибавлять постепенно, т.к. жидкость вспенивается выделяющимся углекислым газом. Смесь переливают в делительную воронку, отделяют эфир от нижнего водяного слоя и для освобождения от примеси спирта взбалтывают его с 15 мл 50%-ного раствора хлористого кальция.

Отделив эфир, его сушат безводным сернокислым натрием и перегоняют на водяной бане из маленькой перегонной колбы.

Выход – около 30г. Температура кипения уксусноэтилового эфира 77,2⁰С.

Уксусноэтиловый эфир используется в качестве растворителя.

Опыт № 6. Получение бензойноэтилового эфира

К 2 мл этилового спирта при встряхивании осторожно добавьте 0,5 мл концентрированной серной кислоты, затем 0,5 г бензойной кислоты. Смесь нагрейте на водяной бане 10 минут, после чего охладите и добавьте 5 мл воды. Образовавшийся эфир всплывает в виде слоя на поверхности воды. Эфир имеет приятный запах.

Напишите уравнение реакции.

Опыт № 7. Получение уксусноизоамилового эфира

Реактивы и материалы:
изоамиловый спирт;
обезвоженный уксуснокислый натрий;
серная кислота.

В сухую пробирку поместить немного (высота слоя около 2мм) порошка обезвоженного уксуснокислого натрия и 10 капель изоамилового спирта. Добавить 3 капли концентрированной серной кислоты и осторожно нагревать содержимое пробирки при встряхивании в пламени горелки. Через некоторое время содержимое пробирки побуреет, и будет ощущаться характерный запах уксусноизоамилового эфира – запах грушевой эссенции.

Записать уравнение реакции.

Опыт № 8. Взаимодействие хлористого ацетила со спиртом

К 1 мл этилового спирта понемногу приливайте равный объем хлористого ацетила при взбалтывании и охлаждении в

холодной воде. Затем, продолжая взбалтывать и охлаждать, добавьте 3 мл воды и осторожно нейтрализуйте кислую жидкость щелочью до слабощелочной реакции на лакмус. Появляется приятный запах уксусноэтилового эфира, слой которого всплывает. Если эфир не отгоняется, его высаливают, добавляя к смеси поваренную соль (в порошке) до насыщения.

Опыт № 9. Определение непердельности жира

Возьмите две пробирки, в одну из них поместите 0,5мл растительного масла, в другую - 0,5 мл расплавленного жира. В обе пробирки прибавьте по 1 мл хлороформа для растворения жира, а затем по 1 мл бромной воды. Содержимое пробирок энергично взболтайте. Наблюдайте изменение окраски и сделайте вывод о степени непердельности взятых жиров.

Напишите уравнение реакции.

Опыт № 10. Варка мыла

В небольшую фарфоровую чашечку поместите 1мл касторового масла и 0,5мл 35%-го раствора едкого натра. Стеклой палочкой размешайте щелочь с маслом до образования однородной эмульсии.

Поставьте чашечку на кольцо с асбестовой сеткой и нагревайте на пламени горелки, все время помешивая смесь стеклой палочкой и придерживая чашку щипцами.

Когда масса начнет густеть, добавьте немного дистиллированной воды и снова нагревайте, время от времени помешивая. Варку продолжайте, пока смесь не станет застывать в виде белых пластинок. Снимите чашку с огня и произведите с помощью фенолфталеина пробу на отсутствие в мыле свободной щелочи. Для этого крупинку мыла положите на предметное стекло и смочите спиртовым раствором фенолфталеина. Правильно сваренное мыло не должно содержать избытка щелочи, и раствор фенолфталеина не должен покраснеть. Покраснение раствора указывает, что омыление еще не закончено, либо имеет место избыток щелочи. Требуется добавить еще несколько капель масла и доварить мыло. Перед

нагреванием реакционной массы в нее следует добавить 1-2 мл воды.

Получив нейтральное мыло, используйте его для всех последующих опытов. Напишите уравнение реакции получения мыла, считая, что гидролизу подвергается тристеарат глицерина.

Опыт № 11. Гидролиз раствора мыла

Поместите в пробирку кусочек сваренного мыла и добавьте 3 капли спиртового раствора фенолфталеина. Изменение окраски не наблюдается. Это подтверждает, что сваренное мыло является смесью солей высших жирных кислот и не содержит свободной щелочи. Прибавьте в пробирку 1-2 мл дистиллированной воды. По мере прибавления воды происходит гидролиз мыла и появляется розовое окрашивание, которое постепенно усиливается. Напишите уравнение реакции.

Опыт № 12. Выделение свободных жирных кислот из мыла

Поместите в пробирку 1 мл приготовленного концентрированного раствора мыла и добавьте к нему 0,5 мл 2 н. раствора соляной кислоты. Немедленно наблюдается выделение свободных жирных кислот. Напишите уравнение реакции.

