

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Методические указания по выполнению практических занятий по дисциплине
«Органическая химия» для студентов очной формы обучения направления
подготовки 18.03.01 Химическая технология,

Невинномысск, 2020 г.

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «Органическая химия». Указания предназначены для студентов очной форм обучения направления подготовки 18.03.01 Химическая технология

Методические указания содержат основные разделы изучаемого теоретического материала, перечень вопросов необходимых для проработки, а также список рекомендуемой литературы.

Составитель _____ Т.С. Чередниченко

Отв. редактор _____ Л.В. Москаленко

Оглавление

Оглавление.....	3
Пояснительная записка.....	4
Практическое занятие 1. Природа связей в органических соединениях	5
Практическое занятие 2. Алканы и алкены (предельные и этиленовые углеводороды)	16
Практическое занятие 3. Алкины и алкадиены (ацетиленовые и диеновые углеводороды).....	26
Практическое занятие 4. Арены (ароматические соединения)	37
Практическое занятие 5. Гидроксисоединения (спирты и фенолы)	46
Практическое занятие 6. Алканыли и алканоны (альдегиды и кетоны)	53
Практическое занятие 7. Карбоновые кислоты	63
Практическое занятие 8. Органические соединения азота	70

Пояснительная записка

Дисциплина «Органическая химия» относится к базовым дисциплинам учебного плана по направлению 18.03.01. Ее освоение заканчивается сдачей экзамена.. Она направлена на формирование общепрофессиональных и профессиональных компетенций обучающихся в процессе выполнения работ, определенных ФГОС ВО.

В результате освоения учебной дисциплины студент должен овладеть следующими компетенциями или их частями:

В результате освоения материала всех разделов пособия по дисциплине «Органическая химия» ООП студент приобретает следующие компетенции:

ОК-7 способность к самоорганизации и самообразованию

Знать: основ самоорганизации и самообразования

Уметь: самоорганизовываться и самообразовываться

Владеть: владеть способностью к самоорганизации и самообразованию.

ОПК-1 способность и готовность использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности

Знать: основные законы естественнонаучных дисциплин

Уметь: использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности

Владеть: способностью и готовностью использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности

ОПК-3 готовность использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире

Знать: строение вещества, природу химической связи в различных классах химических соединений

Уметь: использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире

Владеть: готовностью использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире

Практическое занятие 1. Природа связей в органических соединениях

Цель занятия: Изучить природу химических связей в органических соединениях.

В результате освоения темы студент узнает о природе связей в органических соединениях, основные положения теории химического строения А.М. Бутлерова, о гибридизации атомных орбиталей и основных типах химических связей в органических соединениях. Научится решать практические задачи по определению молекулярной формулы органического вещества. При изучении этой темы происходит формирование общепрофессиональной компетенции ОПК-3.

Теоретическая часть

Природа связей в органических соединениях

Органическая химия – это раздел химической науки, в котором изучаются **соединения углерода** – их строение, свойства, способы получения и практического использования.

Кроме углерода, они почти всегда содержат водород, довольно часто – кислород, азот и галогены, реже – фосфор, серу и другие элементы.

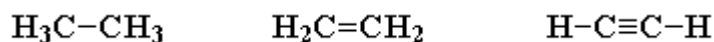
Углерод

Символ **C**, элемент IVA группы 2-го периода Периодической системы элементов; атомный номер 6; атомная масса 12,01115.

Электронная конфигурация в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^2$.

Углерод – особый элемент. Ни один другой химический элемент не способен образовывать такое многообразие соединений. Причина этого многообразия в том, что атомы углерода способны:

- 1) соединяться друг с другом в цепи различного строения – открытые (неразветвленные, разветвленные), замкнутые;
- 2) образовывать не только простые (одинарные), но и кратные (двойные, тройные) связи:



3) образовывать прочные связи почти с любым другим элементом.

Эти уникальные свойства углерода объясняются сочетанием двух факторов:

- наличие на внешнем энергетическом уровне ($2s$ и $2p$) четырех электронов (поэтому атом углерода не склонен ни терять, ни приобретать свободные электроны с образованием ионов);
- малый размер атома (в сравнении с другими элементами IV группы).

Вследствие этого углерод образует главным образом ковалентные, а не ионные связи, и проявляет валентность, равную 4.

Многочисленность и разнообразие органических соединений требует особого внимания к их **классификации**. В основу этой классификации положены два главных структурных признака молекул:

- строение углеродной цепи;
- наличие и природа функциональной группы;

Углеродная цепь (углеродный скелет молекулы) – последовательность химически связанных между собой атомов углерода.

Функциональная группа – атом или группа атомов, определяющая химические свойства соединения и его принадлежность к конкретному классу.

Основы теории строения

Основой современной органической химии является **Теория строения органических соединений**, созданная на базе *теории химического строения* А.М. Бутлерова и *электронных (квантовохимических) представлений* о строении атома и природе химической связи.

Современная теория строения позволяет предсказывать основные химические и физические свойства органических соединений, исходя из их химического, пространственного и электронного строения.

Основные положения теории химического строения А.М. Бутлерова

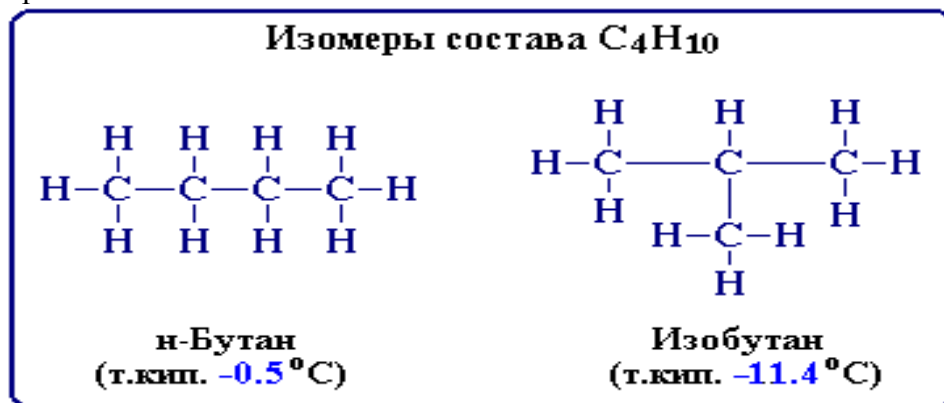
1. Атомы в молекулах соединены друг с другом в определенной последовательности согласно их валентностям. Последовательность межатомных связей в молекуле называется ее *химическим строением* и отражается одной структурной формулой (формулой строения).
2. Химическое строение можно устанавливать химическими методами. (В настоящее время используются также современные физические методы).
3. Свойства веществ зависят от их химического строения.
4. По свойствам данного вещества можно определить строение его молекулы, а по строению молекулы - предвидеть свойства.
5. Атомы и группы атомов в молекуле оказывают взаимное влияние друг на друга.

Опираясь на положения теории, А.М. Бутлеров дал объяснение явлению **изомерии**, предсказал существование различных изомеров и впервые получил некоторые из них.

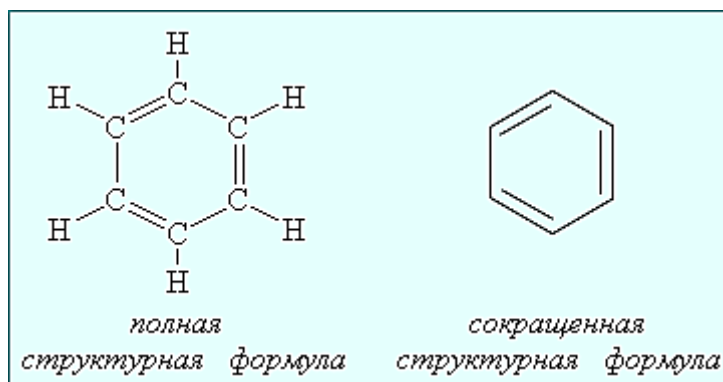
Развитию теории строения способствовали работы Кекуле, Кольбе, Купера, Жерара и Вант-Гоффа. Однако их теоретические положения не носили общего характера и служили, главным образом, целям объяснения экспериментального материала.

Формулы строения

Формула строения (структурная формула) описывает порядок соединения атомов в молекуле, т.е. ее химическое строение. Химические связи в структурной формуле изображают черточками.



Часто используется еще более краткая запись формулы, когда не изображают не только связи с атомом водорода, но и символы атомов углерода и водорода. Например, строение бензола C₆H₆ отражают формулы:

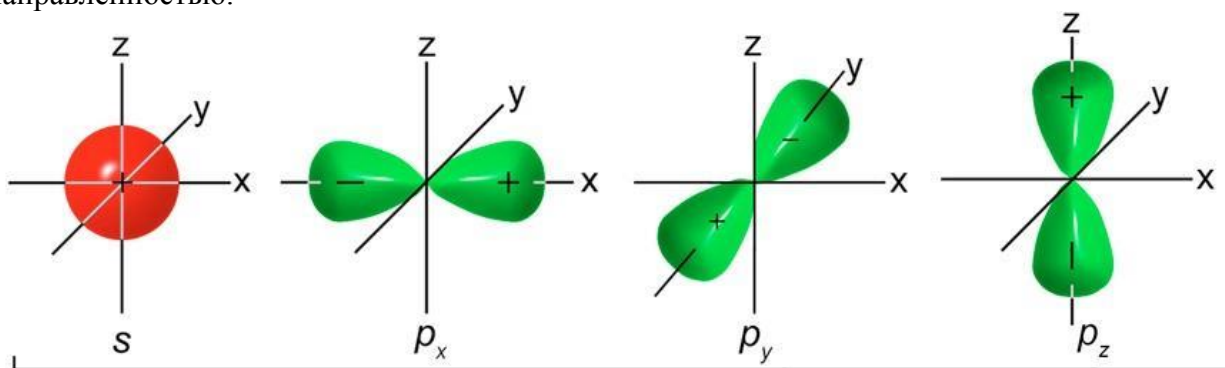


Структурные формулы отличаются от молекулярных (брутто) формул, которые показывают только, какие элементы и в каком соотношении входят в состав вещества (т.е. качественный и количественный элементный состав), но не отражают порядка связывания атомов. Например, *n*-бутан и изобутан имеют одну молекулярную формулу C_4H_{10} , но разную последовательность связей.

Атомные орбитали

Атомная орбиталь (АО) – область наиболее вероятного пребывания электрона (электронное облако) в электрическом поле ядра атома.

Положение элемента в Периодической системе определяет тип орбиталей его атомов (*s*-, *p*-, *d*-, *f*-АО и т.д.), различающихся энергией, формой, размерами и пространственной направленностью.



Для элементов 1-го периода (H, He) характерна одна АО - $1s$.

В [элементах 2-го периода](#) электроны занимают пять АО на двух энергетических уровнях: первый уровень $1s$; второй уровень — $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. (цифры обозначают номер энергетического уровня, буквы – форму орбитали).

Гибридизация атомных орбиталей

Гибридизация – это смешение различных АО данного атома в процессе его химического взаимодействия с другим атомом, что приводит к образованию

По Полингу, смешанные, или гибридные орбитали углерода можно рассчитать с помощью простых алгебраических действий. Для этого важно учесть зависимость электронных *s*- и *p*- орбиталей от направления их в пространстве и сложить их так, чтобы гибридные орбитали приняли максимально вытянутую конфигурацию. В тех местах, где гибридные орбитали наиболее вытянутые, как раз и образуются химические связи между атомами. И связи эти направлены от ядра в углы правильного тетраэдра (рис. 1.1).

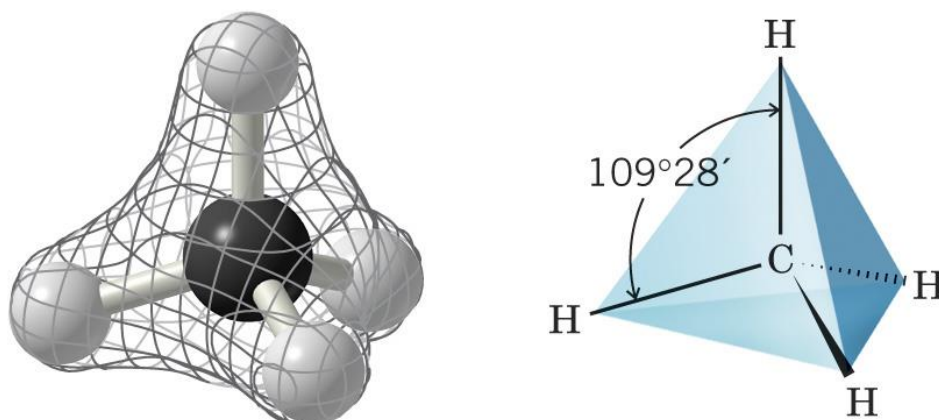
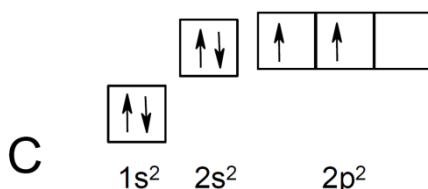


Рис. 1.1. Молекула метана

Позднее Полинг распространил идею гибридизации и на ненасыщенные органические соединения. Так возникли различные виды гибридизации: sp^3 -гибридизация используется для описания предельных органических соединений – алканов; sp^2 -гибридизация ис-

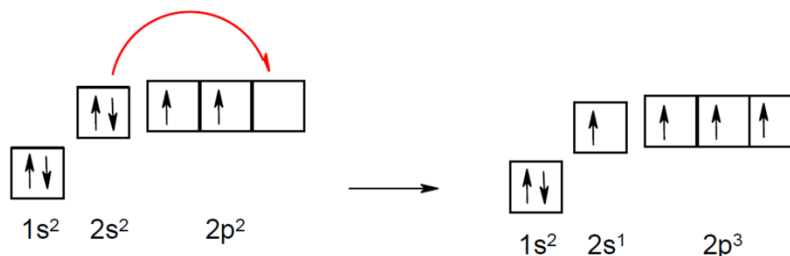


пользуется для описания непредельных соединений, содержащих двойную связь – алкенов; sp -гибридизация используется для описания непредельных соединений, содержащих тройную связь – алкинов. Сама гибридизация атомных орбиталей не является реальным физическим процессом, а только удобной моделью, позволяющей объяснить распределение электронной плотности в молекулах при образовании ковалентной химической связи.

Рассмотрим электронное строение атома углерода:

На внешнем уровне находится 4 электрона, два из которых являются неспаренными и способными образовывать 2 ковалентные связи. Соединения двухвалентного углерода действительно существуют, например синглетный метилен (синглетный карбен) $:CH_2$, однако, такие соединения являются весьма реакционноспособными – зафиксировать их можно в аргоновой матрице при очень низких температурах.

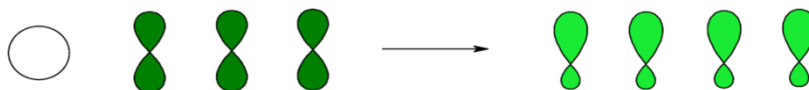
Однако в большинстве случаев углерод является четырёхвалентным. Для этого атом углерода должен иметь 4 неспаренных электрона. Откуда они берутся? Атом углерода в основном состоянии имеет два неспаренных электрона. При возбуждении один электрон с $2s$ – подуровня переходит на $2p$ – подуровень:



Теперь у атома углерода 4 неспаренных электрона и он может образовывать 4 ковалентные связи.

Энергии $2s$ и $2p$ орбиталей неодинаковы. В результате гибридизации происходит усреднение энергий и образуются гибридные орбитали. В атоме углерода возможно три варианта гибридизации.

sp^3 -Гибридизация. В этом случае выравниваются энергии одной 2s и трёх 2p-орбиталей, при этом образуются 4 одинаковые sp^3 -орбитали:



Эти орбитали отталкиваются друг от друга настолько возможно, в результате sp^3 -гибридизованный атом углерода имеет тетрагональную конфигурацию; если построить трёхмерную фигуру с атомами водорода в вершинах, то получится тетраэдр (рис. 3.5).

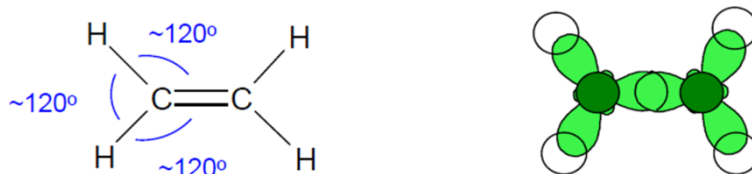
sp^2 -Гибридизация. Энергии одной 2s и двух 2p-орбиталей выравниваются, при этом образуются 3 одинаковые sp^2 -орбитали и остаётся одна негибридная p-орбиталь:



Гибридные орбитали отталкиваются друг от друга, образуя треугольную (тригональную) структуру, поэтому атом углерода в состоянии sp^2 – называется тригональным:



Негибридная p-орбиталь располагается перпендикулярно плоскости, проходящей через три гибридные орбитали. Три sp^2 -гибридные орбитали участвуют в образовании трёх σ -связей: например в этилене:



Две негибридные орбитали перекрываются с образованием π -связи:

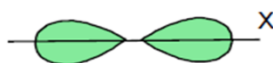


Таким образом, в молекуле этилена между атомами углерода образуются две связи – одна σ -связь и одна π -связь. Валентные углы в молекуле этилена равны примерно 120° .

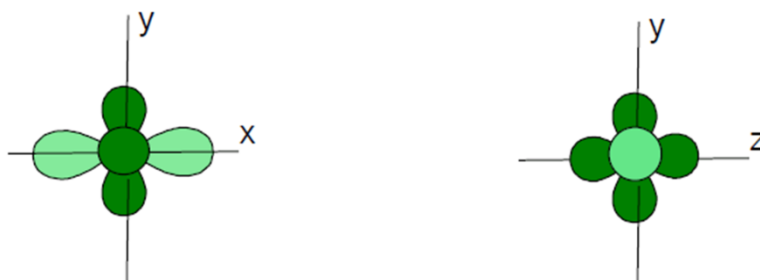
sp -Гибридизация. В этом случае выравниваются энергии одной 2s и одной 2p-орбиталей, при этом образуются 2 одинаковые sp -орбитали и остаются негибридными две p-орбитали:



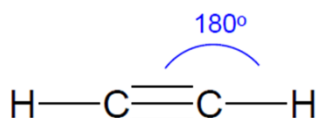
Две sp -гибридные орбитали отталкиваются друг от друга, при этом максимумы электронной плотности располагаются на одной прямой (обозначим её как ось x):



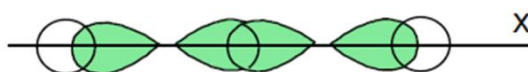
Две негибридные p-орбитали располагаются перпендикулярно друг другу в одной плоскости, которая перпендикулярна этой прямой x:



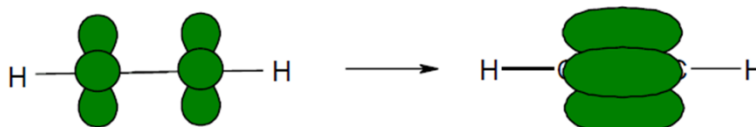
Рассмотрим, каким образом образуются связи в молекуле ацетилена:



За счёт гибридных орбиталей образуют связи с атомами водорода и π -связь между атомами углерода:



Негибридные p-орбитали перекрываются, образуя две π -связи:



Таким образом формируется тройная связь между атомами углерода в молекуле ацетилена. Все атомы располагаются на одной оси, поэтому валентные углы в молекуле ацетилена равны 180° .

С энергетической точки зрения, ответ на то, возможен или нет процесс гибридизации, зависит от того, может или нет перекрыться энергия промотирования электрона на более высокий энергетический уровень энергией образования сильных связей.

Химическая связь

Связь между атомами химических элементов (химическая связь) имеет электростатическую природу и осуществляется взаимодействием внешних (валентных) электронов, в большей или меньшей степени удерживаемых положительно заряженными ядрами связываемых атомов.

Тип и свойства химической связи определяются *электроотрицательностью* элементов, участвующих в ее образовании.

Электроотрицательность χ (греч. "хи") – способность атома удерживать внешние (валентные) электроны. Она определяется степенью притяжения этих электронов к положительно заряженному ядру.

Представление о строении и особенностях химических связей между различными атомами необходимо для понимания того, как построены химические соединения и какие свойства (химические, физические) они проявляют.

3.2. Основные типы химических связей

Основными типами химических связей, отличающихся друг от друга электронным строением и механизмом взаимодействия связываемых атомов, являются **ковалентная** и **ионная** связи.

Тип связи в значительной степени определяется разностью электроотрицательностей ($\Delta\chi$) элементов, участвующих в ее образовании:

$$\Delta\chi = \chi_A - \chi_B,$$

где χ_A и χ_B – электроотрицательности атомов А и В.



Ионная связь

Химическая связь, основанная на электростатическом притяжении ионов, называется *ионной связью*.

Такая связь возникает при большой разнице в электроотрицательностях связываемых атомов ($\Delta\chi > 2$), когда менее электроотрицательный атом почти полностью отдает свои валентные электроны и превращается в катион, а другой, более электроотрицательный атом, эти электроны присоединяет и становится анионом.

Например, в хлориде натрия NaCl разность электроотрицательностей атомов равна:

$$\Delta\chi = 3,0_{(\text{Cl})} - 0,9_{(\text{Na})} = 2,1.$$

Атом Na (1 электрон на внешнем уровне) и атом Cl (7 внешних электронов) превращаются в ионы Na^+ и Cl^- с завершенными внешними электронными оболочками (по 8 электронов), между которыми возникает электростатическое притяжение, т.е. ионная связь.

Ионная связь не имеет пространственной направленности, так как каждый ион связан с некоторым числом противоположно заряженных ионов, сила действия которых зависит от расстояния (закон Кулона). Поэтому ионно-связанные соединения не имеют молекулярного строения и представляют собой твердые вещества, образующие ионные кристаллические решетки, с высокими температурами плавления и кипения, они высокополярны, часто солеобразны, в водных растворах электропроводны. Соединений с чисто ионными связями практически не существует.

В органических соединениях ионные связи встречаются довольно редко, т.к. атом углерода не склонен ни терять, ни приобретать электроны с образованием ионов.

Ковалентная связь

В органических соединениях этот тип связи является основным. Ковалентная связь возникает между атомами с относительно малыми различиями в электроотрицательностях ($\Delta\chi < 2$), например, C и H, C и O, C и N, C и Cl, N и O и т.п., которые образуют химическую связь за счет общей электронной пары:



Связь, образованная путем обобществления пары электронов связываемых атомов, называется *ковалентной*

Эта связь может рассматриваться как электростатическое притяжение ядер двух атомов к общей электронной паре. Ковалентная связь, в отличие от ионной, обладает определенной направленностью (от атома к атому), и ее обозначают валентной чертой, символизирующей эту направленность: Cl — Cl, H — CH₃.

Ионная связь точнее отражается знаками зарядов ионов: Na⁺ Cl⁻.

Для ковалентных соединений характерно молекулярное строение (молекулярные кристаллические решетки), они имеют относительно низкие температуры плавления и кипения. Такие соединения мало полярны, плохо растворимы в воде, их растворы не проводят электрический ток.

Свойства ковалентной связи

Характерные свойства ковалентной связи – направленность, насыщаемость, полярность, поляризуемость – определяют химические и физические свойства органических соединений.

Направленность связи обуславливает молекулярное строение органических веществ и геометрическую форму их молекул. Углы между двумя связями называют валентными.

Насыщаемость – способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. Количество связей, образуемых атомом, ограничено числом его внешних атомных орбиталей.

Полярность связи обусловлена неравномерным распределением электронной плотности вследствие различий в электроотрицательностях атомов. По этому признаку ковалентные связи подразделяются на *неполярные* и *полярные*.