Опыт № 13. Образование нерастворимых кальциевых солей жирных кислот

Поместите в пробирку 2 мл раствора мыла и добавьте 1 мл раствора хлористого кальция. Энергично перемешайте. Немедленно выпадает белый осадок нерастворимых в воде кальциевых солей жирных кислот.

Напишите уравнение реакции.

Вопросы для самоконтроля

1) Напишите схему строения карбоксильной группы. Объясните инертность карбонильной группы в карбоксиле.

2) Расположите следующие кислоты в порядке увеличения их силы и объясните принцип расположения кислот: уксусная, масляная, муравьиная, бензойная, трихлоруксусная, монохлоруксусная.

3) Как в лабораторных условиях можно разделить смесь, состоящую из пропилового спирта, пропионовой кислоты и пропионового альдегида?

4) Напишите схемы реакций этерификации масляной и бензойной кислот изопропиловым спиртом.

5) Напишите реакции, соответствующие следующей схеме превращения: пропан - пропанол - пропаналь - пропионовая кислота - ангидрид пропионовой кислоты.

6) Напишите реакцию получения бензойной кислоты из толуола.

7) Напишите реакцию сульфирования бензойной кислоты,

8) Какие соединения относятся к сложным эфирам? Приведите примеры.

9) Дайте определение жирам. Приведите пример.

10) Напишите реакцию гидролиза жира в кислой и щелочной среде.

11) Какие соединений называются мылами? Приведите примеры.

12) Напишите реакцию гидролиза мыла. Чему равно pH мыльных растворов?

13) Что такое нерастворимые мыла? Написать реакцию получения нерастворимого мыла.

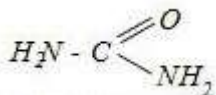
14) Какие соединения относятся к ПАВ? Укажите особенности их строения.

Тема «Азотсодержащие соединения. Амиды, мочевина, нитрилы, амины»

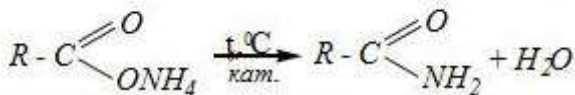
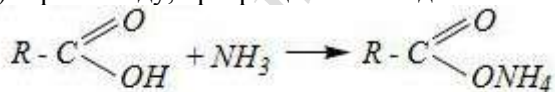
Амиды и нитрилы относятся к азотсодержащим производным карбоновых кислот.



Мочевина (карбамид) является полным амидом угольной кислоты:



Амиды получают при взаимодействии карбоновых кислот с аммиаком. Сначала получается аммониевая соль соответствующей кислоты, которая при нагревании (сухая перегонка) теряет воду, превращаясь в амид:

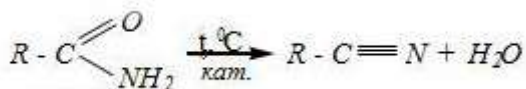


Амиды почти лишены основных свойств аммиака и в водной среде практически нейтральны.

Нитрилы карбоновых кислот получают алкилированием солей синильной кислоты:



или обезвоживанием амидов каталитическим путем:



Нитрилы карбоновых кислот лишены основных свойств. При нагревании с водным раствором кислот или щелочей

амиды и нитрилы гидролизуются, образуя кислоту (или соль) и аммиак.

Лабораторная работа 6. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ. АМИДЫ, МОЧЕВИНА, НИТРИЛЫ, АМИНЫ.

Цель работы: ознакомиться со свойствами азотсодержащих соединений.

Опыт № 1. Синтез ацетамида

Реактивы:

уксусная кислота ледяная 30г (0,5м);

углекислый аммоний 15г (0,13м);

бензол, уксусно-этиловый эфир (или серный эфир)

В круглодонную колбу емкостью 100 мл налейте уксусную кислоту, постепенно прибавьте углекислый аммоний (при этом наблюдается вспенивание от выделения углекислого газа). В колбу бросьте кипяtilьные камушки и присоедините к небольшой фракционной колонке с термометром и коротким воздушным нисходящим холодильником.

Смесь нагревайте 40-50 минут до закипания, наблюдая, чтобы жидкость не перегонялась. Затем усилие нагревание и, используя в качестве приемника мерный цилиндр, регулируйте отгонку таким образом, чтобы за 10 минут отгонялось около 5 мл жидкости. Когда температура паров достигнет 100°C, удалите воздушный холодильник и отводную трубку колонки вставьте непосредственно в сухой приемник, который погрузите в чашку с холодной водой, продолжайте перегонку. Когда

температура поднимется до 210°C, смените приемник и перегоните почти чистый ацетамид в пределах 210 - 216°C. Выход около 2 г.

Напишите уравнения реакций.

Опыт № 2. Гидролиз ацетамида

Растворите 0,6 – 1г. ацетамида в 5 - 7 мл дистиллированной воды, определите pH раствора, используя универсальную индикаторную бумажку, разделите его на две части и проведите следующие реакции.