Поляризуемость связи выражается в смещении электронов связи под влиянием внешнего электрического поля, в том числе и другой реагирующей частицы. Поляризуемость определяется подвижностью электронов. Электроны тем подвижнее, чем дальше они находятся от ядер.

Характеристики ковалентной связи

Важными количественными характеристиками ковалентной связи являются *энергия связи*, ее *длина* и *дипольный момент*.

- *Энергия связи* – энергия, выделяющаяся при ее образовании, или необходимая для разъединения двух связанных атомов. Энергия связи характеризует ее прочность.
- *Длина связи* – расстояние между центрами связанных атомов. Чем меньше длина, тем прочнее химическая связь.
- *Дипольный момент* связи (μ) – векторная величина, характеризующая полярность связи (измеряется в дебаях D или кулон-метрах: $1D = 3,4 \cdot 10^{-30}$ Кл·м).

Длина вектора равна произведению длины связи l на эффективный заряд q , который приобретают атомы при смещении электронной плотности: $|\mu| = l \cdot q$. Вектор дипольного момента направлен от положительного заряда к отрицательному. При векторном сложении дипольных моментов всех связей получают дипольный момент молекулы.

На характеристики связей влияет их кратность:

- энергия связи увеличивается в ряду: C-C < C=C < C≡C;
- длина связи растет в обратном порядке: C≡C < C=C < C-C.

Неполярная ковалентная связь

Неполярная (симметричная) ковалентная связь – связь между атомами с практически равной электроотрицательностью ($0,4 > \Delta\chi = 0$) и, следовательно, равномерным распределением электронной плотности между ядрами атомов.

Например: H — H, F — F, Cl — Cl, C — C.

Дипольный момент таких связей равен 0.

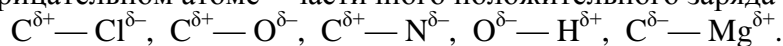
Связь C — H в предельных углеводородах (например, в CH₄) считается практически неполярной, т.к. $\Delta\chi = 2,5_{(C)} - 2,1_{(H)} = 0,4$.

Следует отметить, что в *непредельных* углеводородах ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}\equiv\text{CH}$, $\text{RC}\equiv\text{CH}$ и т.п.) электроотрицательность углерода выше и связь $\text{C}-\text{H}$ более полярна (особенно, если атом H связан с углеродом, имеющим тройную связь: $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{H}$).

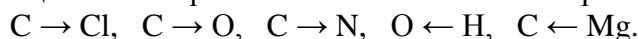
Полярная ковалентная связь

Полярная (несимметричная) ковалентная связь – связь между атомами с различной электроотрицательностью ($2 > \Delta\chi > 0,5$) и несимметричным распределением общей электронной пары.

Электронная плотность такой связи смещена в сторону более электроотрицательного атома, что приводит к появлению на нем частичного отрицательного заряда δ^- (дельта минус), а на менее электроотрицательном атоме – частичного положительного заряда δ^+ (дельта плюс):



Направление смещения электронов обозначается также стрелкой:



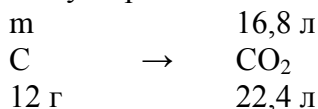
Чем больше различие в электроотрицательности связываемых атомов, тем выше полярность связи и больше ее дипольный момент. Между противоположными по знаку частичными зарядами действуют дополнительные силы притяжения, увеличивая прочность связи.

Примеры решения задач

Задача 1. При сгорании 10,5 г органического вещества получили 16,8 л углекислого газа (н.у.) и 13,5 г воды. Определите молекулярную формулу вещества, если его плотность при н.у. равна 1,875 г/л.

Решение: Брутто-формула данного вещества может иметь вид: $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ или C_xH_y , где x, y, z – индексы.

1) Образование углекислого газа при горении указывает на наличие в исходном веществе атомов углерода. Составим схему:

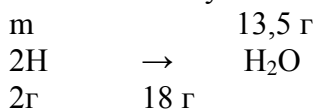


$$m(\text{C}) = (12 \cdot 16,8) / 22,4 = 9 \text{ (г)}.$$

Или: число моль CO_2 : $\nu = 16,8 / 22,4 = 0,75$ (моль).

В 1 моль CO_2 содержится 1 моль атомов C , тогда в 0,75 моль CO_2 содержится 0,75 моль атомов C , следовательно: $m(\text{C}) = 12 \cdot 0,75 = 9$ (г).

2) Образование воды при горении указывает на наличие в исходном веществе атомов водорода. Составим схему:



$$m(\text{H}) = (2 \cdot 13,5) / 18 = 1,5 \text{ (г)}.$$

Или: число моль H_2O : $\nu = 13,5 / 18 = 0,75$ (моль).

В 1 моль H_2O содержится 2 моль атомов H , тогда в 0,75 моль H_2O содержится 1,5 моль атомов H , следовательно: $m(\text{H}) = 1 \cdot 1,5 = 1,5$ (г).

3) Суммарная масса углерода и водорода:

$\Sigma m(\text{C}+\text{H}) = 9 + 1,5 = 10,5$ (г). Следовательно, сгоревшее вещество содержит только углерод и водород, кислород отсутствует, формула вещества C_xH_y .

4) Выводим простейшую формулу углеводорода.

$$12x : 1y = 9 : 1,5; x : y = 9/12 : 1,5/1 = 0,75 : 1,5 = 1 : 2.$$

Простейшая формула CH_2 . $M_r(\text{CH}_2) = 14$.

$$5) M(\text{C}_x\text{H}_y) = V \cdot \rho = 22,4 \cdot 1,875 = 42 \text{ (г/моль)}. M_r(\text{C}_x\text{H}_y) = 42.$$

$$6) M_r(\text{C}_x\text{H}_y) / M_r(\text{CH}_2) = 42 / 14 = 3$$

Значит, индексы в истинной формуле будут в 3 раза больше, чем в простейшей формуле, т.е. $x = 3$, $y = 6$. Формула вещества C_3H_6 .

Ответ: C_3H_6 .

Вопросы и задания:

Базовый уровень

1. Предмет органической химии и возникновение органической химии как науки.
2. Основные положения теории химического строения А.М. Бутлерова.
3. Основные сырьевые источники получения органических соединений.
4. Явление изомерии органических соединений (основные виды изомерии).
5. Образование химических связей.
6. Понятие об sp^3 -, sp^2 -, sp -гибридизации углерода.
7. Типы реакций и реагентов.
8. Классификация химических реакций.

Повышенный уровень

1. Взаимное влияние атомов в молекуле и его природа.
2. В каких случаях ковалентная связь образуется:
 - а) по донорно-акцепторному механизму;
 - б) по обменному механизму?
3. В каких молекулах имеются делокализованные π -связи?
 - а) $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$;
 - б) $CH_2=CH-CH=CH_2$;
 - в) $CH_2=CH_2$.

Задачи для самостоятельного решения

Задача 1. Определите простейшую формулу газа, на сжигание 1 л которого израсходовано 2 л кислорода, причем образовалось 1 л углекислого газа и 2 л водяных паров (при н.у.).

Задача 2. Определите молекулярную формулу органического соединения с составом 80% углерода, 20% водорода, если плотность его по воздуху равна 1,034.

Задача 3. Определите молекулярную формулу углеводорода, который содержит 85,7% углерода и имеет плотность по водороду 21.

Задача 4 (повышенной сложности). При взаимодействии смеси этилового спирта и уксусной кислоты с металлическим натрием образовалось 2,24 л (н.у.) водорода. При действии на ту же массу исходной смеси раствором соды выделилось 0,224 л (н.у.) углекислого газа. Вычислите массу исходной смеси.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература

1. Орлова, А. М. Органическая химия [Электронный ресурс] : учебное пособие / А. М. Орлова. – Электрон. текстовые данные. – М. : Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2016. – 230 с. – 978-5-7264-1302-0. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/48034.html>.

2. Ключкина, Ю. Ф. Органическая химия [Электронный ресурс] : практикум / Ю. Ф. Ключкина, А. В. Серов. – Электрон. текстовые данные. – Ставрополь : Северо-Кавказский федеральный университет, 2016. – 187 с. – 2227-8397. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/62856.html>.

Дополнительная литература:

1. Вшивков, А. А. Органическая химия. Задачи и упражнения [Электронный ресурс] : учебное пособие / А. А. Вшивков, А. В. Пестов ; под ред. В. Я. Сосновских. — Электрон. текстовые данные. – Екатеринбург : Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. – 344 с. – 978-5-7996-1417-1. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/66180.html>.

2. Балыкова, И. А. Номенклатура органических соединений [Электронный ресурс] : учебное пособие / И. А. Балыкова, Г. М. Новикова. – Электрон. текстовые данные. – Кемерово : Кемеровская государственная медицинская академия, 2011. – 199 с. – 2227-8397. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/11457.html>.

3. Петров А. А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: учеб. для хим.-технол. вузов и фак. /под ред. М. Д. Стадничука. – СПб.: Иван Федоров, 2002. – 621 с.

Интернет-ресурсы:

1. <http://orgchem.ru/> – Интерактивный мультимедиа учебник «Органическая химия».
2. <http://www.iprbookshop.ru> – ЭБС.

Практическое занятие 2. Алканы и алкены (предельные и этиленовые углеводороды)

Цель занятия: Приобретение навыков в решении практических задач, связанных со строением, номенклатурой, физическими и химическими свойствами алканов (предельных углеводородов) и алкенов (этиленовых углеводородов).

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения данной темы, способствуют формированию общепрофессиональной компетенции ОПК-3.

Теоретическая часть

Общие сведения

Углеводородами называют самые простые соединения, состоящие только из углерода и водорода. В зависимости от характера углеродных связей и соотношения между количествами углерода и водорода, углеводороды разделяются на предельные и непредельные, а также на соединения с открытой цепью и циклические.

К нециклическим углеводородам относятся алканы и алкены.

Алканы (C_nH_{2n+2}) обладают весьма жесткими, трудно ионизируемыми и поляризуемыми электронными оболочками. Они весьма устойчивы к действию ионных реагентов. Например, метан без видимых изменений можно пропускать через концентрированную серную кислоту и раствор гидроксида натрия.

Алканы склонны, прежде всего, к радикальным реакциям. Эти реакции алканов инициируются нагреванием до высокой температуры или УФ облучением.

Реакции алкенов (C_nH_{2n}) обусловлены присутствием двойной связи, которая легко поляризуема и обладает электронодонорными свойствами. Кроме того, она значительно влияет на реакционную способность расположенной рядом связи $C-H$ (аллильное положение). Для алкенов характерны различные реакции присоединения, олигомеризации, полимеризации, окисления и, в отдельных случаях, реакции замещения в аллильном положении.

Номенклатура и синтез алканов и алкенов

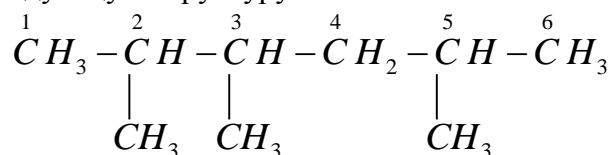
Алгоритм номенклатуры разветвлённых алканов (ИЮПАК – международная или систематическая номенклатура) состоит из следующих правил:

1) выбирают наиболее длинную неразветвлённую цепь, название которой составляет основу (корень);

2) разветвления называют в качестве заместителей, при этом углеродные атомы неразветвлённой цепи нумеруют по принципу наименьших локантов (атомы родоначальной структуры нумеруются от 1 до n – эти номера называются локантами).

Простейшие алканы, которые не требуют нумерации, называют, по так называемой, рациональной номенклатуре. Все алканы, при этом, рассматривают как производные метана. Заместители-радикалы (R_1, R_2, R_3, R_4) называют в порядке старшинства (от младшего к старшему), с окончанием слова *метан*:

Задача. Назвать по правилам номенклатуры ИЮПАК и по рациональной номенклатуре алкан, имеющий следующую структуру:

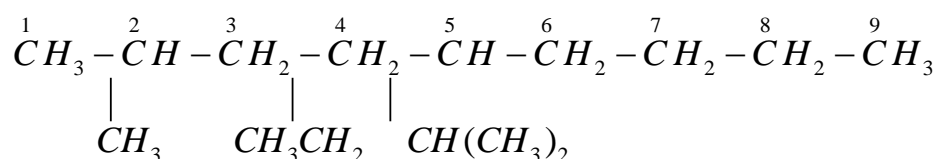


Решение

1. Выбираем самую длинную углеродную цепь, согласно правилу (1) и нумеруем её.
2. Определяем заместители (их три – радикалы CH_3) и их локанты (2,3 и 5).
3. Называем алкан, учитывая, что в основе (корень) соединения находится гексан: 2,3,5-триметилгексан.
4. В качестве «метанового» углерода выбираем в цепи атом углерода с номером 3.
5. По рациональной номенклатуре данный алкан, учитывая «старшинство» заместителей (от простейшего до самого сложного по структуре) имеет следующее название: метилизопропилизобутилметан.

Весьма часто, при наличии различных по структуре заместителей в боковой цепи, в названии алкана эти заместители перечисляют в порядке алфавита.

Задача. Назвать алкан по правилам номенклатуры ИЮПАК, с перечислением заместителей в порядке алфавита:



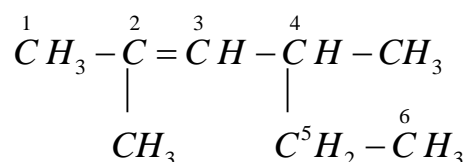
Решение

Название: 5-изопропил-2-метил-4-этилнонан.

Названия алкенов, по правилам ИЮПАК, образуются от названий соответствующих алканов, заменяя суффикс *-ан* на *-ен*. Последний означает присутствие двойной связи в структуре углеводорода. Нумерацию углеродов в самой длинной цепи ведут так, чтобы двойная связь получила наименьший номер (его указывают обычно после суффикса *-ен*).

По правилам рациональной номенклатуры простейшие алкены рассматривают как производные этилена.

Задача. Назвать алкен:



по правилам номенклатуры ИЮПАК и по рациональной номенклатуре.

Решение

Название по правилам номенклатуры ИЮПАК: 2,4-диметилгексен-2.

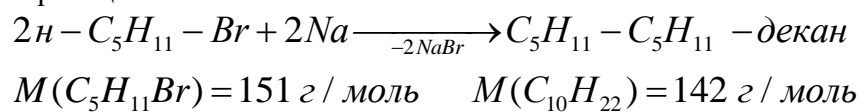
Название по рациональной номенклатуре: диметилвтор-бутилэтилен.

Лабораторные методы синтеза алканов: по реакции Вюрца, прокалывание солей алканкарбоновых кислот и электролиз их водных растворов (реакция Кольбе) и др.

Задача. Рассчитать объем (cm^3) жидкого углеводорода ($\rho = 0,730 \text{ г/см}^3$), полученного при взаимодействии 30,2 г н-пентилбромиды с металлическим натрием, если выход продукта составляет 80%. Ответ привести с точностью до 0,01 cm^3 .

Решение

1. Уравнение реакции:



2. Масса полученного декана при выходе 80% составит:

$$302 \text{ г} (2M(C_5H_{11}Br)) - 142 \text{ г} (1M(C_{10}H_{22}))$$

$$30,2 \text{ г} C_5H_{11}Br - 14,2 \cdot 0,8 \text{ г} C_{10}H_{22}$$

$$m(C_{10}H_{22}) = 11,36 \text{ г}$$

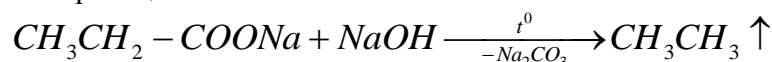
1. Объем (см^3) полученного жидкого углеводорода:

$$V(C_{10}H_{22}) = \frac{m(C_{10}H_{22})}{\rho(C_{10}H_{22})} = \frac{11,36}{0,730} = 15,56 \text{ см}^3.$$

Задача. Вычислить выход ($\eta, \%$) газа, если при прокаливании 96 г пропаноата натрия с избытком гидроксида натрия получено 11,2 дм^3 этого газа (н. у.).

Решение

1. Уравнение реакции:



$$M(CH_3CH_2COONa) = 96 \text{ г} / \text{ моль} \quad M(CH_3CH_3) = 30 \text{ г} / \text{ моль}$$

2. Выход полученного этана:

$$96 \text{ г} (1M(CH_3CH_2COONa)) - 30 \text{ г} (1M(CH_3CH_3)) \text{ или } 22,4 \text{ дм}^3 \text{ (н.у.)}$$

$$22,4 \text{ дм}^3 \text{ составят } 100\%$$

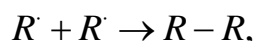
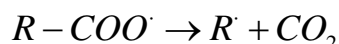
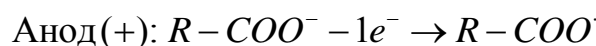
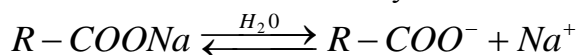
$$11,2 \text{ дм}^3 - \eta, \%$$

$$\eta, \% = \frac{11,2 \cdot 100}{22,4} = 50,0.$$

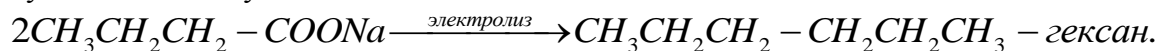
Задача. Какую массу натриевой соли ввели в реакцию Кольбе, если получено 9,77 см^3 жидкого гексана, выход которого составил 75,0 %.

Решение

1. Общий вид схемы синтеза алканов по методу Кольбе:



из которой следует, что для синтеза одного моль углеводорода $R-R$ требуется два моль соли $R-COONa$. Таким образом, можно сделать вывод, что исходной солью, взятой для электролиза, является бутират натрия $CH_3CH_2CH_2-COONa$, а общее уравнение реакции будет иметь следующий вид:



2. Вычислим массу полученного жидкого гексана:

$$m(C_6H_{14}) = V(C_6H_{14})\rho(C_6H_{14}) = 9,77 \cdot 0,66 \approx 6,45 \text{ г.}$$

3. Учтём, что эта масса (6,45 г) составляет 75,0 % от теоретического выхода, т.е. масса полученного гексана должна быть равна $6,45/0,75 = 8,6$ г.

4. Массу $CH_3CH_2CH_2-COONa$, введенную в реакцию Кольбе, вычислим используя уравнение реакции:

$$2 \cdot 110 \text{ г} (2 \text{ моль } CH_3CH_2CH_2 - COONa) - 86 \text{ г} (1 \text{ моль } C_6H_{14})$$

$$m(CH_3CH_2CH_2 - COONa) \quad - 8,6 \text{ г } C_6H_{14}$$

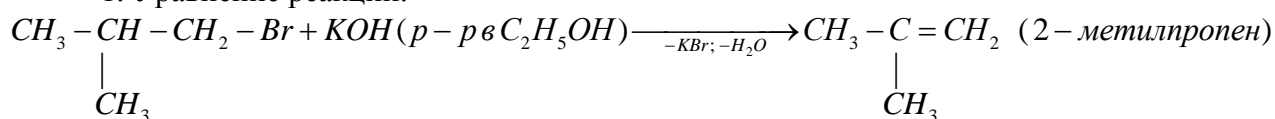
$$m(CH_3CH_2CH_2 - COONa) = \frac{2 \cdot 110 \cdot 8,6}{86} = 22,0 \text{ г}.$$

Одни из самых известных и применяемых методов получения алкенов – это дегидрогалогенирование алкилгалогидов и дегидратация алканолов.

Задача. При взаимодействии 13,7 г 1-бром-2-метилпропана со спиртовым раствором гидроксида калия с последующей очисткой было получено 1792 см³ газообразного углеводорода (н.у.). Какой углеводород получен? Написать уравнение реакции и определить выход продукта (в %).

Решение

1. Уравнение реакции:



$$M(C_4H_9Br) = 137 \text{ г/моль};$$

$$M(C_4H_8) = 56 \text{ г/моль}.$$

2. Расчёт теоретического (100 %-ного) объёма изобутилена:

$$137 \text{ г} (1 \text{ моль } C_4H_9Br) \quad - \quad 22,4 \text{ дм}^3 (56 \text{ г}; 1 \text{ моль } C_4H_8)$$

$$13,7 \text{ г } C_4H_9Br \quad - \quad V_{\text{теорет.}}, \text{ дм}^3 C_4H_8$$

$$V_{\text{теорет.}}(C_4H_8), \text{ дм}^3 = \frac{13,7 \cdot 22,4}{137} = 2,24 \text{ дм}^3.$$

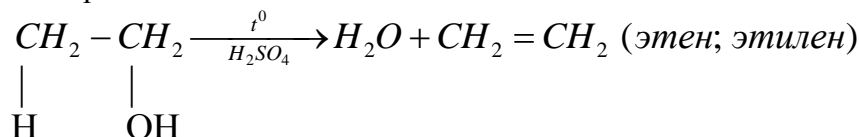
3. Практический выход изобутилена:

$$\eta(C_4H_8), \% = \frac{V_{\text{практ.}}(C_4H_8)}{V_{\text{теорет.}}(C_4H_8)} \cdot 100 = \frac{1,792}{2,240} \cdot 100 = 80,0.$$

Задача. При нагревании этанола ($\rho = 0,789 \text{ г/см}^3$) в присутствии серной кислоты получен газ, обесцвечивающий водный раствор $KMnO_4$ и бромную воду. Какой это газ? Какой объём (в дм³) газа получен, если в реакцию ввели 87,45 см³ этанола, а выход газа составил 70,0 %?

Решение

1. Уравнение реакции:



2. Расчёт:

$$1) m(C_2H_5OH) = \rho(C_2H_5OH)V(C_2H_5OH) = 87,45 \cdot 0,789 \approx 69,0 \text{ г} (1,5 \text{ моль});$$

$$2) 46,0 \text{ г } C_2H_5OH (1 \text{ моль}) \quad - \quad 28 \text{ г } CH_2 = CH_2 (1 \text{ моль})$$

$$69,0 \text{ г } C_2H_5OH \quad - \quad 42 \text{ г } CH_2 = CH_2 (1,5 \text{ моль}) - \text{теорет. выход};$$

$$3) V_{\text{практ.}}(C_2H_4) = \frac{\eta(C_2H_4), \% \cdot V_{\text{теорет.}}(C_2H_4)}{100} = \frac{0,7 \cdot 1,5 \cdot 22,4 \cdot 0,7}{1,0} = 23,52 \text{ дм}^3.$$

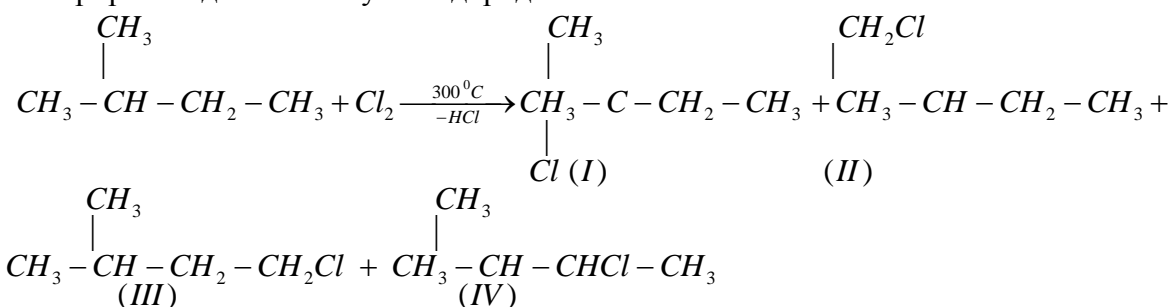
Химические свойства – галоидирование и нитрование алканов; реакции элиминирования и присоединения реагентов к алкенам.

Для алканов наиболее характерны реакции радикального замещения (механизм S_R). Весьма важными, в практическом плане, являются реакции галогенирования, нитрования, сульфохлорирования и др.

Задача. Сколько монохлорзамещенных углеводородов можно получить хлорированием изопентана при 300°C ? Рассчитать ожидаемое содержание (об. %) всех монохлорпроизводных, полученных при термическом хлорировании изопентана, если отношение скоростей реакции замещения водорода у первичного, вторичного и третичного атомов углерода составляет 1:3:3:4. Ответ привести с точностью до 0,1 %.

Решение

1. При хлорировании 2-метилбутана (изопентана) при 300°C образуются четыре монохлорпроизводных этого углеводорода:



2. Расчёт ожидаемого содержания (об. %) монохлорпроизводных I – IV проведём по следующему алгоритму:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \quad \text{1) } \text{одн\textit{ь} третичный водород} \quad \frac{1 \cdot 4,4}{20} \cdot 100 = 22\%;$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{2) } \text{шест\textit{ь} первичных водородов} \quad \frac{6 \cdot 1}{20} \cdot 100 = 30\%;$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \quad \text{3) } \text{три первичных водорода} \quad \frac{3 \cdot 1}{20} \cdot 100 = 15\%;$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CHCl} - \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{4) } \text{два вторичных водорода} \quad \frac{2 \cdot 3,3}{20} \cdot 100 = 33\%.$$

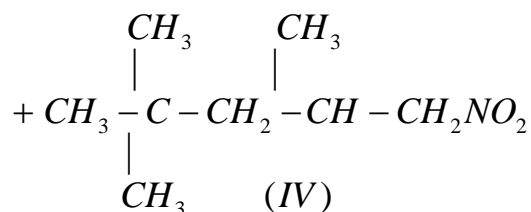
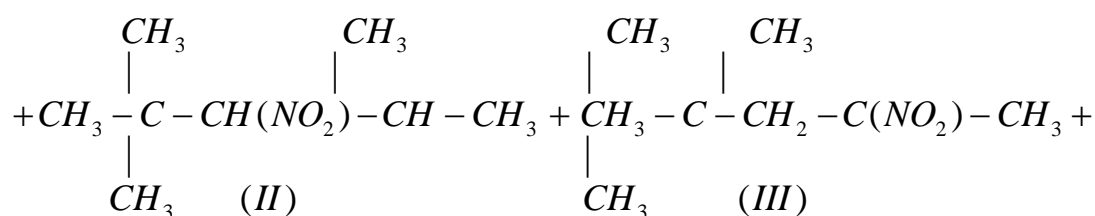
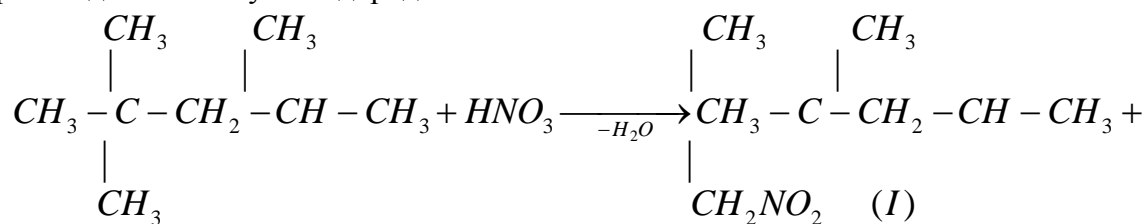
Такие результаты связаны с тем, что энергии диссоциации связей $C-H$ понижаются на 8 – 10 кДж при переходе от первичного к вторичному и от вторичного к третичному водороду. При более высоких (чем 300 °С) состав смеси будет соответствовать статистическому распределению 6 : 3 : 2 : 1.

Другой промышленно важной реакцией является нитрование алканов. Реакции обычно проводятся в газовой фазе при повышенных температурах. Нитрующими реагентами служат азотная кислота или N_2O_4 . Состав продуктов нитрования также, как и в процессе хлорирования, определяется относительной активностью различных $C-H$ связей.

Задача. Сколько мононитрозамещенных углеводородов можно получить при нитровании по Коновалову 2,2,4-триметилпентана?

Решение

При нитровании 2,2,4-триметилпентана азотной кислотой образуются четыре мононитропроизводных этого углеводорода:

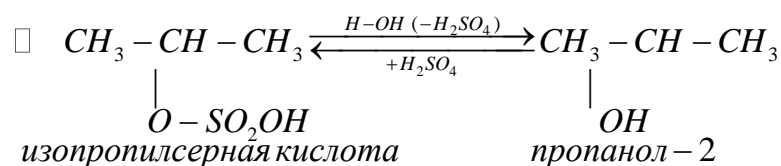
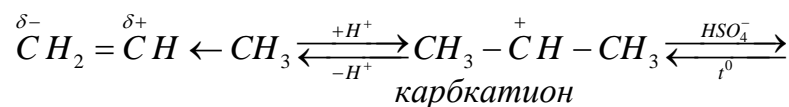


Для алкенов характерны реакции A_E -присоединения, каталитически ускоряемые и протекающие через стадию образования π -комплекса, ониевого иона и карбокатиона. По A_E -механизму протекает, в частности, гидратация алкенов (реакция обратима) до спиртов (катализаторы – H_2SO_4, H_3PO_4 /кизельгур). Роль катализатора заключается в поляризации молекулы алкена и генерации электрофила E^+ . Гидратация протекает по правилу В.В. Марковникова.

Задача. Каким образом протекает гидратация пропилена в присутствии серной кислоты? Покажите все промежуточные стадии процесса.

Решение

Схема процесса гидратации пропилена в присутствии серной кислоты имеет следующий вид:



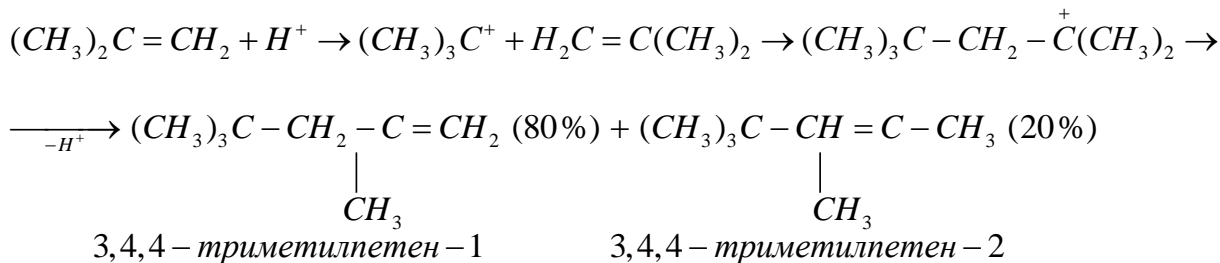
Атакующий протон присоединяется к атому углерода, несущему отрицательный заряд в поляризованной молекуле несимметричного алкена. Большая электроотрицательность крайнего атома углерода в молекуле пропилена (обозначена δ^-) возникает вследствие поляризации π -связи под воздействием положительного индуктивного эффекта метильной группы ($+J_{CH_3}$).

Алкены способны вступать в процесс олигомеризации. Для них характерно образование озонидов, реакции которых с водой приводят к образованию альдегидов и кетонов. По структуре последних можно судить о строении молекулы алкена.

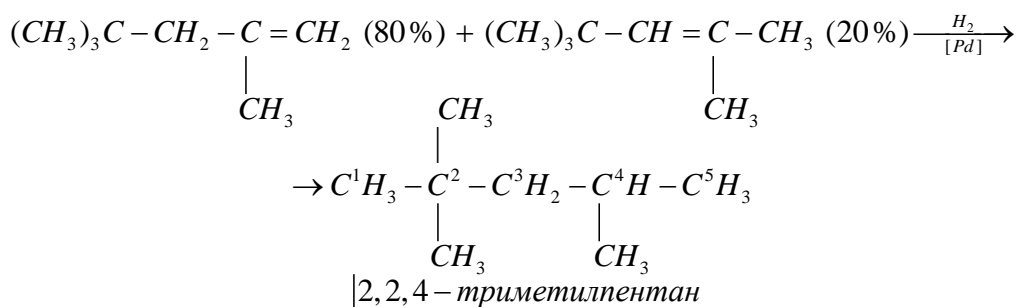
Задача. Алкен состава C_4H_8 в присутствии серной кислоты образует димер состава C_8H_{16} , которому соответствуют два изомера в соотношении 4:1. Какую структуру имеет алкен C_4H_8 , если при гидрировании димера образуется один углеводород состава C_8H_{18} , а при озонлизе один изомер образует 4,4-диметилпентанон-2 и метаналь, другой – триметилуксусный альдегид и ацетон.

Решение

1. Алкен состава C_4H_8 является 2-метилпропеном (изобутиленом). Реакция образования олигомеров изобутилена в присутствии серной кислоты идёт по схеме:

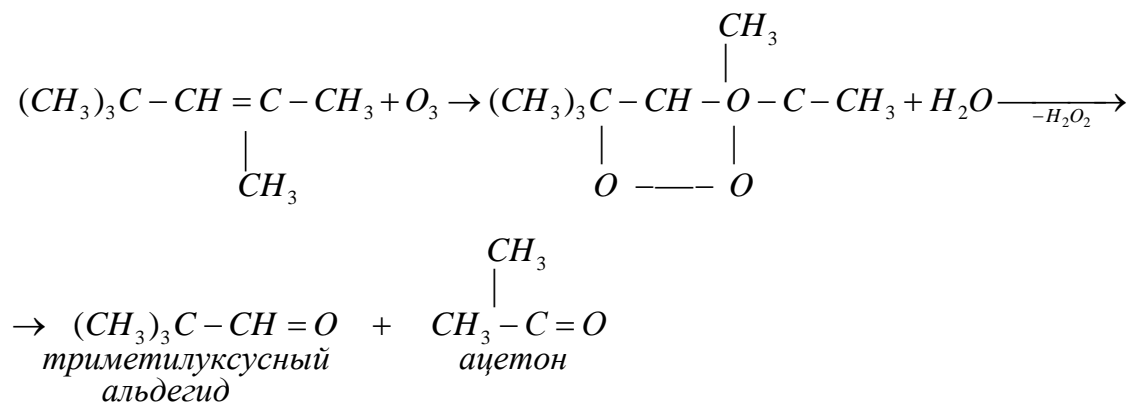
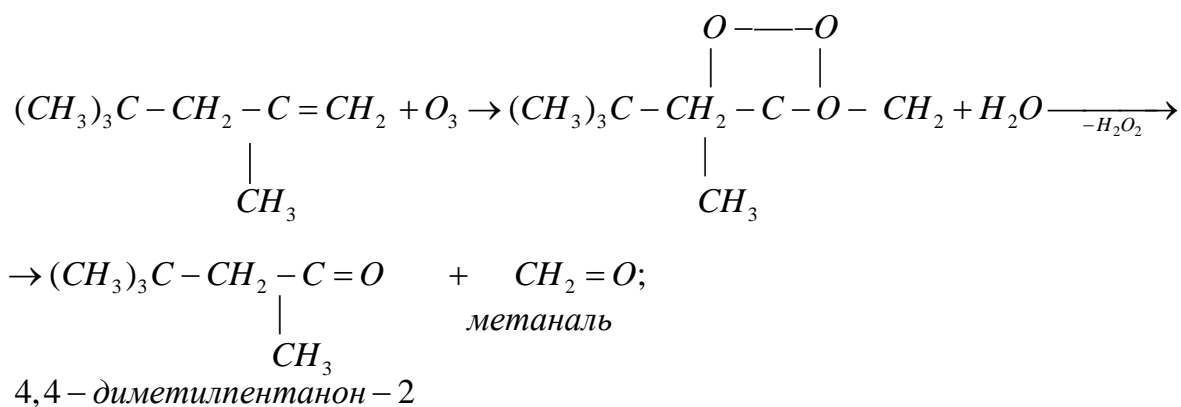


2. Гидрирование смеси димеров C_8H_{16} :



3. Реакции озонлиза

3,4,4 – триметилпентена – 1 и 3,4,4 – триметилпентена – 2:



Вопросы и задания:

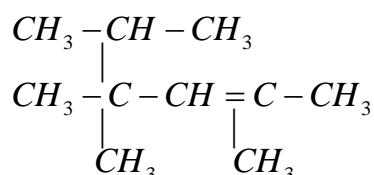
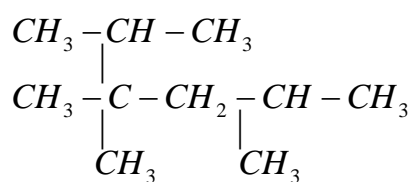
Задания

1. Какие структуры соответствуют следующим названиям:

- 1) 2,7-диметил-3-этилоктан; 2) изопропил-(1,2-диметилпропил)метан;
 3) 2,5-диметилгексен-2; 4) втор-дибутилэтилен симм.?

2. Какова мольная масса алкана, полученного по реакции Кольбе из соли $(CH_3)_3C-CH_2COONa$ (выход – 80 %)?

3. Назвать углеводороды, применяя правила номенклатур рациональной и ИЮПАК:



4. Из газа (н.у.), полученного при прокаливании 41,0 г этаноата натрия над натронной известью (выход газа 60 %), получили хлороформ. Какова масса хлороформа, если его выход считать количественным? Ответ: 35,85 г.

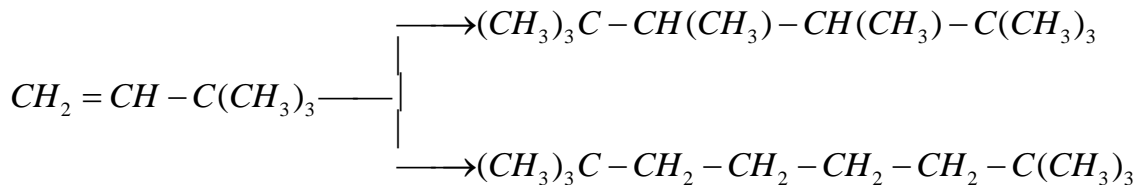
5. Исходя из энергии связей:

Связь	$Cl-Cl$	$H-Cl$	H_5C_2-Cl	H_5C_2-H
ΔH^0 , кДж/моль	+242,8	-431,2	-347,5	+409,3

составьте энергетический баланс для реакции монохлорирования этана и рассчитайте тепловой эффект этой реакции. Ответ: $-122,6$ кДж/моль

6. Напишите уравнения димеризации пропилена в присутствии фосфорнокислого катализатора. Для димеров напишите уравнения реакций с HBr и O_3 (с последующей обработкой озонида водой).

7. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:



8. Сколько моль кислорода понадобятся для полного сжигания:

- а) одного моль 2,2,3,4,5,5-гексаметилгексана;
- б) 0,5 моль 2,2,7,7-тетраметилоктана?

9. Напишите поэтапно уравнения реакций, протекающих при катионной полимеризации изобутилена? Каковы будут структуры полимерных молекул регулярного и нерегулярного типов?

10. 7. Объясните механизм присоединения HBr к пропену в присутствии пероксидов. Соблюдается ли эффект Караша при взаимодействии с HF и HCl в этих условиях? Будет ли происходить присоединение HBr к пропену в присутствии гидрохинона? Какие вещества называют инициаторами и ингибиторами реакций?

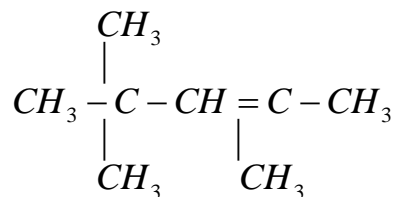
Вопросы:

Базовый уровень

1. Какие углеводороды относят к парафинам, какие – к олефинам? Какие общие брутто-формулы этих классов соединений?

2. Какие номенклатуры вы знаете? Каков алгоритм названий алканов и алкенов по правилам ИЮПАК? По правилам рациональной номенклатуры? Приведите примеры.

3. Каков тип гибридизации атомов углерода в алканах и атомов углерода связанных двойной связью в алкенах? Укажите тип гибридизации каждого углерода (надписью над символом углерода) в таком соединении:



2. Каков алгоритм выполнения синтеза алканов по реакциям Вюрца и Кольбе? Ответ иллюстрируйте примерами.

3. Как читаются правило Марковникова и правило Зайцева? Приведите примеры.

4. Что такое эффект Караша? При каких условиях из пропилена действием HBr можно получить 1-бромпропан и 2-бромпропан?

5. Как, применяя представления об индукционном эффекте и эффекте сопряжения, объяснить направление гидратации алкенов? Ответ иллюстрируйте примером реакции гидратации изобутилена.

6. Способны ли алканы к реакциям присоединения? Почему?

7. Алкены – к реакциям присоединения и замещения. Укажите условия этих процессов.

Повышенный уровень

1. По какому механизму протекают реакции замещения (галогидирования, нитрования и др.) у алканов? Каковы соотношения продуктов этих реакций в зависимости от тем-

пературы процесса? Ответ проиллюстрируйте на реакции хлорирования 2,5-диметилпентана.

2. Какие превращения алканов называют реакциями сульфохлорирования? Какое применение имеют продукты этих реакций?

3. Что такое полимеризация? По каким механизмам протекают процессы полимеризации алкенов? Приведите примеры.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме
Основная литература

1. Орлова, А. М. Органическая химия [Электронный ресурс] : учебное пособие / А. М. Орлова. – Электрон. текстовые данные. – М. : Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2016. – 230 с. – 978-5-7264-1302-0. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/48034.html>.

2. Ключкина, Ю. Ф. Органическая химия [Электронный ресурс] : практикум / Ю. Ф. Ключкина, А. В. Серов. – Электрон. текстовые данные. – Ставрополь : Северо-Кавказский федеральный университет, 2016. – 187 с. – 2227-8397. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/62856.html>.

Дополнительная литература:

4. Вшивков, А. А. Органическая химия. Задачи и упражнения [Электронный ресурс] : учебное пособие / А. А. Вшивков, А. В. Пестов ; под ред. В. Я. Сосновских. — Электрон. текстовые данные. – Екатеринбург : Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. – 344 с. – 978-5-7996-1417-1. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/66180.html>.

5. Балыкова, И. А. Номенклатура органических соединений [Электронный ресурс] : учебное пособие / И. А. Балыкова, Г. М. Новикова. – Электрон. текстовые данные. – Кемерово : Кемеровская государственная медицинская академия, 2011. – 199 с. – 2227-8397. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/11457.html>.

6. Петров А. А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: учеб. для хим.-технол. вузов и фак. /под ред. М. Д. Стадничука. – СПб.: Иван Федоров, 2002. – 621 с.

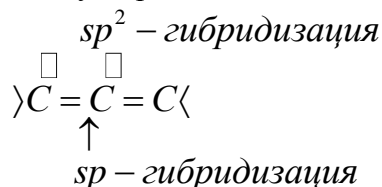
Интернет-ресурсы:

1. <http://orgchem.ru/> – Интерактивный мультимедиа учебник «Органическая химия».
2. <http://www.iprbookshop.ru> – ЭБС.

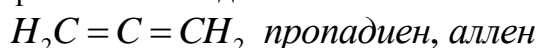
Задача. Каким образом располагаются двойные связи в кумулированных, сопряженных и изолированных алкадиенах? Приведите примеры простейших алкадиенов и дайте им названия.

Ответ

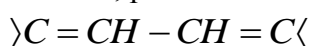
В кумулированных алкадиенах (их также называют *алленами*) двойные связи находятся при одном и том же атоме углерода:



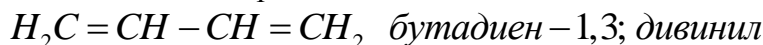
Простейший кумулированный алкадиен:



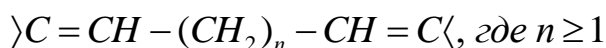
Сопряженные связи – двойные связи, разделенные одной простой связью:



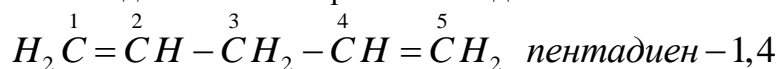
Простейшее соединение с сопряженными двойными связями:



Изолированные двойные связи – двойные связи, разделённые двумя и более простыми связями:



К простейшим алкадиенам с изолированными двойными связями относится

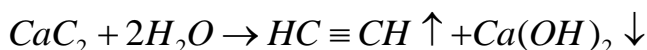


Промышленные методы синтеза алкинов: карбидный метод Ф. Велера (1862 г); пиролиз метана; лабораторные – дегидрогалогенирование дигалидалканов действием *KOH* в спирте; через ацетилениды с последующим алкилированием алкилгалидами.

Задача. Рассчитать объем ацетилена (в dm^3 при н.у.), который можно получить при действии избытка воды на 640 г карбида кальция, содержащего 10 % примесей.

Решение

1. Уравнение реакции:



$$M(CaC_2) = 64 \text{ г / моль}; M(C_2H_2) = 26 \text{ г / моль}$$

2. Расчёт:

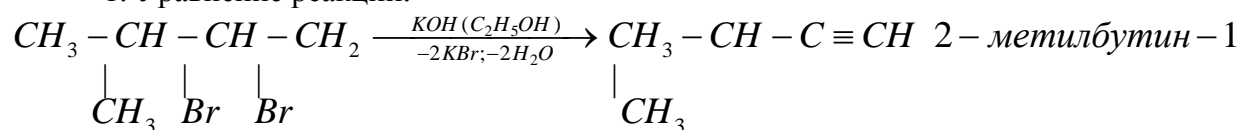
$$1) V_{\text{теорет.}}(C_2H_2) = \frac{m(CaC_2) \cdot V_m(C_2H_2)}{M(CaC_2)} = \frac{640 \cdot 22,4}{64} = 224 \text{ дм}^3;$$

$$2) V_{\text{практ.}}(C_2H_2) = V_{\text{теорет.}}(C_2H_2) \cdot 0,9 = 224 \cdot 0,9 = 201,6 \text{ дм}^3.$$

Задача. Установить строение, назвать и определить выход углеводорода полученного при нагревании 230 г 1,2-дибром-3-метилбутана, если при этом выделено 92,0 cm^3 жидкости с $\rho = 0,665 \text{ г / см}^3$.

Решение

1. Уравнение реакции:



$$M(C_5H_{10}Br_2) = 230 \text{ г / моль};$$

$$M(C_5H_8) = 68 \text{ г / моль}$$

2. Расчёт:

$$\frac{M(C_5H_8)}{\rho(C_5H_8)}, \text{см}^3 - 100\%$$

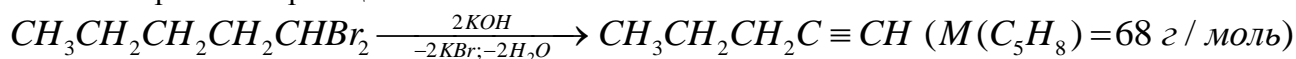
$$V_{\text{практ.}}(C_5H_8), \text{см}^3 - \eta(C_5H_8)\%;$$

$$\eta(C_5H_8), \% = \frac{V_{\text{практ.}}(C_5H_8) \cdot \rho(C_5H_8)}{M(C_5H_8)} \cdot 100 = \frac{92 \cdot 0,665}{68} \cdot 100 \approx 90.$$

Задача. При действии избыточного количества порошкообразного КОН на 1,1-дибромпентан получено 9,16 см³ жидкого углеводорода ($\rho = 0,690 \text{ г/см}^3$). Какой углеводород получен? Назовите его по номенклатурам рациональной и ИЮПАК. Написать уравнение реакции и определить массу 1,1-дибромпентана введённого в реакцию, если выход полученного соединения составил 62,0%.