В одну пробирку добавьте раствор едкого натра и прокипятите. Появится характерный запах аммиака, выделяющегося при гидролизе.

Напишите уравнения реакций.

В другую пробирку добавьте немного разбавленной серной кислоты, и прокипятите. В этом случае отсутствует запах аммиака, который связывается серной кислотой, но обнаруживается запах уксусной кислоты (продукта гидролиза).

Напишите уравнения реакций.

В присутствии щёлочи гидролиз ацетамида ускоряется ионами OH^- , а уксусная кислота связывается избытком щелочи. В присутствии кислоты гидролиз ацетамида ускоряется ионами H^+ , а аммиак связывается избытком кислоты.

Опыт № 3. Гидролиз мочевины

К 1 мл раствора мочевины добавьте 2 мл прозрачной баритовой воды и смесь нагрейте. Наблюдается образование двух продуктов реакции: газа, обнаруживаемого по запаху и посинению лакмусовой бумажки, и карбоната бария, выпавшего в осадок. Напишите уравнения реакции.

Опыт № 4. Взаимодействие мочевины с азотистой кислотой

К 1 мл раствора мочевины добавьте 0,5 мл раствора нитрита (соли азотистой кислоты) и разбавленную серную кислоту по каплям при встряхивании и охлаждении. Наблюдается обильное выделение газа, который не имеет ни резкого запаха, ни бурой окраски. При протекании этой реакции выделяется углекислый газ и азот. Реакция называется реакцией А.П.Бородина. Напишите уравнение реакции.

Опыт № 5. Взаимодействие мочевины с гипобромидом натрия.

К 1 мл раствора мочевины добавьте по каплям раствор гипобромид натрия. Наблюдается обильное выделение бесцветного газа (азота).

Напишите уравнение реакции.

Эта реакция так же, как и предыдущая, может служить для количественного определения мочевины.

Опыт № 6. Обнаружение мочевины (биуретовая реакция)

Поместите в сухую пробирку мочевины на высоту около 1 см. Осторожно нагревайте в пламени горелки. Сначала мочевины плавится, затем наблюдается обильное выделение аммиака; сплав постепенно густеет, и, наконец, снова затвердевает, несмотря на продолжающееся нагревание.

Напишите реакцию образования из мочевины биурета. Охладите пробирку, добавьте 1-2 мл воды и прокипятите.

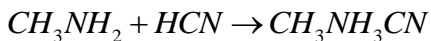
Слейте жидкость в другую пробирку. К полученному раствору биурета добавьте 2 к. раствор медного купороса (до прозрачности) и 3 капли 0,2-н. раствора гидроксида натрия. Появляется фиолетовое окрашивание комплексной соли биурета.

Избытка серноокислой меди следует избегать, так как он вызывает посинение раствора, маскирующее характерную фиолетовую окраску.

Амины - это продукты замещения атомов водорода в аммиаке на углеводородные радикалы. Радикалы могут быть как жирного ряда, так и ароматические.

Алкиламины (радикалы жирного ряда) - основания, по силе близкие к аммиаку, обычно даже более сильные из-за проявления слабого +I эффекта алкильных групп. Соли алкиламмония образуются со всеми кислотами, даже слабыми (угольной кислотой, сероводородной кислотой и др.).

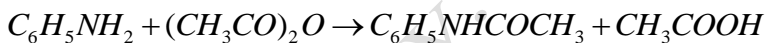
Например:



Простейшим ароматическим амином является анилин. Основные свойства анилина выражены слабее, чем у аминов жирного ряда, вследствие сопряжения неподеленной пары электронов атома азота с π -электронами бензольного кольца:



Аминогруппа, являясь активным заместителем I рода, повышает электронную плотность в ядре, облегчая реакции электрофильного замещения. Однако реакции электрофильного замещения сопровождаются часто окислением анилина, поэтому аминогруппу «защищают», превращая анилин в амид уксусной кислоты – ацетаниlid:



Опыт № 7. Получение анилина из нитробензола

Получают анилин восстановлением нитробензола (реакция Н.Н.Зинина). В качестве восстановителя используется водород, получаемый при взаимодействии металлов (железо, олово и т.д.) и соляной кислоты.

В пробирку поместите небольшое количество олова, 0,5 мл соляной кислоты и 1-2 капли нитробензола. Смесь слегка нагрейте в пламени горелки и все время тщательно взбалтывайте. Реакцию прекращайте после исчезновения горько-миндального запаха нитробензола. Смесь охлаждайте и по каплям добавляйте раствор щелочи до щелочной реакции на лакмус и почти полного растворения осадка соединений олова. Напишите уравнение реакции.

Для доказательства образования анилина к смеси добавьте одну кашпо 0,5 н. раствора двуххромовокислого калия. Появляется темно-зеленое или темно-синее окрашивание.