Решение

1. Уравнение реакции:



$$M(C_5H_{10}Br_2) = 230 \text{ г/моль}; \quad \text{пентин - 1; н - пропилацетилен}$$

2. Расчёт:

$$1) V_{\text{практ.}}(C_5H_8), \text{см}^3 - \eta_{\text{практ.}}(C_5H_8), \%$$

$$V_{\text{теорет.}}(C_5H_8), \text{см}^3 - 100\%$$

$$V_{\text{теорет.}}(C_5H_8), \text{см}^3 = \frac{V_{\text{практ.}}(C_5H_8)}{\eta_{\text{практ.}}(C_5H_8)} \cdot 100;$$

$$2) M(C_5H_{10}Br_2), \text{г} - \frac{M(C_5H_8)}{\rho(C_5H_8)}, \text{см}^3$$

$$m_{\text{практ.}}(C_5H_{10}Br_2), \text{г} - V_{\text{теорет.}}(C_5H_8), \text{см}^3$$

$$m_{\text{практ.}}(C_5H_{10}Br_2) = \frac{\rho(C_5H_8) \cdot M(C_5H_{10}Br_2)}{M(C_5H_8)} \cdot \frac{V_{\text{практ.}}(C_5H_8)}{\eta_{\text{практ.}}(C_5H_8)} \cdot 100 =$$

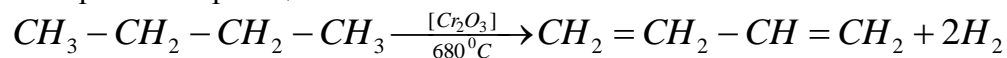
$$= \frac{0,69 \cdot 230}{68} \cdot \frac{9,16}{62} \cdot 100 = 34,48 \text{ г}.$$

Алкадиены синтезируют следующими способами: дегидрированием алканов и алкенов; дегидратацией алкандиолов; дегидрогалогенированием дигалидалканов и др.

Задача. Рассчитать массу (г) 1,3-бутадиена, образующегося в результате дегидрирования 44,8 дм³ бутана (н.у.), если выход бутадиена составляет 74,1%.

Решение

1. Уравнение реакции:



$$M(C_4H_{10}) = 58 \text{ г/моль};$$

$$M(C_4H_6) = 54 \text{ г/моль}$$

2. Из уравнения реакции следует:

$$1) 22,4 \text{ дм}^3 \text{ C}_4\text{H}_{10} - 22,4 \text{ дм}^3 \text{ C}_4\text{H}_6 \\ 44,8 \text{ дм}^3 \text{ C}_4\text{H}_{10} \text{ (2 моль)} - 2 \cdot 22,4 \text{ дм}^3 \text{ C}_4\text{H}_6 \text{ (теоретически);}$$

$$2) 44,8 \text{ дм}^3 \text{ C}_4\text{H}_6 - 100\%$$

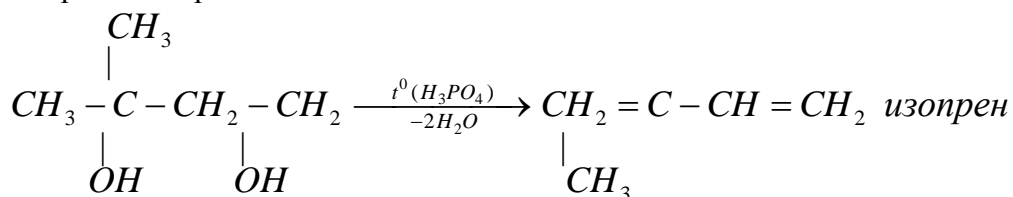
$$V_{\text{практ.}}, \text{ дм}^3 \text{ C}_4\text{H}_6 - 74,1\%;$$

$$3) m(\text{C}_4\text{H}_6) = \frac{V_{\text{практ.}}}{V_m} \cdot M(\text{C}_4\text{H}_6) = \frac{44,8 \cdot 74,1}{22,4 \cdot 100} \cdot 54 = 80,0\%.$$

Задача. В промышленных масштабах алкадиены получают дегидратацией гликолей с 73,5% выходом. Сколько кг 2-метил-2,4-бутандиола необходимо взять для получения 100 кг изопрена?

Решение

1. Уравнение реакции:



$$M(\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{OH})_2) = 104 \text{ г / моль}; \quad M(\text{C}_5\text{H}_8) = 68 \text{ г / моль}$$

2. Расчёт:

$$M(\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{OH})_2), \text{ кг} - M(\text{C}_5\text{H}_8) \cdot \eta, \text{ кг (практически)}$$

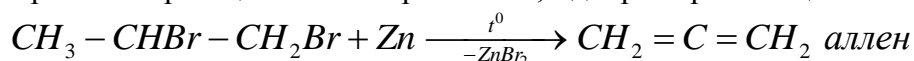
$$m(\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{OH})_2), \text{ кг} - 100 \text{ кг C}_5\text{H}_8);$$

$$m(\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{OH})_2), \text{ кг} = \frac{M(\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{OH})_2) \cdot 100}{M(\text{C}_5\text{H}_8) \cdot \eta, \%} = \frac{104 \cdot 100}{68 \cdot 0,735} \approx 208.$$

Задача. Какой углеводород может быть получен при нагревании 1,2-дибромпропана с цинковой пылью? Вычислите выход этого углеводорода (%), если в реакцию введено 20,2 г 1,2-дибромпропана и получено 1,68 дм³ газообразного продукта.

Решение

1. Уравнение реакции элиминирования 1,2-дибромпропана цинком:



$$M(\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2) = 202 \text{ г / моль}; \quad M(\text{C}_3\text{H}_4) = 40 \text{ г / моль}$$

2. Проводим расчёт, используя уравнение реакции:

$$1) 202 \text{ г C}_3\text{H}_6\text{Br}_2 - 22,4 \text{ дм}^3 (40 \text{ г}) \text{ C}_3\text{H}_4$$

$$20,2 \text{ г C}_3\text{H}_6\text{Br}_2 - 2,24 \text{ дм}^3 \text{ C}_3\text{H}_4 \text{ (теоретически)}$$

$$V_{\text{практ.}}(\text{C}_3\text{H}_4) = 1,68 \text{ дм}^3 \text{ C}_3\text{H}_4$$

$$2) \eta(\text{C}_3\text{H}_4), \% = \frac{V_{\text{практ.}}(\text{C}_3\text{H}_4)}{V_{\text{теорет.}}(\text{C}_3\text{H}_4)} \cdot 100 = \frac{1,68}{2,24} \cdot 100 = 75,0.$$

Химические свойства

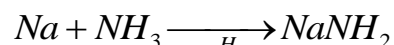
Основные типы реакций алкинов: электрофильное присоединение A_E по π -связям; электрофильное замещение S_E по атому водорода концевой тройной связи (качественная

реакция на алкины – образование ацетиленидов; конденсация с альдегидами и кетонами); нуклеофильное присоединение A_N (реакции с HCN и со спиртами в присутствии алколюлятов).

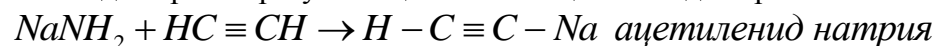
Задача. Через жидкий аммиак, с добавлением металлического натрия, пропустили 12 дм^3 ацетилена (при н.у.). К содержимому колбы добавили 34 г н-пропилйодида. Выход чистого продукта составил 8,16 г. Какое вещество при этом получено? Дайте ему название по известным вам номенклатурам. Написать уравнения реакций и определить выход (%) синтезированного вещества.

Решение

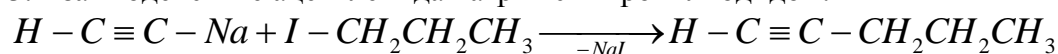
1. Металлический натрий, реагируя с аммиаком, образует амид натрия $NaNH_2$:



2. Амид натрия образует с ацетиленом ацетиленид натрия:



3. Взаимодействие ацетиленида натрия с н-пропилйодидом:



пентин – 1; н – пропилацетилен

4. Расчёт:

1) оценим количество моль реагентов, участвующих в процессе синтеза

$$n(C_2H_2) = \frac{V(C_2H_2)}{V_m} = \frac{12}{22,4} = 0,5357 \text{ моль};$$

$$n(C_3H_7I) = \frac{m(C_3H_7I)}{M(C_3H_7I)} = \frac{34}{170} = 0,2000 \text{ моль};$$

$$n(C_5H_8) = \frac{m(C_5H_8)}{M(C_5H_8)} = \frac{8,16}{68} = 0,1200 \text{ моль};$$

2) так как количество моль $n - C_3H_7I$ меньше, чем количество моль ацетилена, то последующие вычисления ведём с учётом только количества пропилийодида

$$0,2 \text{ моль } C_3H_7I - 100\%$$

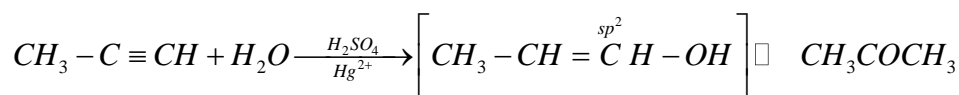
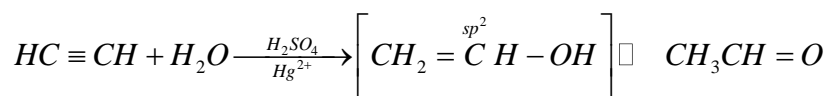
$$0,12 \text{ моль } C_3H_7I - \eta, \%$$

$$\eta(C_3H_7I), \% = \frac{0,12}{0,2} \cdot 100 = 60,0.$$

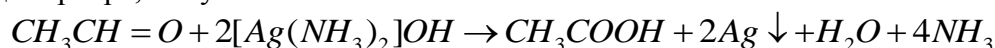
Задача. После гидратации по Кучерову 500 см^3 газовой смеси ацетилена с пропином полученная смесь карбонильных соединений была окислена избытком аммиачного раствора гидроксида серебра. Определить содержание в смеси пропина (в см^3 при н.у.), если в результате реакции окисления выделилось 1,08 г серебра.

Решение

1. Алкины присоединяют воду в присутствии серной кислоты и солей ртути (+2) по механизму A_E (реакция Кучерова):



2. Далее, учитывая, что кетоны не вступают в реакцию с аммиачным раствором гидроксида серебра, получим:



3. Расчёт:

$$22400 \text{ см}^3 HC \equiv CH (1 \text{ моль}) - 2 \cdot 108 \text{ г Ag} (2 \text{ моль})$$

$$V, \text{ см}^3 HC \equiv CH \quad -1,08 \text{ г Ag}$$

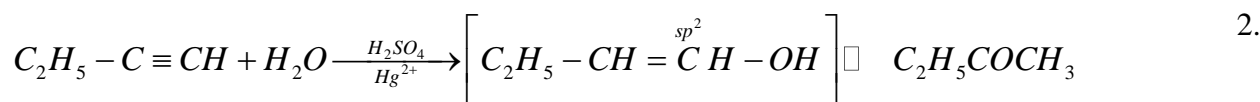
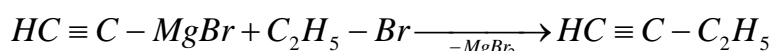
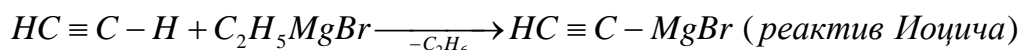
$$V, \text{ см}^3 HC \equiv CH = \frac{22400 \cdot 1,08}{216} = 112;$$

$$V, \text{ см}^3 CH_3 - C \equiv CH = 500 - 112 = 388.$$

Задача. При взаимодействии ацетилен с этилмагнийбромидом получен реактив Иоцича, который введён в реакцию с 37,6 г бромистого этила. После гидролиза по Кучерову получено 18 см³ жидкого продукта. Какая формула полученного соединения? Назовите его. Определить выход продукта, если его плотность составляет 0,80 г/см³.

Решение

1. Кислотные свойства алкинов с концевой тройной связью проявляются при их взаимодействии с металлоорганическими соединениями – алкиллитием, реактивами Гриньяра (электрофильное замещение S_E):



бутанон; метилэтилкетон

Расчёт:

$$1) 109 \text{ г } C_2H_5Br (1 \text{ моль}) - 72 \text{ г } C_4H_8O (1 \text{ моль})$$

$$37,6 \text{ г } C_2H_5Br \quad - m_{теорет.} (C_4H_8O), \text{ г } C_4H_8O$$

$$m_{теорет.} (C_4H_8O), \text{ г} = \frac{37,6 \cdot 72}{109} \approx 24,84;$$

$$2) m_{теорет.} (C_4H_8O), \text{ г} - 100\%$$

$$m_{практ.} (C_4H_8O), \text{ г} = \rho(C_4H_8O) \cdot V(C_4H_8O) - \eta(C_4H_8O), \%$$

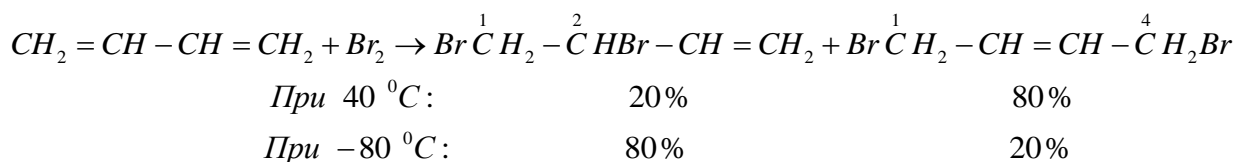
$$\eta(C_4H_8O), \% = \frac{\rho(C_4H_8O) \cdot V(C_4H_8O)}{m_{теорет.} (C_4H_8O)} \cdot 100 = \frac{0,8 \cdot 18}{24,84} \cdot 100 \approx 58.$$

Для алкадиенов (речь идёт о сопряженных диенах) характерными являются реакции электрофильного присоединения, окисления и полимеризации.

Задача. Рассчитайте массу (г) брома, который может присоединиться к бутadiену-1,3 при (+)40 °C и при (-)80 °C, если его объём составляет 2,24 дм³ (условия принять нормальными). Каково соотношение (%) полученных при этом изомерных дибромпроизводных? Приведите объяснение. Каков механизм реакции присоединения брома к дивинилу?

Решение

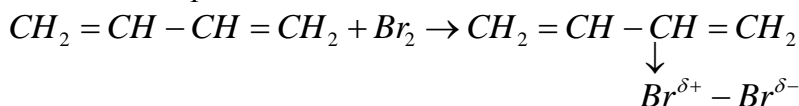
1. В результате присоединения одного моль брома (в растворе CCl_4) образуются как 1,2-, так и 1,4-продукты. Их соотношение определяется температурой реакции:



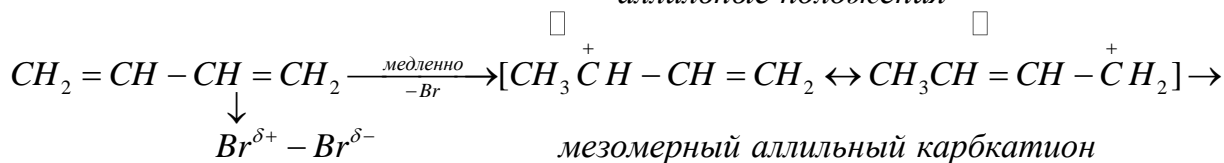
При низких температурах получается больше того продукта, скорость образования которого выше (кинетический контролируемый продукт реакции). При высоких температурах образуется термодинамически более стабильный продукт (термодинамически контролируемый продукт реакции).

2. Механизм реакции:

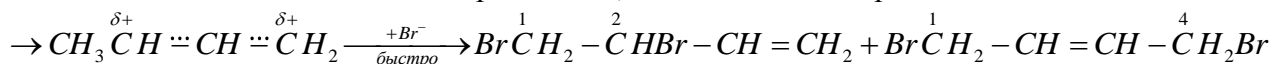
Стадия 1 – образование π -комплекса



Стадия 2 – образование мезомерного карбокатиона (лимитирующая стадия)
аллильные положения



Стадия 3 – стабилизация карбокатиона, взаимодействие бромид-ионом



3. Расчёт:

$$22,4 \text{ дм}^3 C_4H_6 \text{ (1 моль)} - 2 \cdot 80 \text{ г } Br_2$$

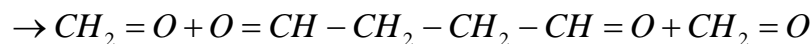
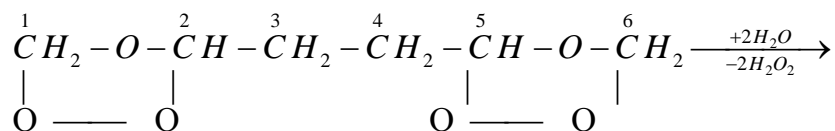
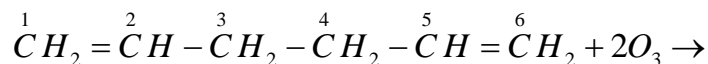
$$2,24 \text{ дм}^3 C_4H_6 \text{ (1 моль)} - m(Br_2), \text{ г}$$

$$m(Br_2), \text{ г} = \frac{2,24 \cdot 160}{22,4} = 16.$$

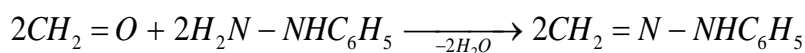
Задача. Вещество состава C_6H_{10} даёт при озонлизе формальдегид CH_2O и янтарный альдегид $OCH - CH_2 - CH_2 - CHO$. Определите структурную формулу вещества и назовите его по правилам номенклатуры ИЮПАК. Какую массу соединения C_6H_{10} ввели в реакцию, если масса фенилгидразона (полученного из формальдегида) составила 24,0 г (выход количественный).

Решение

1. По продуктам озонлиза (CH_2O и $OCH - CH_2 - CH_2 - CHO$) можно заключить, что вещество состава C_6H_{10} имеет структуру гексадиена-1,5:

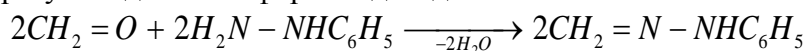


2. Образование фенилгидразона формальдегида:



$$M(CH_2O) = 30 \text{ г / моль}; \quad M(C_7H_8N_2) = 120 \text{ г / моль}$$

3. При вычислениях учитываем, что из одного моль гексадиена-1,5 после озонирования образуется два моль формальдегида:



$$M(CH_2O) = 30 \text{ г / моль}; \quad M(C_7H_8N_2) = 120 \text{ г / моль}$$

$$82 \text{ г (1 моль)} C_6H_{10} - 2 \cdot 120 \text{ г (2 моль)} C_7H_8N_2$$

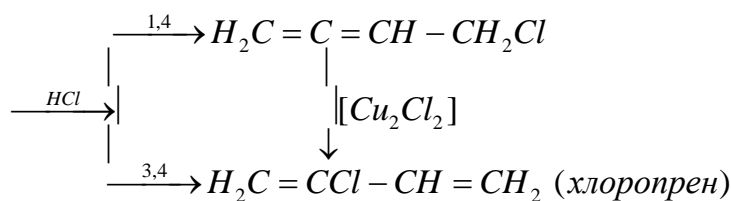
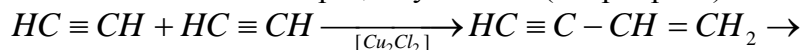
$$m \text{ г } C_6H_{10} - 24 \text{ г } C_7H_8N_2$$

$$m(C_6H_{10}), \text{ г} = \frac{82 \cdot 24}{240} = 8,2.$$

Задача. Напишите схему синтеза 2-хлор-1,3-бутадиена (хлоропрена) из ацетилена, реакцию полимеризации хлоропрена. Строение полихлоропрена докажите методом озонирования (по Гарриесу).

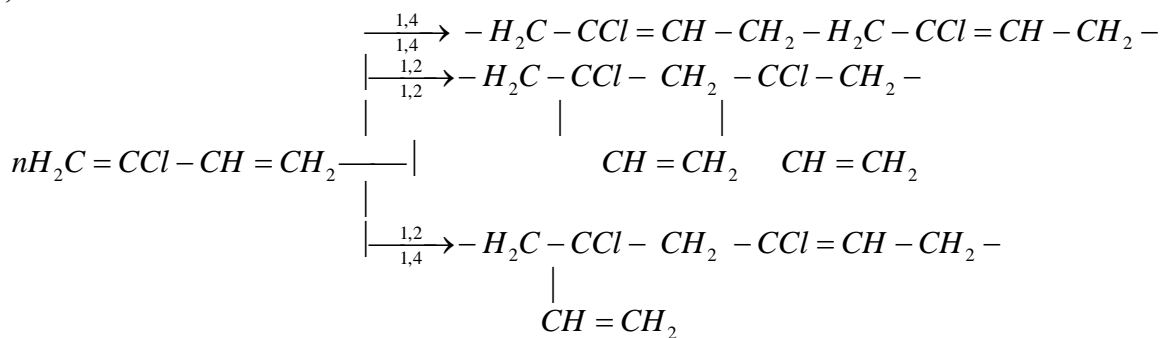
Решение

1. Схема синтеза 2-хлор-1,3-бутадиена (хлоропрена) из ацетилена:



В присутствии катализаторов 1,4-аддукт изомеризуется в 3,4-аддукты.

2. При полимеризации молекулы хлоропрена могут соединяться друг с другом в 1,2- и 1,4-положениях:

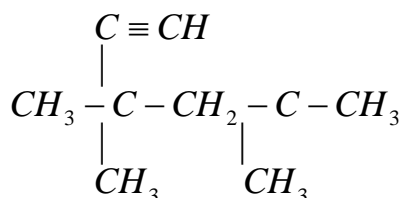
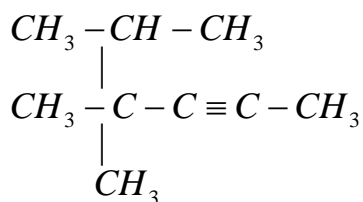


Вопросы и задания:

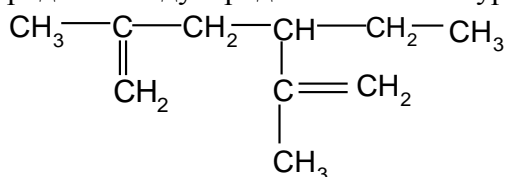
Задания (задачи)

1. Напишите формулу 2-метил-3-этилгептина-1 и назовите его по рациональной номенклатуре.

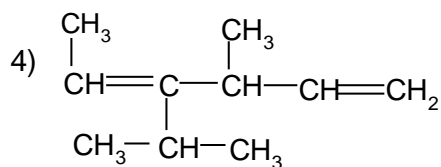
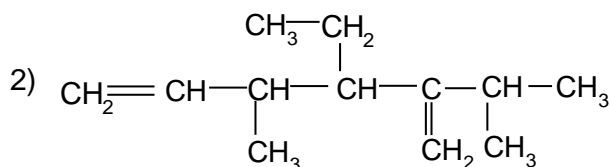
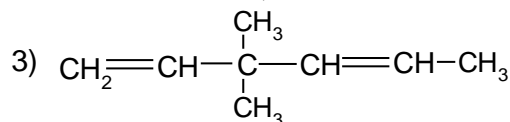
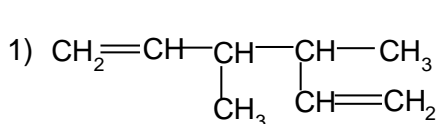
2. Назовите по рациональной и международной номенклатурам углеводороды:



3. Назовите углеводород по международной номенклатуре



4. Укажите структурную формулу 2-изопропил-4-метил-3-этил-1,5-гексадиена:



5. Рассчитать объем ацетилен (в dm^3 при н.у.), который можно получить при действии избытка воды на 1 кг карбида кальция, содержащего 9 % примесей.

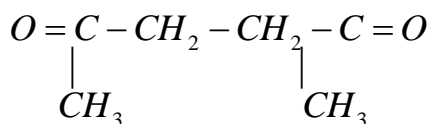
6. Получите дивинил из ацетилен с промежуточным образованием: 1) этанала; 2) пропаргилового спирта; 3) винилацетилена.