Опыт № 8. Отношение этиламина и анилина к индикаторам

Поместите в две пробирки по 1 мл раствора этиламина. Добавьте в первую пробирку 3 капли фенолфталеина, во вторую - 3 капли метилового оранжевого. Отметьте окрашивание, появившееся в пробирках. Прodelайте те же опыты с эмульсией анилина. Отметьте окрашивание, появившееся в пробирках.

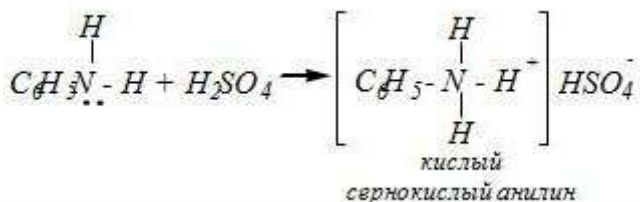
Опыт № 9. Образование солей этиламина

Поместите в две пробирки по 1 мл раствора этиламина и добавьте в каждую по 3 капли фенолфталеина. Затем в первую пробирку прибавляйте по каплям раствор уксусной кислоты до исчезновения окраски индикатора, а во вторую - раствор серной кислоты.

Напишите уравнения реакций.

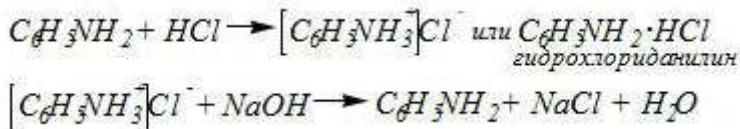
Опыт № 10. Образование солей анилина и их разложение

В пробирку помещают 1 каплю анилина, 8 капель воды и встряхивают содержимое пробирки. Одну каплю эмульсии наносят на лакмусовую бумажку. Цвет красного лакмуса не меняется. Приготовленную эмульсию анилина делят на две части. К одной добавляют по каплям раствор серной кислоты. Образуется осадок сернокислого анилина. Нагревают пробирку до растворения осадка и затем медленно охлаждают. Выпадают игольчатые кристаллы. Свойства анилина как основания проявляются в присоединении протона катализатора и образовании соли замещенного аммония.



К другой части эмульсии анилина добавляют по каплям концентрированную соляную кислоту до получения однородного раствора.

К прозрачному раствору солянокислого анилина добавляют 1- 2 капли фенолфталеина и по каплям раствор щелочи. Жидкость мутнеет еще до появления малиновой окраски:

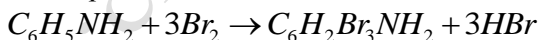


Водный раствор анилина не окрашивает лакмус в синий цвет. Анилин образует соли только с сильными минеральными кислотами. Водные растворы этих солей имеют кислую реакцию и их можно титровать щелочами, так как соли анилина гидролитически диссоциированы в водном растворе.

Опыт № 11. Бромирование анилина

В пробирку помещают 3 капли бромной воды и 1 каплю анилиновой воды. Выпадает белый осадок триброманилина.

Схема реакции:



Являясь электродонорным заместителем, аминогруппа повышает электронную плотность в ароматическом ядре, облегчая этим реакции электрофильного замещения.

Опыт № 12. Цветные реакции анилина

Поместите в пробирку 0,5 мл раствора солянокислого анилина и добавьте к нему 0,5 мл раствора двуххромовокислого калия. Появляется постепенно усиливающаяся темно-синяя окраска. В другую пробирку поместите 0,5мл эмульсии анилина и прибавьте 2-3 капли насыщенного раствора хлорной

известно. Появляется тёмно-фиолетовое окрашивание, постепенно переходящее в темно-синее.

Вопросы для самоконтроля

- 1) Напишите общие формулы амидов и нитрилов карбоновых кислот. Каковы значения pH растворов этих соединений? Почему?
- 2) Напишите схему получения ацетамида и его гидролиза.
- 3) Какими химическими реакциями можно обнаружить присутствие мочевины?
- 4) Какие соединения относятся к аминам? Напишите общую формулу и приведите несколько примеров формул индивидуальных соединений.
- 5) Сравните основные свойства этиламина и анилина. Объясните различия.
- 6) Как присутствие аминогруппы, непосредственно связанной с ароматическим ядром, влияет на реакционную способность ароматических аминов?
- 7) Цветные реакции на мочевины.
- 8) Цветные реакции на анилин.

Тема «Высокомолекулярные соединения. Полимеризация. Поликонденсация»

Высокомолекулярные соединения (полимеры) получают в основном реакцией полимеризации или поликонденсации.

Полимеризацией называется реакция соединения нескольких молекул, которая не сопровождается выделением побочных продуктов и протекает без изменения элементного состава реагирующих веществ.

В полимеризацию вступают соединения (мономеры), имеющие кратную связь или неустойчивый цикл, например, окись этилена C_2H_4O .

Полученные полимеры называют карбоцепными, если основная цепь макромолекулы состоит только из атомов углерода и водорода, и гетероцепными, если в макромолекулярной цепи присутствуют другие атомы.

Как всякая химическая реакция, процесс полимеризации протекает с разрывом одних валентных связей и возникновением новых, причем характер разрыва связи может быть гетеролитическим и гомолитическим.

Гомолитический разрыв приводит к образованию свободных радикалов, а гетеролитический - к образованию ионов.

В соответствии с характером возникновения активных центров различают полимеризацию радикальную и ионную.

Радикальная полимеризация является типичной цепной реакцией и протекает в три стадии:

- 1) инициирование;
- 2) рост цепи;
- 3) обрыв цепи.

Стадия инициирования состоит в образовании первичных радикалов и может быть вызвана действием тепла (термическая полимеризация), света (фотополимеризация), радиоактивного облучения (радиационная полимеризация), специальными инициаторами (инициированная полимеризация).

На практике полимеризацию проводят в присутствии инициаторов - веществ, легко распадающихся на свободные радикалы в условиях полимеризации.

Широко распространенные инициаторы - различные перекиси (перекись водорода, перекись бензоила, гидроперекись кумола), азо- и диазосоединения (азонитрил, диазоаминобензол и т.д.). Стадии роста цепи характеризуются образованием макрорадикала, который превращается в полимерную молекулу в результате столкновения со вторым радикалом на стадии обрыва цепи.

Ионная полимеризация так же, как и радикальная, представляет собой цепную реакцию, но растущая цепь является катионом или анионом. Для возбуждения ионной полимеризации применяют катализаторы. Поэтому этот вид полимеризации называют каталитической полимеризацией.

Существует различные способы проведения реакций полимеризации в блоке или массе, в растворе, эмульсионный, суспензионный.

Полимеризация в блоке или массе - простейший способ полимеризации чистого мономера, при котором не происходит загрязнения готового продукта, принимающего форму блока, стержня, трубки и т.д.

Однако ввиду большой вязкости и плохой теплопроводности реакционной массы возникают местные перегревы, приводящие к вздутиям и трещинам, а также к снижению степени полимеризации. Для получения полиметилметакрилата - органического полистирола и поливинилацетата используют метод блочной полимеризации.

Гетерогенная полимеризация в суспензии широко используется для синтеза различных полимеров. Таким образом, получают поливинилхлорид, полистирол, полиметилметакрилат и поливинилацетат. При полимеризации по этому способу, мономер диспергируют в виде мелких капелек в воде. Для предотвращения слипания мономера, в суспензию в качестве стабилизатора добавляют водорастворимые полимеры (поливиниловый спирт, желатин).

Для полимеризации в суспензии применяются инициаторы, растворимые в мономере. При полимеризации в суспензии каждую отдельную капельку мономера можно рассматривать как изолированную блочную полимеризационную систему.

Преимуществом полимеризации в суспензии является хороший отвод тепла, но полимер может быть загрязнен остатками стабилизатора.

Эмульсионная (латексная) полимеризация так же, как и суспензионная, проводится путем перемешивания мономера с водой, но вместо стабилизатора для устойчивости латексов и облегчения эмульгирования мономера в систему вводят эмульгаторы (соли высших жирных кислот - мыла, органических сульфокислот и другие поверхностно-активные вещества). Отличается от суспензионной полимеризации меньшим размером капель.

Лабораторная работа 7. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

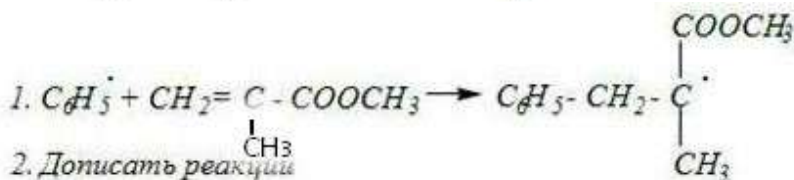
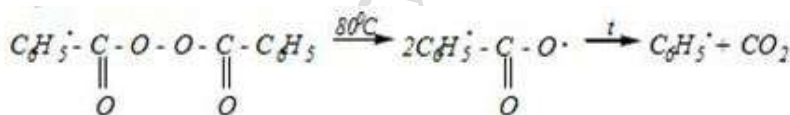
Опыт № 1. Полимеризация метилметакрилата в блоке

Реактивы:

метилметакрилат - 10,6 мл,

перекись бензоила - 0,01г.

10г метилового эфира метакрилатовой кислоты (мономера) с 100-102°C поместите в широкую пробирку, прибавьте 10-20 мг перекиси бензоила, плотно закройте пробирку пробкой со стеклянной трубкой - воздушным холодильником и нагрейте на водяной бане. Через 20-25 минут жидкость быстро загустевает и скоро превращается в твердую бесцветную массу полимера.