7. Написать реакцию диенового синтеза для изопрена, применяя в качестве диенофила акрилонитрил $CH_2=CH-CN$. Определить массу полученного продукта (г), если его выход составляет 67% от теоретического, а масса вступившего в реакцию изопрена равна 21 г. Ответ: 25 г.

8. При пропускании через аммиачный раствор гидроксида серебра 720 см^3 газовой смеси, состоящей из пентина-1 и бутина-2 образовался бурый осадок. После высушивания осадка масса его оказалась равна 5,25 г. Определить содержание в смеси (в $см^3$) пентина-1. Ответ: 672 см^3 .

9. Газообразный продукт, полученный при нагревании 1,2-дихлорэтана с цинковой пылью, ввели в реакцию с одним моль этанола (в присутствии C_2H_5ONa). Полученное вещество подвергли полимеризации. Напишите уравнения всех реакций и назовите промежуточные и конечное вещества.

10. При озонлизе полимера, состоящего из звеньев C_6H_{10} методом озонирования Гарриес) был получен дикетон



Какова структура мономера, из которого получен этот полимер? Напишите уравнение полимеризации для этого мономера.

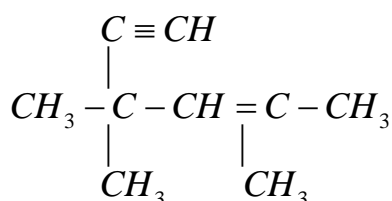
Вопросы к практическому занятию

Базовый уровень

1. Какие углеводороды относят к алкинам, какие – к алкадиенам? Какие общие брутто-формулы этих классов соединений?

2. Какие номенклатуры вы знаете? Каков алгоритм названий ацетиленовых и диеновых углеводородов по рациональной номенклатуре и по правилам ИЮПАК? Приведите примеры.

3. Каков тип гибридизации атомов углерода в алкинах связанных тройной связью? Укажите тип гибридизации каждого углерода (надписью над символом углерода) в соединении:



4. В чём суть метод получения ацетилена по карбидному способу Ф. Велера? Как ведут пиролиз метана? В каких условиях ведут элиминирование дигалидалканов?

5. Выполняется ли правило Марковникова для алкинов? Приведите примеры.

6. В чём причина более высокой кислотной активности алкинов в сравнении с алкенами и алканами?

7. По каким механизмам алкины вступают в реакции присоединения? Приведите примеры с соответствующими комментариями.

8. Какие диены относят к кумулированным, с сопряженными и изолированными связями? Приведите примеры и укажите тип гибридизации атомов углерода при кратных связях.

9. Каков алгоритм исследования строения каучуков методом Гарриеса?

Повышенный уровень

1. Какова электронная структура дивинила? Что такое энергия сопряжения? Как её оценивают практически?

2. Каков механизм реакций присоединения реагентов типа HX к сопряженным диенам? Ответ проиллюстрируйте на примере реакции присоединения к 1,3-бутадиену молекулы HBr .

3. В каких условиях проводят полимеризацию сопряженных алкадиенов? Приведите схемы полимерных молекул цис- и транс-полиизопренов.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература

1. Ключкина, Ю. Ф. Органическая химия [Электронный ресурс] : практикум / Ю. Ф. Ключкина, А. В. Серов. – Электрон. текстовые данные. – Ставрополь : Северо-Кавказский федеральный университет, 2016. – 187 с. – 2227-8397. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/62856.html>.

Дополнительная литература

1. Пинчук, Л. Г. Биохимия [Электронный ресурс] : учебное пособие / Л. Г. Пинчук, Е. П. Зинкевич, С. Б. Гридина. – Электрон. текстовые данные. – Кемерово : Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 2011. – 364 с. – 978-5-89289-680-1. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/14362.html>.

2. Петров А. А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: учеб. для хим.-технол. вузов и фак. /под ред. М. Д. Стадничука. – СПб.: Иван Федоров, 2002. – 621 с.

Интернет-ресурсы:

1. <http://orgchem.ru/> – Интерактивный мультимедиа учебник «Органическая химия».
2. <http://www.iprbookshop.ru> – ЭБС.

Практическое занятие 4. Арены (ароматические соединения)

Цель занятия: Приобретение навыков в решении практических задач, связанных с пептидами.

При выполнении задания формируется общепрофессиональная компетенция ОПК-3 и профессиональная компетенция ПК-16.

Теоретическая часть

Структура бензола

Ароматические углеводороды содержат одно бензольное кольцо (C_6H_6), которое принято обозначать правильным шестиугольником с чередующимися простыми и двойными связями или шестиугольником с внутренней окружностью, символизирующей делокализацию π -электронов.

Эта группировка атомов оказывает влияние на физические и химические свойства ароматических соединений, т.е. определяет так называемый «ароматический характер».

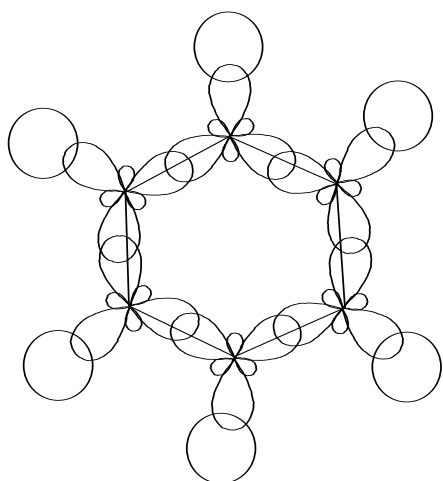
В химическом отношении ароматические соединения проявляют ряд особенностей, которые принято называть термином «ароматические свойства»:

- 1) легкость образования ароматических колец в самых различных реакциях;
- 2) устойчивость к действию окислителей не смотря на наличие трех двойных связей;
- 3) трудность протекания реакций присоединения по кратным связям;
- 4) легкость замещения водорода различными группами в реакциях электрофильного замещения;

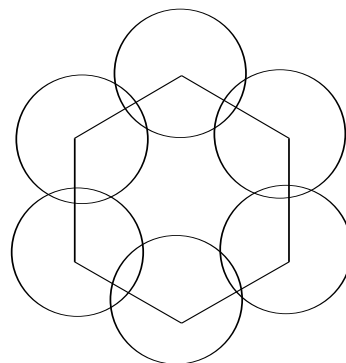
Характерными свойствами обладают и некоторые заместители в ароматических соединениях.

Сочетание физических и химических методов исследования позволило выяснить структуру бензола. Молекула бензола неполярная и в магнитном отношении совершенно симметрична. В квантово-механической модели молекулы бензола все шесть углеродных атомов связаны друг с другом σ -связями, причем все связи находятся в одной плоскости, т.е. они копланарны. Каждый из углеродных атомов имеет, кроме того, по одному p -электрону. p -Электроны находятся на гантелеподобных орбиталях, оси которых расположен под прямыми углами к плоскости кольца.

Таким образом, все шесть атомов бензола имеют sp^2 -гибридизованные орбитали. Кольцо замыкается без напряжения. Каждый из этих p -электронов взаимодействует с p -электронами смежных углеродных атомов, поэтому все p -электроны распределяются симметрично вокруг кольца и могут перемещаться по кольцу в том или ином направлении. Бензольное кольцо рассматривается как замкнутый сверхпроводник, в котором электроны движутся свободно, не испытывая сопротивления:



σ -связи в бензоле

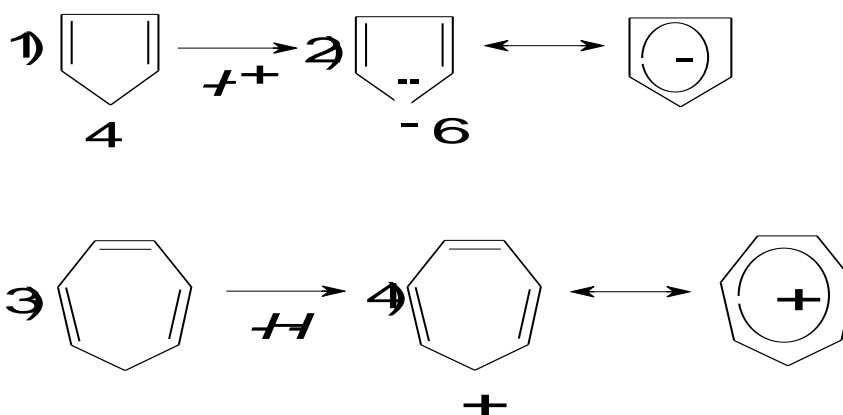


перекрывание π -облаков в бензоле

На основании квантово-механических расчетов выведено правило (1931 г; Хюккель,): соединение должно проявлять ароматические свойства, если его молекула содержит плоское кольцо с $(4n + 2)$ сопряженными π -электронами, где n – равно 0,1 или любому целому числу.

Примечание. Следует знать, что правило Хюккеля строго относится только к моноциклическим системам, при этом они должны быть плоскими. Для полициклических систем (нафталин, антрацен, фенантрен и др.) нет общих правил для характеристики ароматичности; выводы, на этот счёт, можно сделать лишь на основании квантово-механических расчётов для каждого соединения.

Задача. Какие из приведённых соединений являются ароматическими:



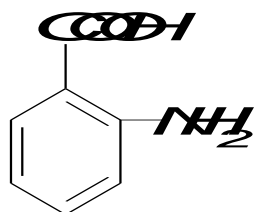
Решение. Цикл циклопентадиена (1) плоский, имеет две двойные связи и 4π -электрона, является не ароматической системой. Потеря им протона ведёт к образованию ароматической системы – циклопентадиенильный анион (2) с $4n + 2 = 4 \cdot 1 + 2 = 6\pi$ копланарными сопряженными π -электронами, что соответствует правилу Хюккеля.

Семичленное кольцо 1,3,5,-циклогептатриена (3) содержит три двойные связи и 6π -электронов, но является не плоским – не обладает ароматическим характером. Потеря этой молекулой гидрид-иона превращает не плоский цикл (3) в плоский (4) с 6π -сопряженными электронами – это устойчивая ароматическая система. Седьмой атом углерода представляет для этих электронов как бы «пустую» р-орбиталь.

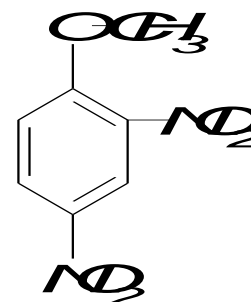
Номенклатура

Для ароматических соединений доминирующей является систематическая номенклатура – ИЮПАК. По этой номенклатуре все соединения рассматриваются как производные бензола и цифрами указываются положения заместителей.

Задача. Назвать представленные соединения по правилам номенклатуры ИЮПАК:



1-карбоксит-2-аминобензол



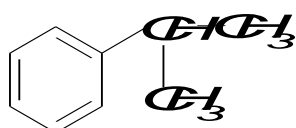
1-метоксит-2,4-динитробензол

Называя соединения надо соблюдать правило «субординации» (старшинства) заместителей. Порядок их уменьшения старшинства следующий:

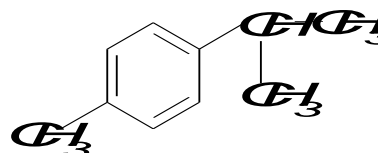


С учётом того, что группа $-COOH$ «старше» группы $-NH_2$, первое соединение получает название 1-карбоксит-2-аминобензол, а так как метокси-группа $-OCH_3$ «старше» нитро-группы $-NO_2$ то название второго соединения: 1-метоксит-2,4-динитробензол.

Сохранились и тривиальные названия:



кумол
изопротилбензол



цимол
1-изопротил-4-метилизопротилбензол

В лабораторной практике и в промышленности для синтеза аренов применимы следующие способы.

Промышленные:

- 1) ароматизация парафинов на оксиде хрома;
- 2) ацетилен и его гомологи в присутствии катализаторов при нагревании образуют ароматические углеводороды;
- 3) дегидрирование циклоалканов, содержащих шестичленное кольцо.

Лабораторные:

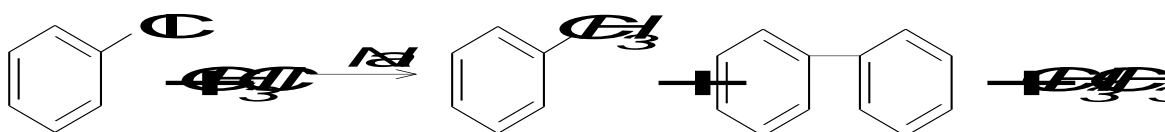
- 1) перегонка солей бензойной кислоты с щелочами;
- 2) из галогенопроизводных реакцией Вюрца-Фиттига;
- 3) реакцией Фриделя-Крафтса;
- 4) восстановлением ароматических кетонов амальгамированным цинком в соляной кислоте.

Задача. Какие углеводороды получатся:

- 1) при действии металлического натрия на смесь хлорбензола и метилхлорида?
- 2) при действии метилхлорида на бензол в присутствии хлорида алюминия?

Решение

1. Реакция Вюрца-Фиттига:



толуол

Наряду с толуолом (метилбензолом) образуются дифенил и этан, что резко снижает выход целевого продукта и вызывает определённые трудности при его выделении из смеси

полученных соединений – серьёзный недостаток такого способа синтеза алкил и арилпроизводных бензола.

2. Реакция Фриделя-Крафтса:



Кроме толуола образуется значительное количество полиметилбензолов – недостаток метода.

Ароматические углеводороды обладают большей склонностью к реакциям замещения, чем к реакциям присоединения. Характерна также большая устойчивость бензольного цикла к окислителям.

Реакции присоединения протекают в присутствии катализаторов (*Ni*, *Pt*, *Pd*) при повышенной температуре обычно по трем кратным связям бензольного кольца одновременно (гидрирование).

Бензольное кольцо устойчиво к действию окислителей. Такие окислители как перманганат калия, оксид хрома (+6), азотная кислота на бензол не действуют. При окислении бензола кислородом воздуха на оксиде ванадия (+5) образуется малеиновый ангидрид. При действии окислителей на гомологи бензола окисляется боковая цепь – независимо от длины боковой цепи она дает карбоксильную группу или, если радикалы имеют

α -изостроение – гидроперекиси.

Задача. Назовите ароматический углеводород состава $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$, который при гидрировании (катализатор *Pt*) образует соединение состава $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$, а при окислении образует бензойную и пропановую $\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{COOH}$ кислоты.

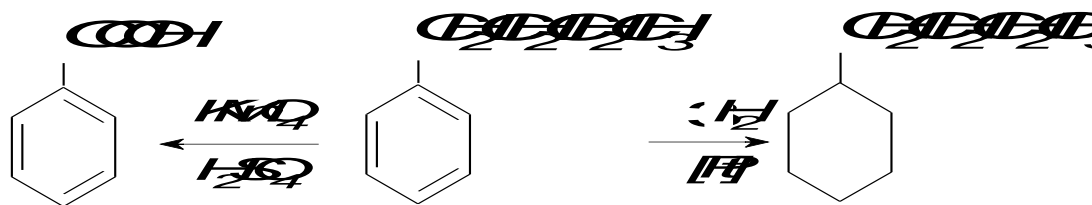
Решение

1. При гидрировании происходит присоединение трёх моль водорода, что характерно для бензольного цикла.

2. Наличие бензольного цикла в углеводороде состава $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ подтверждается также продуктом его окисления – бензойной кислоты.

Вывод: углеводород $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ содержит бензольный цикл с заместителем $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. Это – н-бутилбензол $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

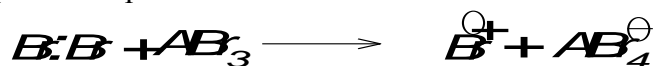
3. Реакция гидрирования и окисления н-бутилбензола:



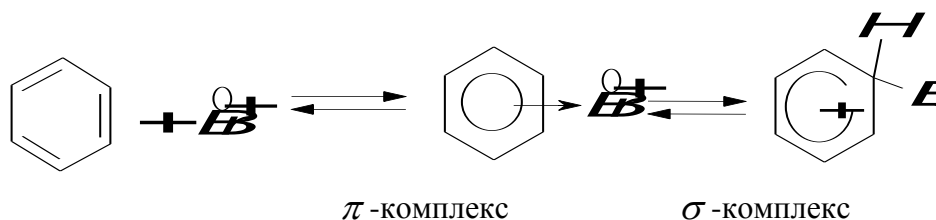
Присоединение хлора и брома к ароматическим соединениям идёт при облучении УФ-лучами; легко образуются озониды (неустойчивы).

Реакции замещения: хлор и бром замещают атомы водорода в молекуле бензола (катализаторы – FeCl_3 , AlCl_3); концентрированная серная кислота даёт бензолсульфокислоту; при действии концентрированной азотной кислоты или нитрующей смеси (смесь концентрированных азотной и серной кислот) происходит нитрование ядра.

Механизм этих реакций – электрофильный. Под действие катализатора образуется активная форма электрофильного реагента:



Стадией, определяющей скорость реакции, является образование σ -комплекса:

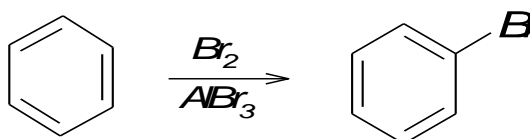


π -Комплекс – это промежуточное состояние, в котором реагирующие частицы сориентировались относительно друг друга.

Задача. Сколько бензола (в г) требуется, чтобы получить: 1) 14,13 г бромбензола; 2) 11,07 г нитробензола; 3) 14,22 г сульфобензола, если выход продуктов замещения в бензоле во всех случаях составил 90%?

Решение

1. Уравнение реакции бромирования бензола:



Расчёт:

Из 78 г C_6H_6 (один моль) – 157 г C_6H_5Br (один моль)

m г C_6H_6 – 14,13 г C_6H_5Br

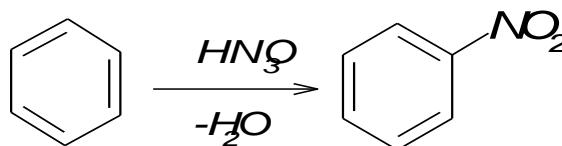
$$m(C_6H_6) = \frac{78 \cdot 14,13}{157} = 7,02 \text{ г};$$

$$7,02 \text{ г } C_6H_6 - 90\%$$

$$m_x \text{ г } C_6H_6 - 100\%;$$

$$m_x(C_6H_6) = \frac{7,02 \cdot 100}{90} = 7,8 \text{ г}.$$

2. Уравнение реакции нитрования бензола:



Расчёт:

Из 78 г C_6H_6 (один моль) – 123 г $C_6H_5NO_2$ (один моль)

m г C_6H_6 $-11,07$ г $C_6H_5NO_2$

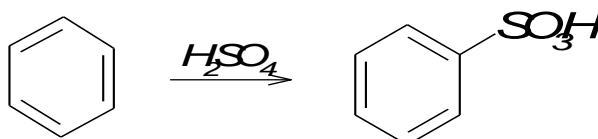
$$m(C_6H_6) = \frac{78 \cdot 11,07}{123} = 7,02 \text{ г};$$

$7,02$ г C_6H_6 – 90%

m_x г C_6H_6 – 100%;

$$m_x(C_6H_6) = \frac{7,02 \cdot 100}{90} = 7,8 \text{ г}.$$

3. Уравнение реакции сульфирования бензола:



Из 78 г C_6H_6 (один моль) – 158 г $C_6H_5SO_3H$ (один моль)

m г C_6H_6 $-14,22$ г $C_6H_5SO_3H$

$$m(C_6H_6) = \frac{78 \cdot 14,22}{158} = 7,02 \text{ г};$$

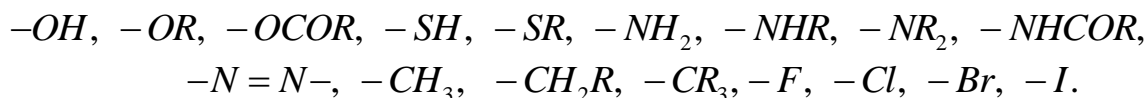
$7,02$ г C_6H_6 – 90%

m_x г C_6H_6 – 100%;

$$m_x(C_6H_6) = \frac{7,02 \cdot 100}{90} = 7,8 \text{ г}.$$

Правила ориентации в бензольном цикле. Заместители в бензольном кольце можно разделить на две группы. Заместители первого рода – это группировки атомов, способные отдавать электроны (электронодонорные).

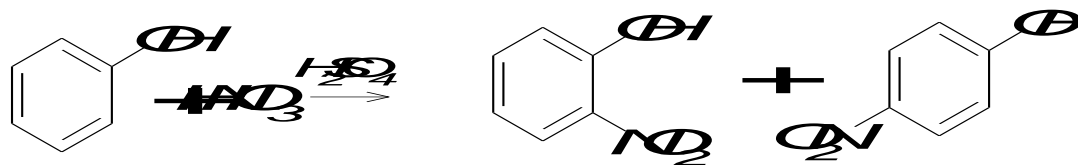
К ним относятся:



Заместители второго рода – это атомные группировки, способные оттягивать, принимать электроны от бензольного ядра (электроноакцепторные). К ним относятся:

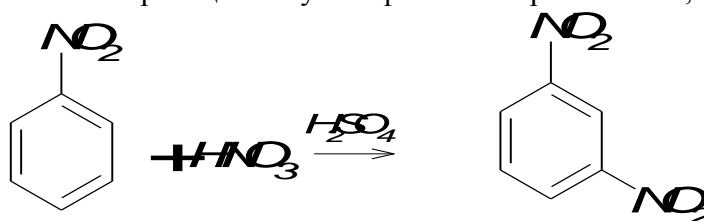
$-SO_3H, -COR, -COOH, -COOR, -NO_2, -CN, -CCl_3, -NH_3^+, -NR_3^+$ и т.д.

Заместители первого рода облегчают реакции с электрофильными реагентами (кроме галогенов), причем они ориентируют новый заместитель преимущественно в *орто*- и *пара*-положения, например:



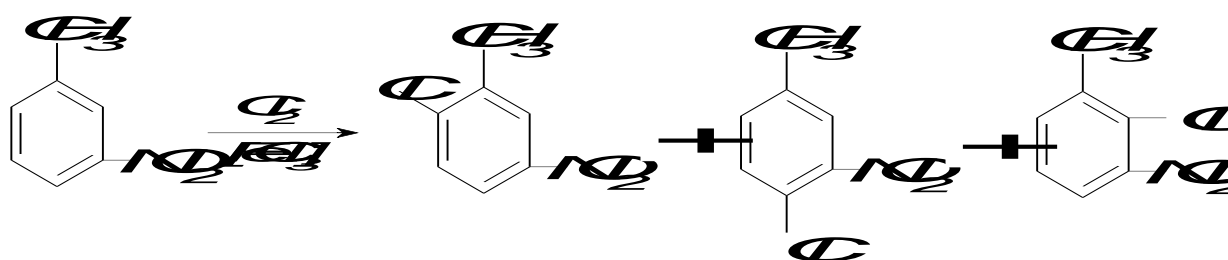
Заместитель $-OH$ первого рода, реагент электрофильный; действие заместителя облегчающее; орто- и пара-ориентация.

Заместители второго рода затрудняют реакции с электрофильными реагентами, причем они ориентируют новый заместитель преимущественно в *мета*-положения. В то же время эти заместители облегчают реакции с нуклеофильными реагентами, например:



Заместитель NO_2 второго рода, реагент электрофильный; действие заместителя затрудняющее; *мета*-ориентация.