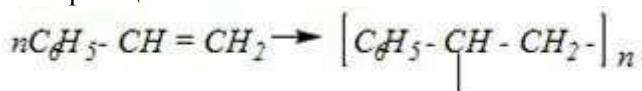


Опыт № 2. Методика получения суспензионного полистирола

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загрузите 60 мл дистиллированной воды и при перемешивании растворите 0,35г поливинилового спирта. В стаканчике на 50 мл растворите 0,3г перекиси бензоила в 10 мл стирола. Стирольный раствор поместите в реакционную колбу. Включите мешалку и проведите реакцию полимеризации при температуре кипящей водяной бани в течение 2 часов.

Полученные гранулы полимера отфильтруйте, промойте водой на воронке Бюхнера и просушите.

Схема реакции:



Опыт № 3. Качественная реакция на полистирол

Полистирол получают полимеризацией стирола. Он обладает высокой водо- и химической стойкостью, хорошими диэлектрическими свойствами.

Полистирол и сополимеры стирола обнаруживают по поведению в пламени (яркое коптящее пламя, цветочный сладковатый запах) и по реакции образования фенола.

При реакции стирола или его полимеров с дымящей азотной кислотой образуются мононитробензолные соединения, которые относятся к кислородсодержащим ароматическим соединениям, выделяющим при пиролизе фенол.

Лабораторная работа 8. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Опыт № 1. Получение фенолформальдегидной смолы

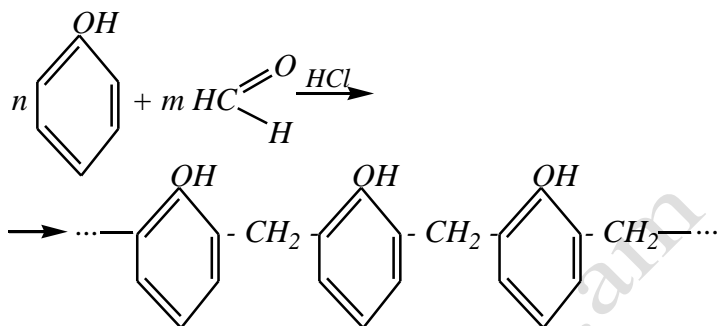
Получение новолачной смолы

В круглодонной колбочке на 100 мл с обратным воздушным холодильником смешивают 10г (1,05м) фенола и 6,5мл (0,75м) формалина. Добавляют 2 капли концентрированной HCl и нагревают на водяной бане, непрерывно помешивая. При температуре около 100°C начинается реакция – масса мутнеет и расслаивается. После расслоения продолжают нагревание еще в течение 20-30 минут до застывания.

Вязкую массу выливают в фарфоровую чашку и нагревают на песчаной бане при температуре песка 150-200°C до прекращения выделения пузырьков.

Прозрачную розовую смолу выливают на лист жести, охлаждают и снимают, слегка согнув лист жести. Образовалась

хрупкая термопластичная смола – новолак, имеющая линейное строение:



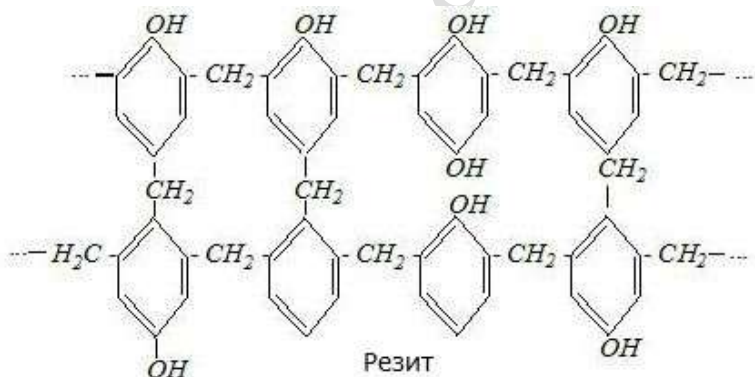
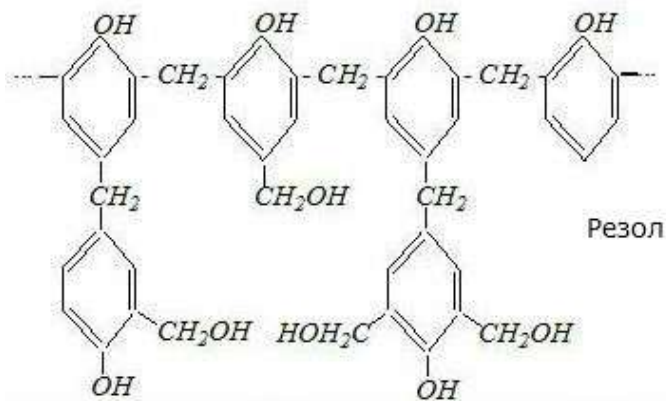
Получение резольной смолы

Резольные смолы в отличие от новолачных получают при избытке формальдегида, поэтому в их линейных цепях имеются свободные метилольные группы и в щелочной среде.