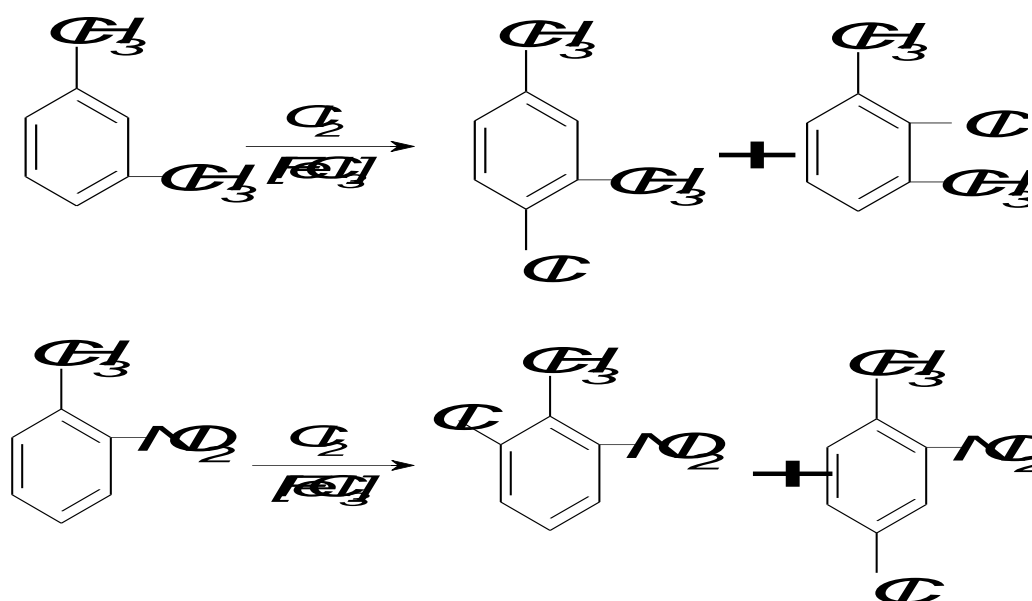
При наличии в бензольном ядре двух ориентантов разного типа место вступления нового заместителя определяет заместитель первого рода, так как именно он активирует бензольный цикл к электрофильной атаке, например:



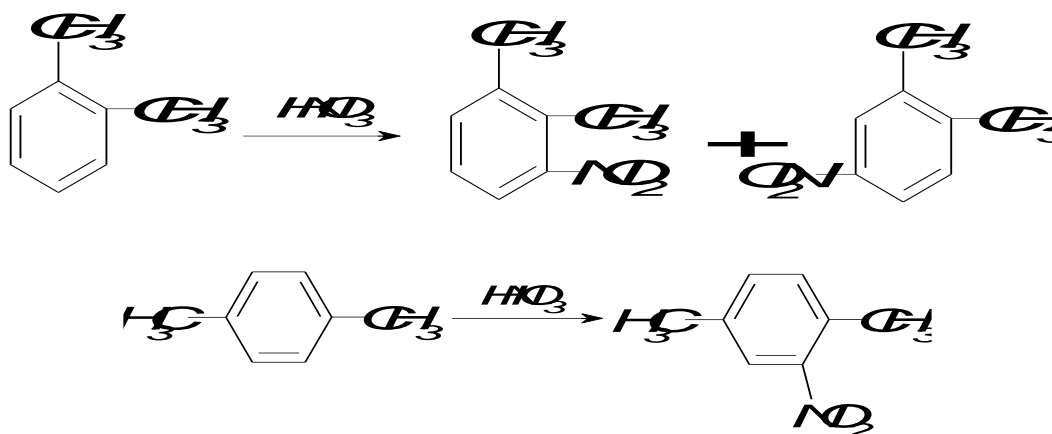
Если же оба заместителя одного рода, то место вступления определяет более сильный, а если силы ориентирующей способности заместителей примерно одинаковые, то получают смеси всех возможных изомеров.

Ориентация может быть *согласованной*, когда оба заместителя ориентируют в одно положение бензольного цикла, и *несогласованной*. При согласованной ориентации новый продукт получается с наилучшим выходом.

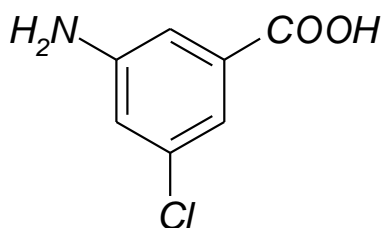
Согласованная ориентация:



Несогласованная ориентация с ориентантами одинаковой силы:



Задача. В какой последовательности и при каких условиях необходимо обработать бензол для получения с наилучшим выходом (условия согласованной ориентации) следующего соединения:



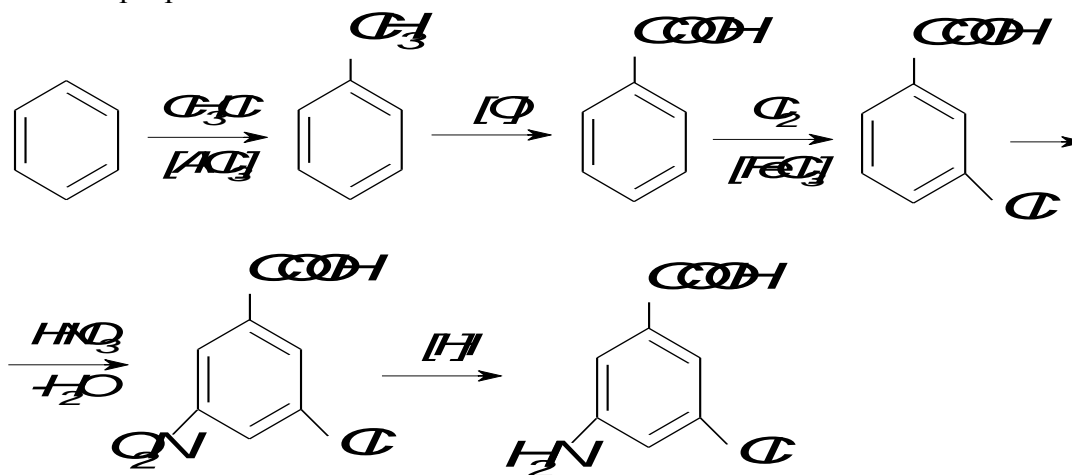
Варианты:

1. $Cl_2 \rightarrow HNO_3 \rightarrow CH_3Cl \rightarrow [H] \rightarrow [O]$
2. $CH_3Cl \rightarrow [O] \rightarrow Cl_2 \rightarrow HNO_3 \rightarrow [H]$
3. $Cl_2 \rightarrow CH_3Cl \rightarrow [O] \rightarrow HNO_3 \rightarrow [H]$
4. $HNO_3 \rightarrow CH_3Cl \rightarrow Cl_2 \rightarrow [O] \rightarrow [H]$

Решение

Оптимальной является последовательность (2): а) синтез метилбензола по реакции Фриделя Крафтса; б) окисление метилбензола до бензойной кислоты – введение в цикл заместителя второго рода; в) хлорирование (катализатор $AlCl_3$) бензойной кислоты приводит к преимущественному образованию 1-карбокси-3-хлорбензола; г) нитрование 1-карбокси-3-хлорбензола в условиях согласованной ориентации даст основной продукт – 1-карбокси-3-хлор-5-нитробензол, восстановление которого приведёт к целевому соединению (с учётом старшинства заместителей): 1-карбокси-3-амино-5-хлорбензолу.

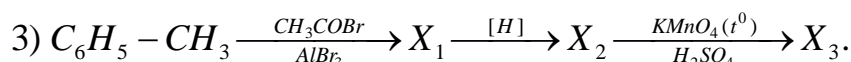
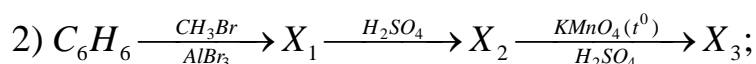
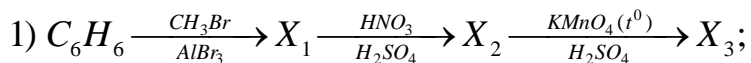
Схема превращений:



Вопросы и задания:

Задания

1. Являются ли ароматическими системами циклооктатетраен и нафталин? Ответ поясните с применением правила Хюккеля.
2. Напишите структурные формулы: 1) кумола; 2) орто-нитротолуола; 3) 1-бутил-3-метилбензола; 4) п-этилстирола; 5) 1-сульфо-3-нитробензола.
3. Какие углеводороды образуются при действии металлического натрия на смесь бензил- и этилхлоридов? м-ксилола и этилбромид в присутствии $AlBr_3$?
4. Напишите формулы строения промежуточных и конечных веществ в следующих схемах:



5. Установите строение ароматического углеводорода состава C_8H_{10} , если при окислении которого получается бензолдикарбоновая кислота, а при нитровании – преимущественно только одно мононитропроизводное.

Ответ: 1,3-диметилбензол.

6. Установите структурную формулу вещества $C_7H_8SO_3$, которое при окислении образует сульфобензойную кислоту, а при сплавлении со щелочью – о-крезол (о-метилфенол). Ответ: 1-сульфо-2-метилбензол.

Вопросы к практическому занятию

Базовый уровень

1. Что понимают под термином «ароматичность»? Приведите формулировку правила Хюккеля.
2. Как выглядят структуры бензола Кекуле и Дюма? Какие из них вносят наибольший вклад в действительную структуру бензола?
3. Представьте схематически, исходя из квантово-механических представлений, пространственную конфигурацию бензола?
4. В каком валентном состоянии находятся атомы углерода в цикле бензола? Каковы размеры углов между связями? Что такое «копланарность»?
5. Какие из соединений могут быть ароматичными: циклопропан; циклопропенильный анион; циклопропенильный катион? Ответ поясните, применяя правило Хюккеля.
6. Есть ли недостатки и какие в методах синтеза ароматических производных по реакциям Вюрца и Фриделя Крафтса?

Повышенный уровень

1. Зачем при алкилировании бензола изопропиловым спиртом в реакционную смесь добавляют серную кислоту? Напишите уравнение реакции и приведите механизм реакции.
2. Какие электронные эффекты будут проявляться при взаимодействии с бензольным ядром следующих заместителей: 1) Br ; 2) CHO ; 3) CH_3 ; 4) NH_3^+ ; 5) OCH_3 ; 6) CF_3 ? Какие продукты нитрования бензола с такими заместителями преимущественно образуются?
3. В каких случаях проявляется согласованная и несогласованная ориентация в бензольном цикле? Какие соединения преимущественно образуется: 1) при сульфировании м-ксилола? 2) при нитровании п-нитрофенола? 3) при хлорировании м-нитротолуола?

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература

1. Ключкина, Ю. Ф. Органическая химия [Электронный ресурс] : практикум / Ю. Ф. Ключкина, А. В. Серов. – Электрон. текстовые данные. – Ставрополь : Северо-Кавказский федеральный университет, 2016. – 187 с. – 2227-8397. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/62856.html>.

Дополнительная литература

1. Вшивков, А. А. Органическая химия. Задачи и упражнения [Электронный ресурс] : учебное пособие / А. А. Вшивков, А. В. Пестов ; под ред. В. Я. Сосновских. – Электрон. текстовые данные. – Екатеринбург : Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. – 344 с. – 978-5-7996-1417-1. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/66180.html>.

2. Петров А. А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: учеб. для хим.-технол. вузов и фак. /под ред. М. Д. Стадничука. – СПб.: Иван Федоров, 2002. – 621 с.

Интернет-ресурсы:

1. <http://orgchem.ru/> – Интерактивный мультимедиа учебник «Органическая химия».
2. <http://www.iprbookshop.ru> – ЭБС.

Практическое занятие 5. Гидроксисоединения (спирты и фенолы)

Цель занятия: Изучить строение, номенклатуру, способы получения, физические и химические свойства углеводов, содержащих гидроксильную группу.

В результате освоения темы и выполнения заданий происходит формирование компетенции ОПК-3.

Теоретическая часть

Спирты – это продукты замещения атомов водорода в молекулах углеводов на гидроксильные группы. В зависимости от структуры углеводородного радикалы они могут быть предельными и непредельными. Число ОН-групп определяет их атомность.

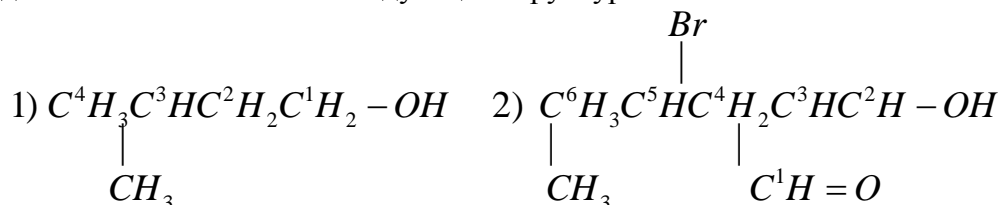
Если гидроксо-группа связана с алкил-радикалом, то такие спирты называются предельными одноатомными спиртами и имеют общую формулу $C_nH_{2n+2}OH$. Такие спирты по международной номенклатуре называются алканолами.

Химические превращений алканолов весьма разнообразны. Это реакции, протекающие по связи О–Н, без затрагивания связи С–О или органической группировки; процессы связанные с разрывом связи С–О, а также реакции связанные с изменением органического радикала.

Номенклатура и синтез

Для названий алканолов применяют четыре номенклатуры: заместительную (ИЮПАК), радикально-функциональную, рациональную и тривиальную (эмпирическую).

Задача. Назвать алканолы следующей структуры:



Ответ

Алгоритм названия первого алканола заключается в следующем. В соответствии с системой ИЮПАК при построении названий алканолов основе лежит название самой длинной неразветвленной цепи. Нумерация углеродов этой цепи ведётся так, чтобы наименьший

локант получил углерод, с которым связана ОН-группа, а сами заместители перечисляются в порядке алфавита. Гидроксильная группа, как старшая характеристическая группа, обозначается суффиксом *-ол*. Итак, название этого алканола по заместительному принципу следующее: 3-метилбутанол-1.

По радикально-функциональной номенклатуре название алканолов складывается из названия органического радикала с добавлением слова *спирт*. Тогда название первого алканола по этой номенклатуре – изопентилловый спирт.

По рациональной номенклатуре спирты называют как производные карбинола – метанола, что для структуры рассматриваемого спирта даёт название – *изобутилкарбинол*.

И, наконец, эмпирическое название – *изоамиловый спирт*.

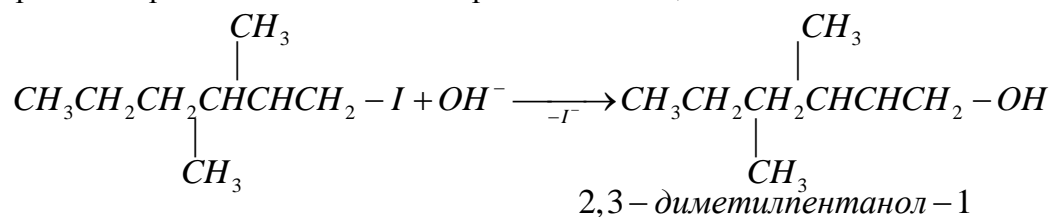
Если цепь углеродных атомов содержит более старшие группы (SO_3H , $>C=O$, $COOH$), то гидроксильную группу обозначают префиксом *гидрокси-*. В структуре второго алканола содержится такая группа – $CN=O$. С учётом этого старшинства и проведена нумерация углеродной цепи. В итоге, название второго спирта по заместительному принципу будет следующее: 3-бром-5-метилгексаналь.

Для синтеза алканолов используют алкилгалиты, алкены, карбонильные соединения, элементоорганические соединения, оксиды углерода и др.

Задача. Какой спирт образуется в результате щелочного гидролиза 1-йод-2,3-диметилпентана. Назовите его.

Решение

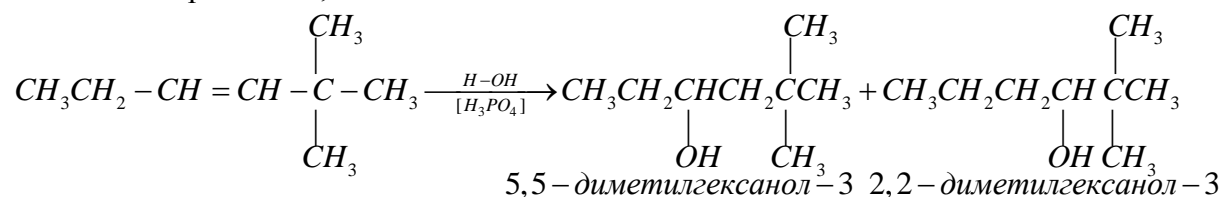
Уравнение реакции щелочного гидролиза 1-йод-2,3-диметилпентана:



Задача. Какой спирт получается при гидратации в присутствии фосфорной кислоты 2,2-диметилгексена-3? Какой алкен может преимущественно образоваться при дегидратации полученного спирта?

Решение

1. Гидратация 2,2-диметилгексена-3:



В образующейся смеси алканолов будет несколько преобладать третичный спирт – 2,2-диметилгексанол-3, так его структура более разветвлённая, чем структура 5,5-диметилгексанола-3.

2. При дегидратации полученных спиртов можно предположить образование следующее.

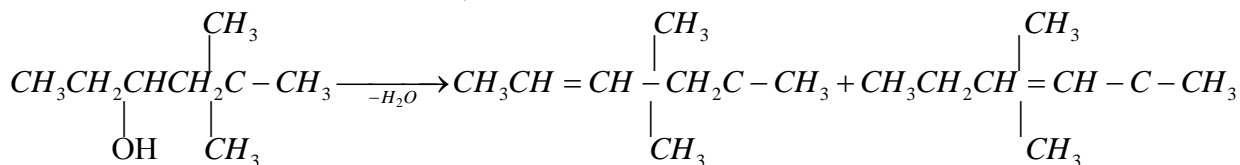
1. Элиминирование воды от 5,5-диметилгексанола-3 может идти двумя вариантами: с образованием 5,5-диметилгексена-2 и 2,2-диметилгексена-3.

2. Дегидратация же 2,2-диметилгексанола-3 может идти только в направлении образования 2,2-диметилгексена-3.

Вывод: преобладающим, в смеси полученных алкенов, будет 2,2-диметилгексен-3.

3. Схемы дегидратации

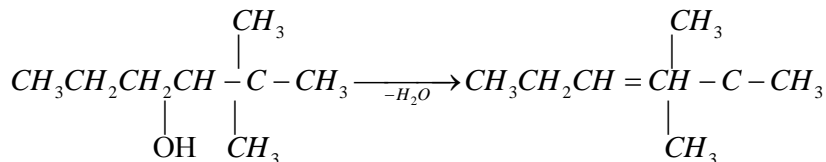
5,5-диметилгексанола-3 и 2,2-диметилгексанола-3:



5,5-диметилгексанол-3

5,5-диметилгексен-2

2,2-диметилгексен-3



2,2-диметилгексанол-3

2,2-диметилгексен-3

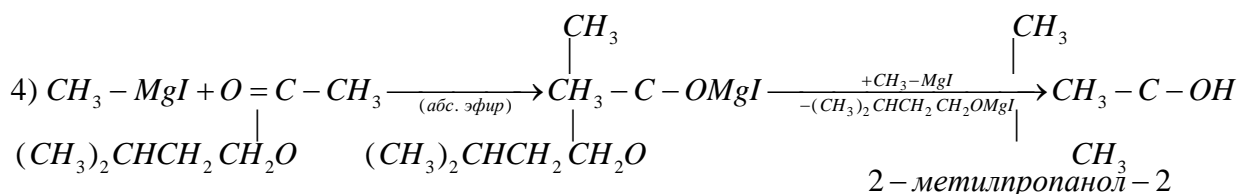
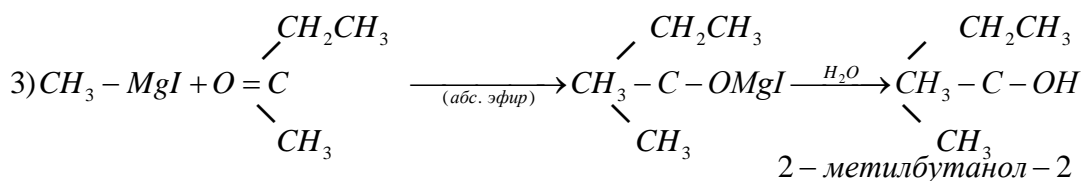
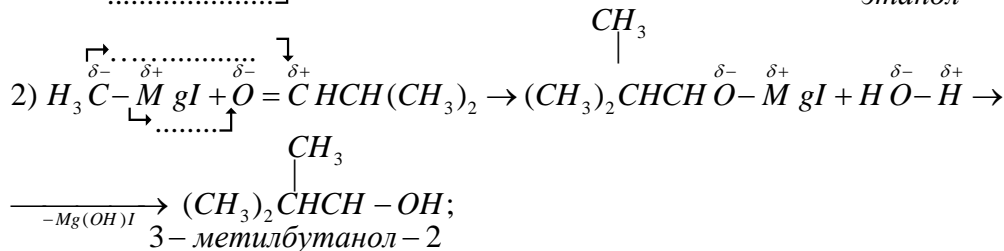
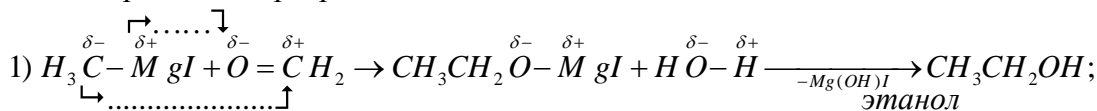
Задача. Какие спирты образуются при взаимодействии метилмагниййодида со следующими карбонильными соединениями (с последующим гидролизом полученных солей):

1) метаналь; 2) изомасляный альдегид; 3) метилэтилкетон; 4) изоамилацетат?

Решение

При реакциях алкилмагнийгалидов с метаналем и последующим гидролизом солей всегда приводит к первичным спиртам; с другими альдегидами – ко спиртам вторичным; с кетонами и сложными эфирами – третичным спиртам.

Уравнения превращений:



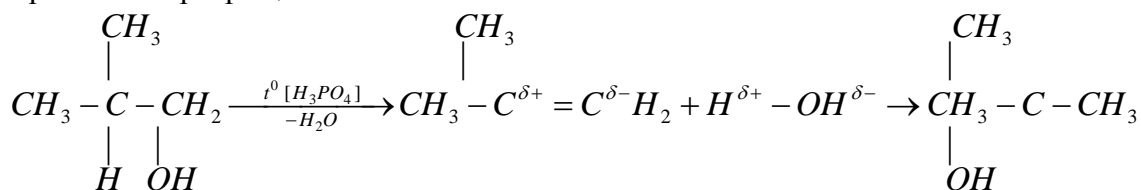
Задача. Исходя из изобутилового спирта ($\rho = 0,801 \text{ г/см}^3$) получите трет-бутиловый спирт ($\rho = 0,788 \text{ г/см}^3$). Вычислить выход продукта реакции, если из $9,24 \text{ см}^3$ изобутилового спирта получено $6,10 \text{ см}^3$ трет-бутилового спирта.

Решение

1. Для получения целевого продукта надо вначале изобутиловый спирт дегидратировать, а затем, полученный алкен, вновь подвергнуть гидратации в присутствии, например,

ортофосфорной кислоты. Согласно правилу Марковникова элементы воды присоединятся к двойной связи алкена так, что будет получен трет-бутиловый спирт.