В маленькой колбе, снабженной стеклянной трубкой в качестве обратного холодильника, смешивают 4г (0,42м) фенола и 6мл (0,5м) раствора формалина. Добавляют 10 капель концентрированной NaOH и нагревают на кипящей бане до помутнения и расслоения жидкости. Верхний водяной слой сливают, остается вязкая масса – резольная смола.

Выливают смолу в фарфоровую чашку или пробирку и ставят в сушильный шкаф, нагретый до 130⁰С.

Сушат до получения твердой золотистой массы – резита, полимера с пространственной структурой:



Объясните причины образования пространственной (трехмерной) структуры.

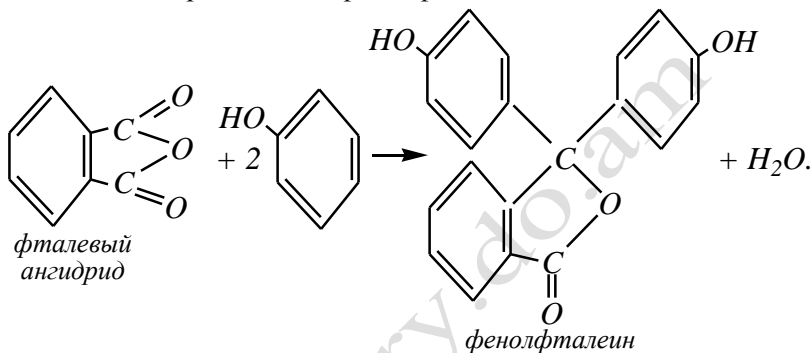
Опыт № 2. Качественная реакция на фенолальдегидные смолы

Фенолальдегидные смолы при разложении выделяют фенол, который при сплавлении с фталевым ангидридом образует фенолфталеин.

Около 1г полимера нагревают с 1г фталевого ангидрида, к которому предварительно добавляют 3 капли

концентрированной серной кислоты. Нагревание продолжают до тех пор, пока не получится расплав, окрашенный в густой коричневый цвет. Расплав охлаждают, разбавляют водой и приливают 10%-ный водный раствор едкого натра.

При наличии фенола появляется характерная красная окраска, вызванная образованием фенолфталейна:



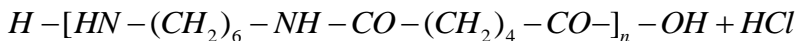
Опыт № 3. Получение полигексаметиленадипамида на границе раздела двух фаз

Полиамиды отличаются высокими физико-химическими показателями и используются для производства синтетических волокон и пластмасс.

Независимо от природы исходных мономеров и способа производства (синтеза) цепи всех полиамидов сильно полярные, способные к образованию водородной связи группы $-CO-NH-$. Благодаря сильному межмолекулярному взаимодействию, обусловленному этими группами, полиамиды представляют собой труднорастворимые высокоплавкие полимеры с температурой плавления порядка $180-250^{\circ}\text{C}$. Молекулярная масса технических полимеров колеблется в пределах 8000-25000. Наиболее широкое применение нашли продукты конденсации адипиновой кислоты с гексометилендиамином, которые известны под названием анид.

Получение полигексаметиленадипамида (найлона) осуществляется по следующей схеме:





Для получения нейлона в стакан на 50 мл наливают раствор 1,16г гексаметилендиамин в 10мл 10%-ного водного раствора ацетата натрия или соды. Затем осторожно по стенке, чтобы не перемешать соли, приливают раствор 1,83г хлорангидрида адипиновой (или любой другой двухосновной) кислоты в 10мл бензола.

На границе раздела двух несмешивающихся жидкостей сразу же образуется пленка поликонденсата, которую, захватывая стеклянной палочкой, начинают вытягивать из стакана с такой скоростью, чтобы вытягивалась ровная по толщине нить или пленка.

По прекращении образования полимера промойте его несколько раз водой и высушите на воздухе. Образуется полимер полигексаметиленадипамид (нейлон).

Опыт № 4. Качественные реакции на полиамиды

В пробирку поместите 0,1 - 0,2г полиамида и закройте кусочком ваты. Нагревайте пробирку с образцом на небольшом пламени. После того, как разложение закончится, пробирку охладите и перенесите вату в пробирку, содержащую однопроцентный метанольный раствор парадиметиламинобензальдегида, подкисленный одной каплей концентрированной хлористоводородной кислоты.