Уравнения превращений:



2. Расчёт:

$$1) m_{\text{изобут.}}(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) = \rho(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH})V(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) = 0,801 \cdot 9,24 = 7,40 \text{ г};$$

$$m_{\text{трет-бут.}}(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) = \rho(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH})V(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) = 0,788 \cdot 6,10 = 4,81 \text{ г};$$

$$2) \text{ из } 74 \text{ г } i - \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} (\text{один моль}) - 74 \text{ г } t - \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} (\text{один моль}) \\ 7,4 \text{ г } i - \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \quad - 7,4 \text{ г } t - \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} (\text{теорет.});$$

$$3) \eta(t - \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) = \frac{m_{\text{практ.}}(t - \text{C}_4\text{H}_9\text{OH})}{m_{\text{теорет.}}(t - \text{C}_4\text{H}_9\text{OH})} \cdot 100\% = \frac{4,81}{7,40} \cdot 100\% = 65,00\%.$$

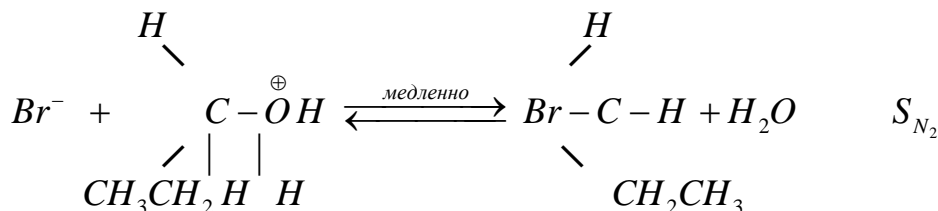
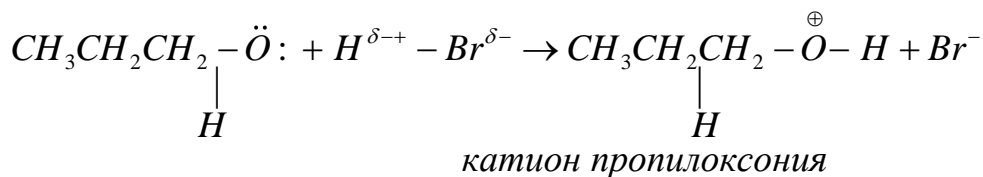
Химические свойства: реакции замещения, дегидратации, окисления

Свойства алканолов определяются наличием полярных связей $O-H$ и $O-R$ и неподелённых электронных пар атома кислорода.

Задача. По какому механизму (S_{N1} или S_{N2}) будут протекать реакции пропанола-1 и 3-метилпентанола-3 с HBr ? Определите порядок и молекулярность для этих реакций. Какой вид будут иметь кинетические уравнения для этих превращений? Для какого из спиртов наиболее вероятна конкурирующая реакция элиминирования $-E_1$ и E_2 ?

Решение

1. Для первичных спиртов реакции с HBr идут по механизму S_{N2} – бимолекулярному и одностадийному:

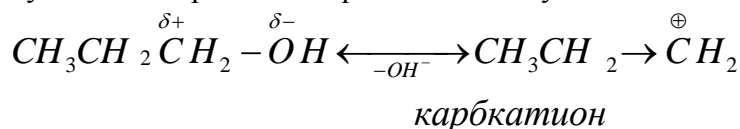


Спирт присоединяет протон кислоты, образуя катион пропилоксония, который более активен при последующем замещении на Br^- , чем спирт, так как отрыв от него нейтральной молекулы воды происходит легче, чем отрыв отрицательного OH^- -иона от спирта.

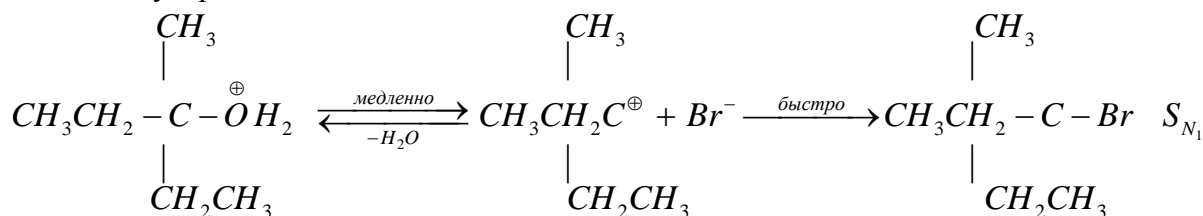
Общий порядок этой реакции равен двум (первый по спирту и первый по HBr). Кинетическое уравнение, характеризующее скорость этой реакции будет иметь следующий вид:

$$v = k[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}][\text{HBr}]$$

Процесс элиминирования для первичного пропанола-1 очень не характерен, так как промежуточно образующийся карбокатион чрезвычайно неустойчив:



2. 3-Метилпентанол-3 является третичным спиртом – механизм S_{N1} : двухстадийный и мономолекулярный:

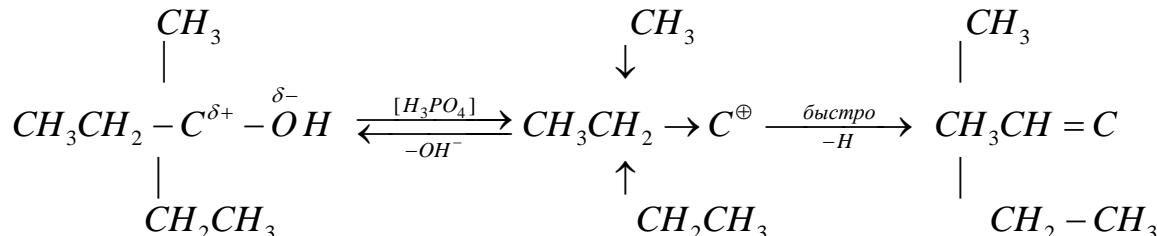


Скорость реакция определяется самой медленной стадией процесса, т.е. диссоциацией катиона алкилоксония с образованием карбокатиона (переходного состояния), который мгновенно реагирует с бромид-ионом. Итак, скорость процесса определяется только концентрацией

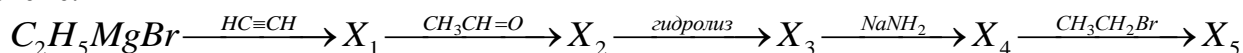
3-метилпентанола-3:

$$v = k[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}]$$

Реакция элиминирования для третичного 3-метилпентанола-3 будет весьма характерной, так как при дегидратации этого спирта будет получаться алкен с наиболее разветвлённой структурой, которая будет стабилизироваться электронодонорным эффектом (+J-эффект) сразу трёх алкильных группировок:

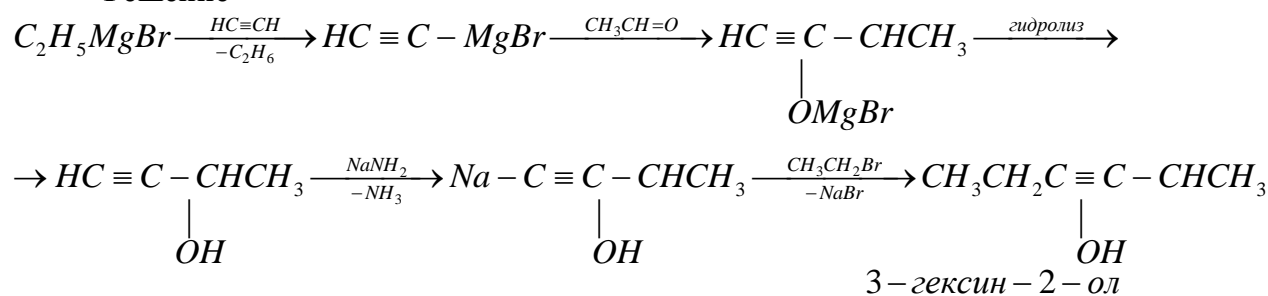


Задача. Напишите формулы промежуточных и конечного продуктов в следующей схеме:



Назовите соединение X_5 по правилам номенклатуры ИЮПАК.

Решение



Задача. Определите строение вещества с элементарным составом $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, если известно, что с метилмагниййодидом оно даёт метан, реагирует с металлическим натрием,

довольно легко окисляется, а при жестком окислении даёт смесь муравьиной и масляной кислот. Соединение $C_5H_{12}O$, назвать по правилам известных вам номенклатур.

Решение

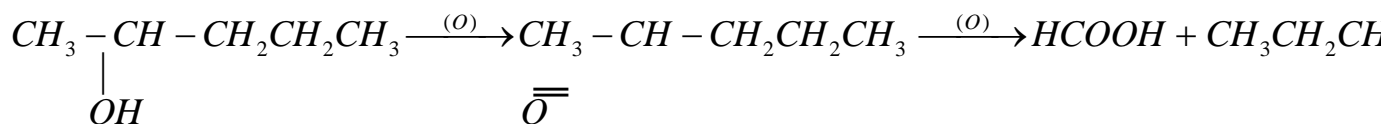
1. Реакция вещества $C_5H_{12}O$ с метилмагниййодидом с выделением метана свидетельствует о наличии в его структуре OH -группы (реакция Церевитинова), что также подтверждается его взаимодействием с металлическим натрием.

2. Лёгкая окисляемость характерна для вторичных спиртов, т.е. OH -группа в $C_5H_{12}O$ связана со вторичным атомом углерода и имеет преположительную структуру типа $R_1 - CH(OH) - R_2$.

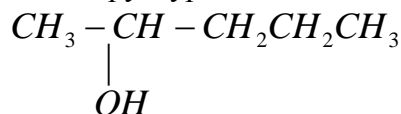
3. Структуру R_1 и R_2 можно установить по продуктам жесткого окисления $R_1 - CH(OH) - R_2$:



Наличие муравьиной кислоты указывает на то, что один из радикалов является CH_3 -группой, а другой радикал – это н-бутил, так как именно $CH_3CH_2CH_2CH_2$ образуется масляная кислота:



4. Итак, вещество состава $C_5H_{12}O$ является вторичным пентиловым (амиловым) спиртом со следующей структурой:



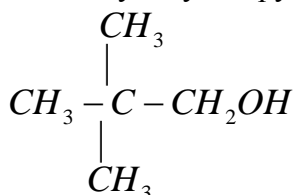
пентанол – 2, вторичный амиловый спирт, метил, н – пропилкарбинол

Вопросы и задания:

Задания (задачи и упражнения)

Базовый уровень

1. Назовите алканол, имеющий следующую структуру:



по заместительной, радикально-функциональной, рациональной и эмпирической номенклатурам.

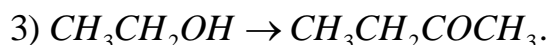
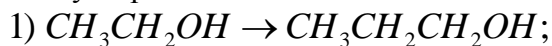
2. Напишите структурные формулы спиртов, входящих в состав розового масла: гераниола (3,7-диметилгексадиен-2,6-ол-1); цитронеллола (3,7-диметилгексен-3-ол-1).

3. Напишите структурную формулу фитола $C_{20}H_{40}O$, который является составной частью хлорофилла и по женеvской номенклатуре был назван 2,6,10,14-тетрамethylгексадецен-14-ол-16. Как его следует назвать по современным правилам номенклатуры ИЮПАК? Какие соединения образуются при его озонлизе?

4. Напишите уравнения реакций восстановления следующих сложных эфиров до соответствующих спиртов с помощью алюмогидрида лития ($LiAlH_4$):



5. Напишите схемы следующих превращений, сопровождающихся удлинением и укорачиванием углеродной цепи:

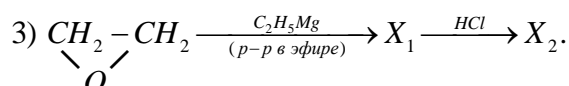
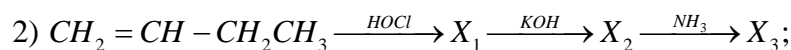
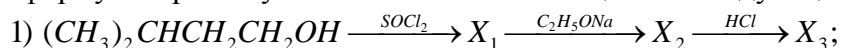


6. Какие непредельные соединения получатся при дегидратации следующих спиртов: 1) пропилового; 2) втор-бутилового; 3) третбутилового; 4) метилэтилпропилкарбинола; 5) 2,3-диметилпентанола-2? Какие из этих спиртов и почему легче подвергаются дегидратации?

Повышенный уровень

7. По какому механизму S_{N1} или S_{N2} будут протекать реакции замещения гидроксогруппы в 3-метилбутаноле-1, 3-метилпентаноле-3 и 4-метилгексаноле-2? Расположите приведённые алканола в ряд по лёгкости дегидратации. Соединения назовите по правилам номенклатуры ИЮПАК.

8. Напишите формулы промежуточных и конечных веществ в следующих схемах:



9. Определите строение вещества с элементарным составом $C_5H_{12}O$, если известно, что оно не реагирует с металлическим натрием при комнатной температуре, при действии раствора HI на холоду образует алкилйодид и спирт, превращающийся в ацетон при окислении.

Вопросы к практическому занятию

Базовый уровень

1. Какие производные углеводородов называют спиртами? Чем объяснить их чрезвычайно разнообразие?

2. Как и чем определяется атомность спиртов? Приведите примеры одно- и многоатомных спиртов.

3. Что положено в основу классификации спиртов? Перечислите их основные типы.

4. Каков тип гибридизации атомов углерода связанных с гидроксогруппой в алканолах? Какова общая формула алканолов?

5. Какие номенклатуры применяют для названия спиртов? Приведите примеры.

6. Каковы основные методы промышленного и лабораторного синтеза спиртов? Какие спирты получают на ОАО «Невинномысский Азот»? Каков алгоритм их синтеза?

Повышенный уровень

7. В чём суть механизмов замещения S_{N1} и S_{N2} и дегидратации E_1 и E_2 ? Сколько стадий они включают? Каков их порядок и какова молекулярность?

8. При каких условиях протекают реакции дегидратации первичных, вторичных и третичных спиртов? Приведите объяснение на конкретных примерах.

9. Как определяют количественное содержание спиртов в смесях? В чём суть метода Чугаева-Церевитинова-Терентьева?

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература

1. Ключкина, Ю. Ф. Органическая химия [Электронный ресурс] : практикум / Ю. Ф. Ключкина, А. В. Серов. – Электрон. текстовые данные. – Ставрополь : Северо-Кавказский федеральный университет, 2016. – 187 с. – 2227-8397. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/62856.html>.

Дополнительная литература

1. Вшивков, А. А. Органическая химия. Задачи и упражнения [Электронный ресурс] : учебное пособие / А. А. Вшивков, А. В. Пестов ; под ред. В. Я. Сосновских. – Электрон. текстовые данные. – Екатеринбург : Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. – 344 с. – 978-5-7996-1417-1. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/66180.html>.

2. Петров А. А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: учеб. для хим.-технол. вузов и фак. /под ред. М. Д. Стадничука. – СПб.: Иван Федоров, 2002. – 621 с.

Интернет-ресурсы:

1. <http://orgchem.ru/> – Интерактивный мультимедиа учебник «Органическая химия».

2. <http://www.iprbookshop.ru> – ЭБС.

Практическое занятие 6. Алканыли и алканоны (альдегиды и кетоны)

Цель занятия: Изучить строение, номенклатуру, способы получения, физические и химические свойства альдегидов и кетонов.

В результате освоения темы студент изучает способы получения и химические свойства альдегидов и кетонов, выявляет связь между строением и их свойствами, что приводит к формированию общепрофессиональной компетенции ОПК-3.

Теоретическая часть

Углеводороды, содержащие в своей структуре карбонильную группу >C=O , относятся к классу карбонильных соединений. Группировку, имеющую структуру >C=O , называют альдегидной, если >C=O связана с двумя углеродными атомами ($\text{R}_2\text{C=O}$) – кетонной.

В зависимости от числа карбонильных групп в молекуле и присутствия других функциональных групп их разделяют на три подгруппы:

- 1) монокарбонильные;
- 2) дикарбонильные;
- 3) карбонильные соединения с другими функциональными группами.

На этом занятии основное внимание будет уделено химии насыщенных монокарбонильных соединений.

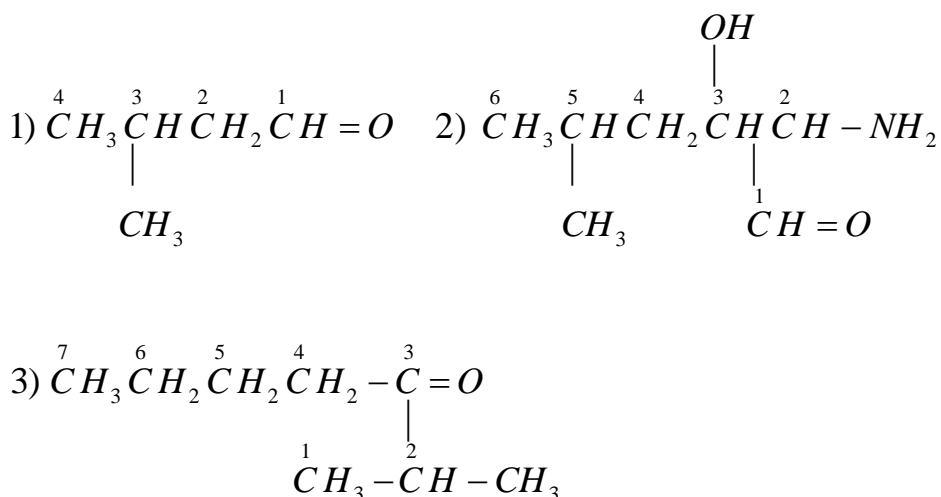
Алканыли имеют общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO}$, алканоны – $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COC}_m\text{H}_{2m+1}$.

Химия карбонильных соединений представляет огромный интерес для синтетической органической химии. Таких соединений очень много, свойства их чрезвычайно многообразны.

Номенклатура и получение

Алканыли и алканоны называют по заместительной, радикально-функциональной, рациональной и тривиальной номенклатурам.

Задача. Назвать алканыли и алканоны следующей структуры:



Ответ: Алгоритм названия алканалей заключается в следующем. В соответствии с системой ИЮПАК выделяют самой длинную неразветвленную цепь углеродных атомов. Наименьший локант получает углерод, с которым связана *СНО*-группа, при условии, что альдегидная группа является старшей характеристической группой, а сами заместители перечисляются в порядке алфавита. При этом, альдегидная группа обозначается суффиксом *-аль*. Следуя этим правилам заместительной номенклатуры, название альдегидов: 1) 3-метилпентаналь; 2) 2-амино-3-гидроксо-5-метил-гексаналь.

По радикально-функциональной номенклатуре название алканолов складывается из названия органического радикала с добавлением слова *альдегид*: 1) изопентилловый альдегид. Второй альдегид имеет сложную структуру и дать ему название по радикально-функциональной номенклатуре весьма затруднительно.

Все альдегиды можно рассматривать как производные уксусного альдегида, в котором атомы водорода метильной группы замещены на алкильные группировки. В итоге, название складывается из названий этих алкильных остатков и слов *уксусный альдегид*. Название 3-метилпентанала: изопропилуксусный альдегид. Рациональная номенклатура применяется для названия простейших альдегидов.

По тривиальной номенклатуре изопентилловый альдегид называют изовалериновым.

Для алканонов названия складываются аналогично: кетонную группу обозначают суффиксом *-он*, если она старшая в самой длинной неразветвленной углеродной цепи. Название кетона по заместительной номенклатуре: 2-метилгептанон-3.

По правилам рациональной номенклатуры название кетонов формируется из названий радикалов связанных с карбонильной группой со словом *кетон* в окончании. Название 2-метилгептанона-3 по этой номенклатуре следующее: н-бутилизопропилкетон.

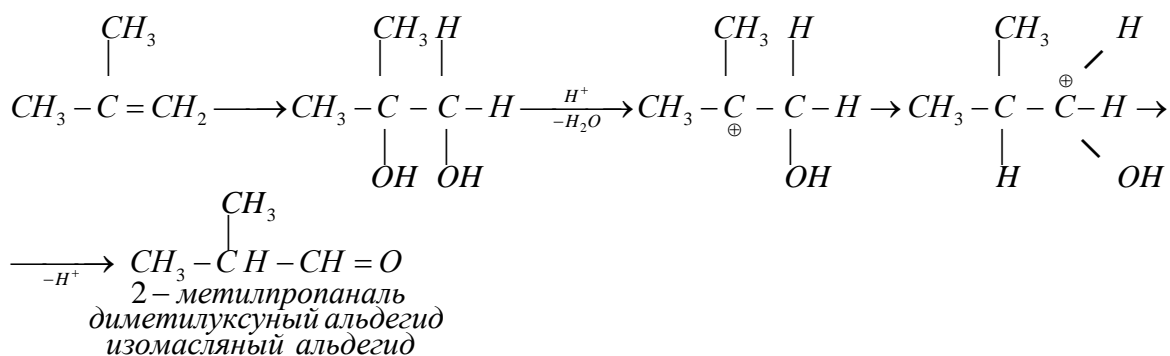
Основные методы получения альдегидов: окисление алкенов (по Гарриесу) и их каталитическое оксогидрирование, из алкинов (1) BH_3 ; 2) H_2O_2), окисление алканолов, гидролиз геминальных алкилдигалидов и др.

Кетоны получают аналогично.

Задача. При действии серной кислоты на изобутилен наряду с диеновым углеводородом образуется соединение состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Какое вещество получено? Назовите его. Рассмотрите механизм реакции.

Решение

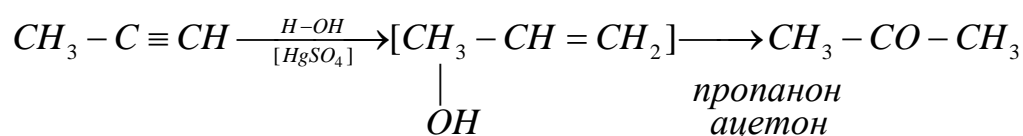
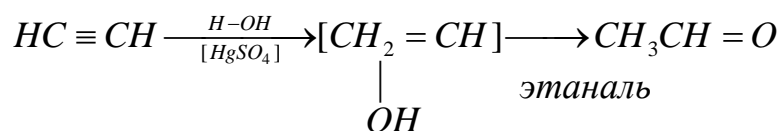
В указанных условиях в промышленности из изобутилена получают изомасляный альдегид. Последний образуется в результате *пинаколиновой перегруппировки*, промежуточно образующегося 2-метилпропан-1,2-диола по следующей схеме.



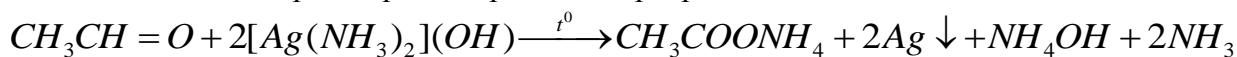
Задача. После гидратации по Кучерову 1000 см³ газовой смеси ацетилен с пропином полученная смесь карбонильных соединений была окислена аммиачным раствором гидроксида серебра. Определить содержание в смеси пропина (в см³ при н. у.), если в результате реакции окисления выделилось 2,16 г серебра.

Решение

1. Уравнения реакций гидратации смеси ацетилен и пропина (по Кучерову):



2. Аммиачным раствором гидроксида серебра окисляются только альдегиды:



3. Расчёт:

1) из схемы превращений следует, что из одного моль ацетилен может образоваться два моль серебра:

$$22400 \text{ см}^3 \text{ C}_2\text{H}_2 \text{ (1 моль)} - 2 \cdot 108 \text{ г Ag (2 моль)}$$

$$V, \text{ см}^3 \text{ C}_2\text{H}_2 \quad - 2,16 \text{ г Ag}$$

$$V(\text{C}_2\text{H}_2) = \frac{22400 \cdot 2,16}{216} = 224 \text{ см}^3;$$

2) объём пропина в смеси составит:

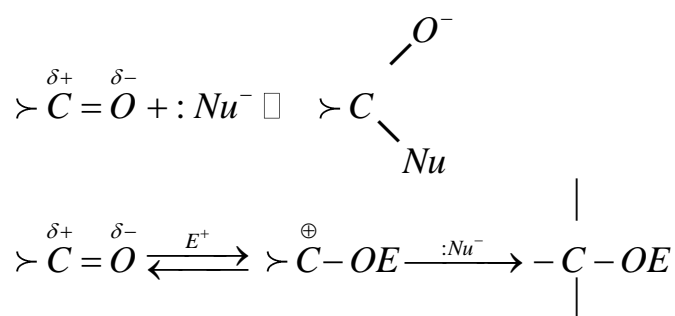
$$V(\text{C}_3\text{H}_4) = 1000 - 244 = 766 \text{ см}^3.$$

Задача. При реакции соединения $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{MgBr}$ с 45,22 г изобутилбромида и последующим гидролизом по Кучерову получен 23,17 см³ жидкого продукта с плотностью равной 0,815 г/см³. Полученное соединение не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра и реактивом Фелинга, но образует кристаллический фенилгидразон. Какое вещество получено? Каков его выход (%).