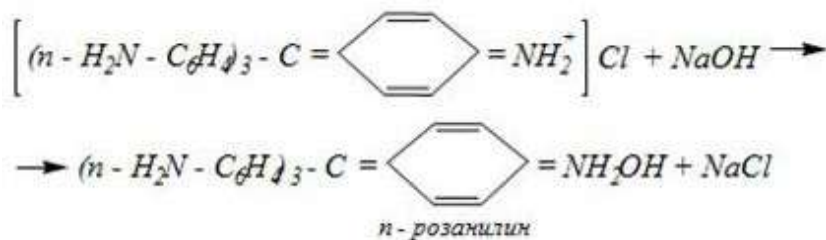
Появляется стабильная красная окраска. Полиамиды имеют интенсивные и непостоянные по положению полосы поглощения вторичной амидной группы. Для них характерны полосы поглощения при 3280, 2899, 1640, 1550, 1546 см⁻¹.

Опыт № 5. Реакции с фуксином

При взаимодействии полимеров со щелочным раствором фуксина одна группа полимеров окрашивается в розовый цвет, другая остается без изменения.

Действие щелочного раствора фуксина на полимеры можно представить следующим образом: п-фуксин, имеющий

одно хиноидное кольцо и два бензольных кольца, реагирует со щелочью с образованием основания п-розанилина:



Это соединение при избытке щелочи изомеризуется в так называемое псевдооснование, при взаимодействии которого с кислотой образуется кислотная форма п-розанилина, имеющая красно-фиолетовую окраску.

Полимеры, которые в условиях опыта могут выделять кислоты, входящие в звено цепи, или разлагаться с выделением кислот, окрашиваются раствором фуксина в розовый цвет. Реактивы: п-розанилин, насыщенный раствор.

Для приготовления фуксинсернистой кислоты кристаллики п-фуксина около 0,05г растворите в 15 мл дистиллированной воды и добавьте 10 мл 2н. раствора гидроксида натрия. Через 10 минут выпадает осадок основания п-розанилина, который отфильтруйте (осадок применяют впоследствии для приготовления новой порции раствора, растворяя его в 2н. растворе гидроксида натрия). Бесцветный раствор, представляющий собой насыщенный раствор этого основания (концентрация около 0,1%), применяют для реакции.

При выполнении анализа небольшую пробу поместите в пробирку с реагентом и кипятите 5 мин, после чего наблюдайте окраску. Эта реакция очень чувствительна и может быть использована не только для качественной реакции на полимер, но и для обнаружения примесей, стабилизатора и других добавок. Фенолформальдегидные полимеры растворяются, окрашивая раствор в красно-фиолетовый или оранжевый цвет.

Вопросы для самоконтроля

- 1) Охарактеризуйте высокомолекулярные соединения. В чем их отличия от низкомолекулярных?
 - 2) Напишите реакцию получения высокомолекулярных соединений. В чем заключается отличия реакции полимеризации от реакции поликонденсации?
 - 3) Напишите реакцию полимеризации. Охарактеризуйте ее механизмы, стадии. Инициаторы и ингибиторы полимеризации. Способы проведения полимеризации.
 - 4) Охарактеризуйте свойства полимеров, получаемых реакцией полимеризации: полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, каучуки, полистирол, поливинилхлорид.
 - 5) Напишите реакцию поликонденсации.
 - 6) приведите реакцию отверждения смол.
- Отвердители.

Библиографический список

- 1) А.И. Артеменко. Органическая химия. Учебник. 5-е издание, М.: Высшая школа, 2007.
- 2) С.С. Гитис. Практикум по органической химии. учебн. пособие для нехим. спец. ВУЗов, М.: Высшая школа, 2000г.
- 3) Тюкавкина Н.А. Руководство к лабораторным занятиям по органической химии: Учебное пособие для вузов Изд. 2-е, перераб., доп., 2003г.
- 4) Web-Сайт "Химия онлайн": <http://chemistry.do.am>

Оглавление

I. Техника безопасности и первая помощь при несчастных случаях	5
I.1 Техника безопасности при проведении лабораторных работ	5
I.2 Первая помощь при несчастных случаях	6
Тема " УГЛЕВОДОРОДЫ"	7
Лабораторная работа 1. УГЛЕВОДОРОДЫ.....	12
Тема " ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ"	18
Лабораторная работа 2. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ	20
Тема "Кислородсодержащие соединения"	24
Лабораторная работа 3. СПИРТЫ. ФЕНОЛЫ.	28
Тема "Карбонильные соединения – альдегиды и кетоны".	34
Лабораторная работа №4. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ	35
Тема "Карбоновые кислоты. Мыла."	39
Лабораторная работа 5. ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	43
Тема «Азотсодержащие соединения. Амиды, мочевины, нитрилы, амины».....	51
Лабораторная работа 6. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ. АМИДЫ, МОЧЕВИНА, НИТРИЛЫ, АМИНЫ.	52
Тема «Высокомолекулярные соединения. Полимеризация. Поликонденсация»	58
Лабораторная работа 7. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ.....	61
Лабораторная работа 8. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ.....	62
Библиографический список	68

<http://chemistry.do.am>