Решение

1. Реактив Июича $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{MgBr}$ с изобутилбромидом образует изобутилацетилен, который в условиях реакции Кучерова (гидратация при нагревании с катализатором), превращается в кетон по следующей схеме:

леофилами (Nu^- или $:Nu$) по атому углерода, либо электрофилами (E^+ или E) по атому кислорода:

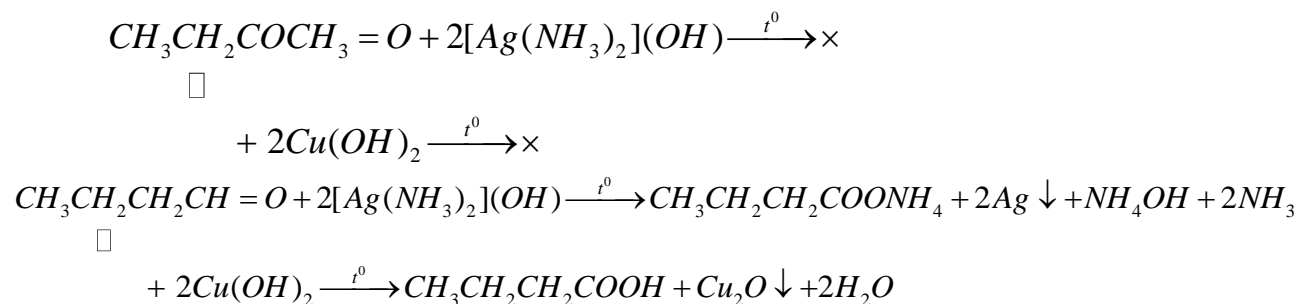


Характерны также и реакции замещения подвижного α -водородного атома.

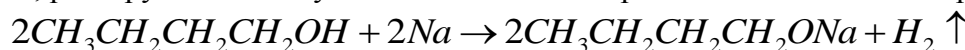
Задача. С помощью каких реакций можно отличить бутанон от бутанала и бутанола?

Решение

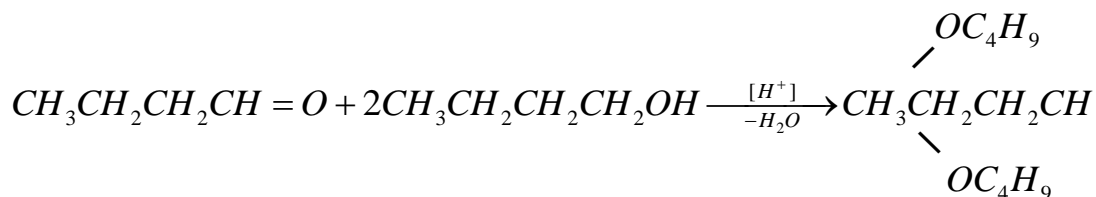
Бутанон от бутанала отличается достаточно высокой устойчивостью к действию окислителей (как и все кетоны) и может быть окислен лишь сильными окислителями. Он не способен окисляться, в отличие от бутанала, аммиачным раствором оксида серебра и реактивом Фелинга:



Не окисляется этими реагентами и бутанол. Однако бутанол, в отличие от бутунона и бутанала, реагирует на холоду с металлическим натрием с выделением водорода:



Качественно определить бутаналь и бутанол можно также определить, если ввести их в реакцию (в присутствии 2-3-х капель серной кислоты) и поучить ацеталь с приятным запахом:

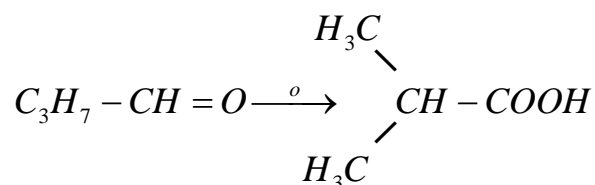


Задача. Установите строение вещества состава C_4H_8O , если известно, что оно даёт бисульфитное соединение, реагирует с гидросиламином, даёт реакцию серебряного зеркала и окисляется в изомасляную кислоту.

Решение

1. Из условия задачи следует, что это вещество является альдегидом, так как даёт реакцию серебряного зеркала. Поэтому формулу C_4H_8O можно представить в виде $C_3H_7 - CH = O$.

2. С формил-группой в $C_3H_7 - CH = O$ будет связан изопропильный радикал, так как при окислении альдегида образуется изомасляная кислота:



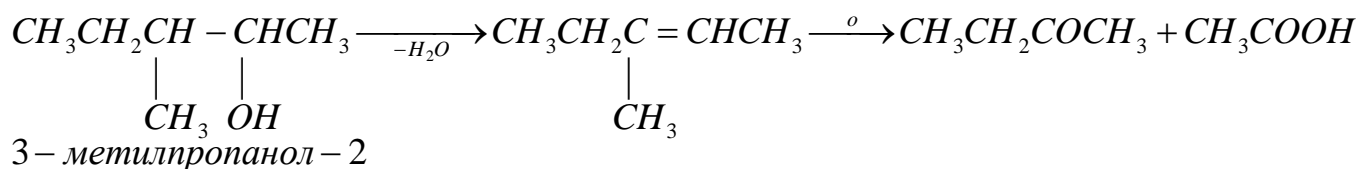
3. В итоге, вещество состава C_4H_8O имеет структуру 2-метилпропаналя (изомаляного альдегида).

Задача. При окислении вещества, имеющего состав $C_6H_{14}O$, образуется соединение $C_6H_{12}O$, которое взаимодействует с фенилгидразином, но не даёт реакцию серебряного зеркала. Продукт дегидратации исходного вещества при окислении образует метилэтилкетон и уксусную кислоту. Установите строение вещества.

Решение

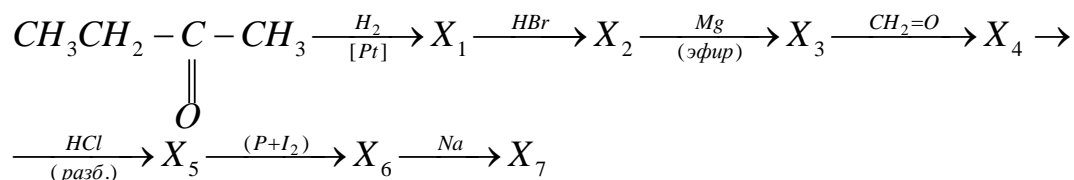
1. Вещество $C_6H_{14}O$ является вторичным спиртом, так при его окислении образуется кетон, который взаимодействует с фенилгидразином, но не даёт реакцию серебряного зеркала.

2. Информацию о положении OH-группы в исходном спирте дают метилэтилкетон и уксусная кислота, которые образуются при окислении продукта дегидратации этого спирта:

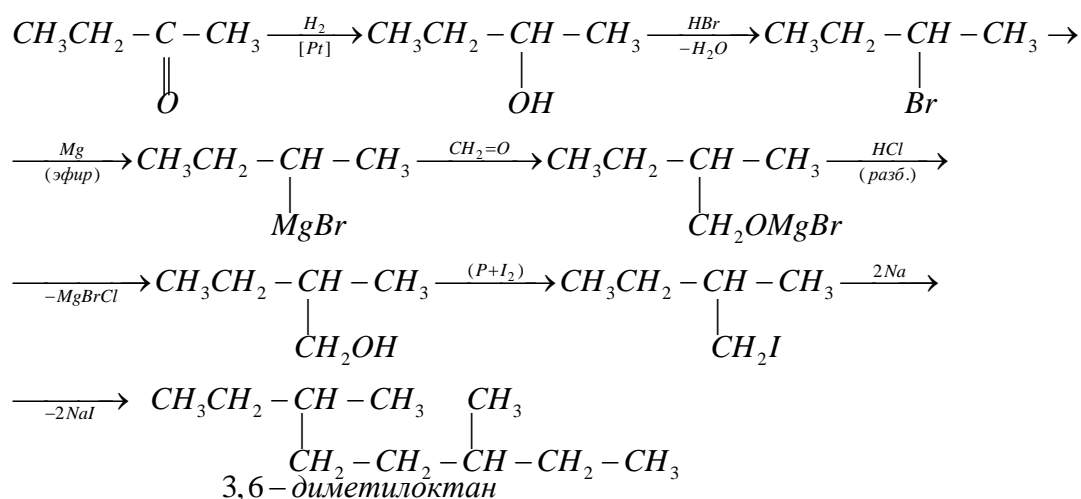


Вывод: исходное вещество – 3-метилпропанол-2

Задача. Напишите формулы промежуточных и конечных веществ в следующей схеме:



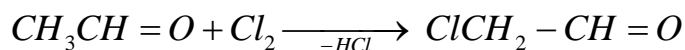
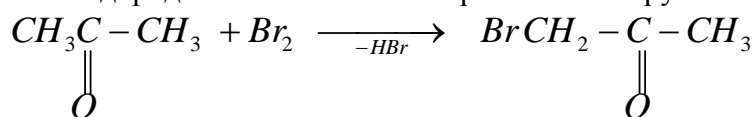
Решение



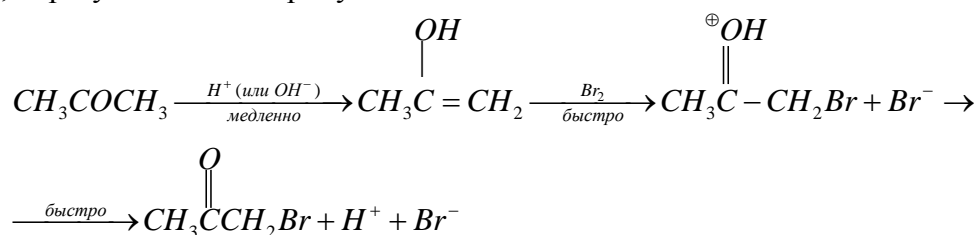
Задача. Скорость бромирования алифатических кетонов как в щелочной, так и в кислой среде не зависит от концентрации галогена: $v = k[\text{кетон}][\text{основание}]$ и $v = k'[\text{кетон}][\text{кислота}]$. На основании этого сделайте заключение о механизме реакций бромирования ацетона и хлорирования этаналь. Какова роль катализа в этих процессах? Напишите уравнения реакций галоформного разложения хлораля и трихлоацетона. Где практически используются продукты этих превращений?

Решение

1. Галогенирование алканалей и алканонов происходит практически всегда путём замещения водорода α -положении к карбонильной группе:



Для объяснения роли катализа и независимости скорости замещения от концентрации галогена, предполагают, что ацетон (также как и этаналь) медленно превращается при действии катализатора в промежуточное соединение – енол, которое быстро реагирует с галогеном, образуя конечные продукты:



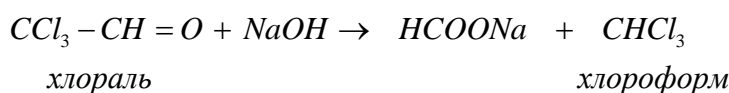
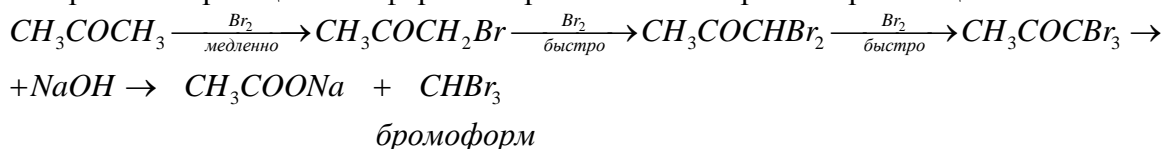
Если скорость первой стадии меньше, чем скорости второй и третьей стадий, то скорость реакции галогенирования не будет зависеть ни от концентрации галогена, ни от его природы, будь то хлор, бром или йод.

Следует отметить, что для получения монобромкетона реакцию бромирования надо проводить в присутствии кислого катализатора, так как в присутствии основного катализатора происходит быстрое замещение двух других атомов водорода в метильной группе кетона. Отношение k/k' равно 12000, что свидетельствует о гораздо большей активности основного катализатора в сравнении с кислотным.

Механизм хлорирования этаналь аналогичен.

Стандартной реакцией на присутствие группы CH_3CO является галоформная реакция: выпадение светло-желтого осадка при смешивании веществ, содержащих группировку CH_3CO . С йодом в щелочном растворе. Метод основан на образовании тригалогензамещенного по группе CH_3 и потери устойчивого тригалогенметил-аниона (реакция отщепления). Так как соединения типа $CHHal_3$ называют галоформами, то такие реакции называют *галоформными*.

Уравнения реакций галоформного разложения хлораля и трихлороацетона:



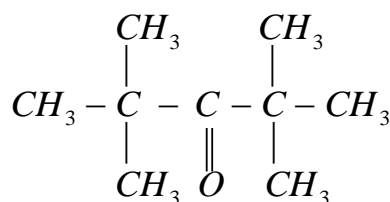
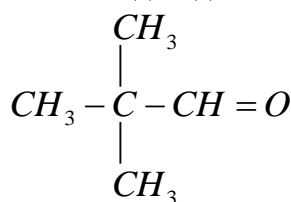
Галоформы используют в качестве растворителей, в медицине и в органическом синтезе.

Вопросы и задания:

Задания (задачи и упражнения)

Базовый уровень

1. Назовите альдегид и кетон:



по известным вам номенклатурам.

2. Напишите структурные формулы следующих карбонильных соединений: изовалериановый альдегид; трет-бутилизобутилкетона; 2,3,5-триметилгептаноаль; 2,2,6-триметилгептанона-4.

3. Окислением каких спиртов можно получить: метилбутанон; втор-бутилизопропилкетон; 3,4-диметилгексаноаль?

4. При пропускании карбоновой кислоты или смеси кислот над двуокисью тория при $450^\circ C$ образуются карбонильные соединения. Какие вещества получатся в этих условиях из следующих кислот: валериановой; смеси муравьиной и масляной; смеси пропионовой и изомасляной?

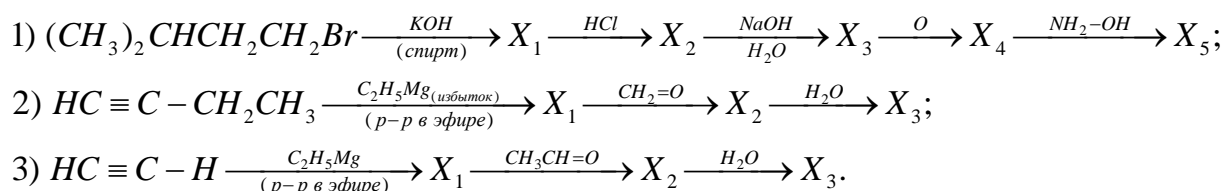
5. При действии серной кислоты на 2,3-диметилбутандиол-2,3 (пинакон), наряду с диеновым углеводородом образуется пинаколин. Какова его структура? Назовите его по правилам номенклатуры ИЮПАК.

6. Определите строение вещества с элементарным составом $C_5H_{12}O$, если известно, что продукт его окисления состава $C_5H_{10}O$ реагирует с фенилгидразином и даёт положительную йодоформную реакцию. Исходное вещество $C_5H_{12}O$ дегидратируется до углеводорода C_5H_{10} , который при окислении образует пропанон.

7. При помощи каких реакций можно разделить смесь из н-бутилового спирта, масляной кислоты и масляного альдегида? Напишите соответствующие уравнения реакций.

Повышенный уровень

1. Напишите формулы промежуточных и конечных веществ в следующих схемах:



2. При мягком окислении алкена C_8H_{16} образуется только одно вещество C_4H_8O , не дающее реакции серебряного зеркала. Жесткое окисление C_4H_8O приводит к образованию смеси уксусной и пропионовой кислот и CO_2 . Установите структурную формулу исходного алкена.

3. Напишите уравнения альдольной конденсации для следующих систем: 1) бутаналь – метилпропаналь; 2) бутаналь – ацетальдегид; 3) пропаналь – ацетон. На примере (1) рассмотрите механизм конденсации, катализируемый основаниями.

Вопросы к практическому занятию

Базовый уровень

1. Какие производные углеводородов относят к карбонильным? Какую структуру имеют альдегидная и кето-группировки??
2. Как выглядят общие формулы алканалей и алканонов?
3. Какие номенклатуры используются для названия альдегидов и кетонов? Приведите примеры.
4. Каков тип гибридизации атомов карбонильного углерода в альдегидной и кето-группах?
5. Каковы методы синтеза альдегидов и кетонов? Какой альдегид является промежуточным соединением при синтезе н-бутанола на ОАО «Невинномысский Азот»? Какова тип конденсации претерпевает этот альдегид?
6. Какие продукты могут образоваться при гидрировании альдегидов и кетонов? Ответ поясните примерами.

Повышенный уровень

1. Могут ли нуклеофильные и электрофильные агенты присоединяться к карбонильной группе альдегидов и кетонов? Ответ иллюстрируйте примерами.
2. В чём суть механизма замещения α -углеродных атомов в молекулах алканалей и алканонов? Сколько стадий они включают? Каков их порядок и какова молекулярность?
3. С помощью каких реагентов и каких реакций проводят количественное определение альдегидов и кетонов?

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература

1. Орлова, А. М. Органическая химия [Электронный ресурс] : учебное пособие / А. М. Орлова. – Электрон. текстовые данные. – М. : Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2016. – 230 с. – 978-5-7264-1302-0. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/48034.html>.
2. Ключкина, Ю. Ф. Органическая химия [Электронный ресурс] : практикум / Ю. Ф. Ключкина, А. В. Серов. – Электрон. текстовые данные. – Ставрополь : Северо-Кавказский федеральный университет, 2016. – 187 с. – 2227-8397. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/62856.html>.

Дополнительная литература

1. Вшивков, А. А. Органическая химия. Задачи и упражнения [Электронный ресурс] : учебное пособие / А. А. Вшивков, А. В. Пестов ; под ред. В. Я. Сосновских. – Электрон.

текстовые данные. – Екатеринбург : Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. – 344 с. – 978-5-7996-1417-1. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/66180.html>.

2. Петров А. А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: учеб. для хим.-технол. вузов и фак. /под ред. М. Д. Стадничука. – СПб.: Иван Федоров, 2002. – 621 с.

Интернет-ресурсы:

1. <http://orgchem.ru/> – Интерактивный мультимедиа учебник «Органическая химия».

2. <http://www.iprbookshop.ru> – ЭБС.

По тривиальной номенклатуре 3-метилбутановую кислоту называют изовалериновой.

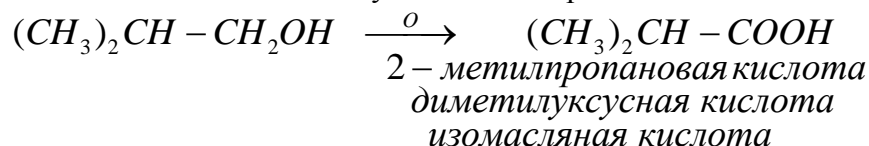
Синтетические методы получения карбоновых кислот весьма разнообразны. Это реакции окисления, гидролиза и карбонилирования, металлорганический синтез и другие.

Задача. Назовите кислоты, получающиеся при окислении следующих соединений:

1) изобутилового спирта; 2) 3-метилбутанала; 3) пентанона-2.

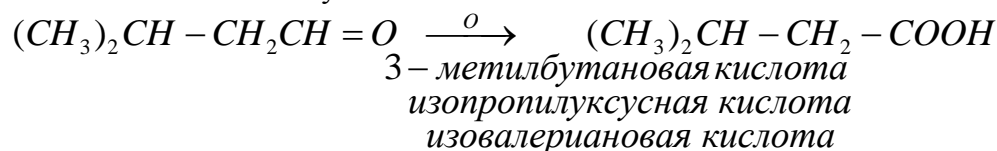
Решение

1. Реакция окисления изобутилового спирта:



В качестве окислительных агентов для окисления спиртов применяют $KMnO_4$ (H^+ или OH^-), CrO_3 , Ag_2O .

2. Окисление 3-метилбутанала:



Окислительные агенты применяют такие же, что и для алканолов.

3. Окислительное расщепление пентанона-2:

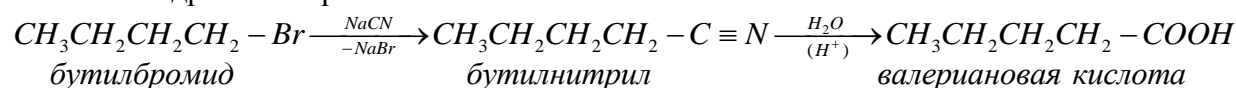


Кетоны к действию окислителей весьма устойчивы и окисляются лишь сильными окислителями при нагревании. В процессе окисления происходит разрыв связей $C - C$ по обе стороны карбонильной группы и, в общем случае, получается смесь четырёх карбоновых кислот.

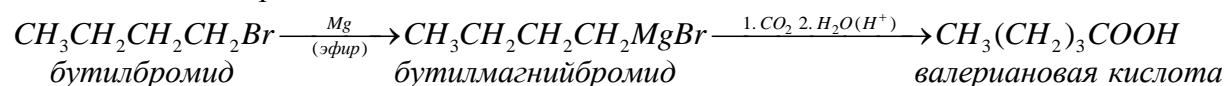
Задача. Как из бутилбромида двумя способами получите валериановую кислоту?

Решение

1. Гидролиз нитрила:



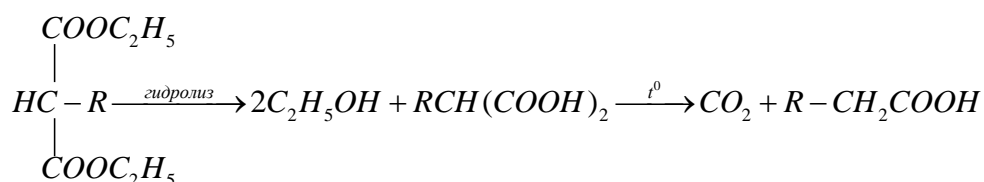
2. Магнийорганический синтез:



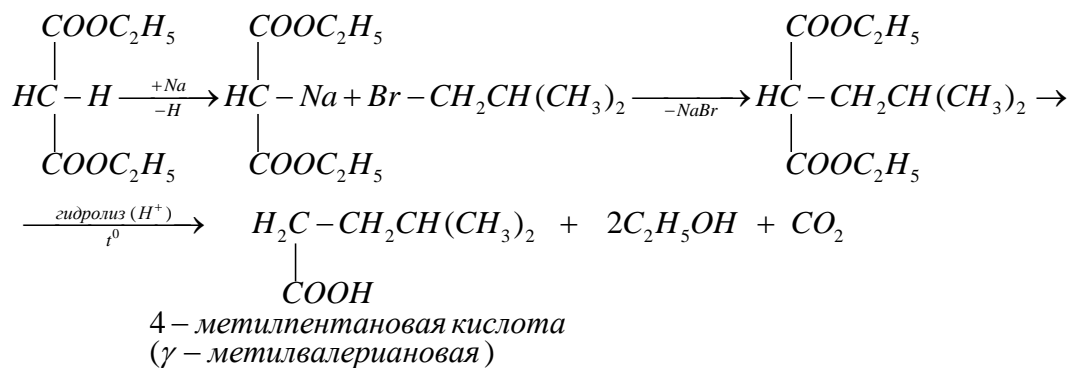
Задача. Используя малоновый эфир в качестве исходного соединения, синтезируйте изокапроновую (γ -метилвалериановую) кислоту.

Решение

Известно, что алкилмалоновые эфиры при кислотном гидролизе и нагревании распадаются по следующей схеме:



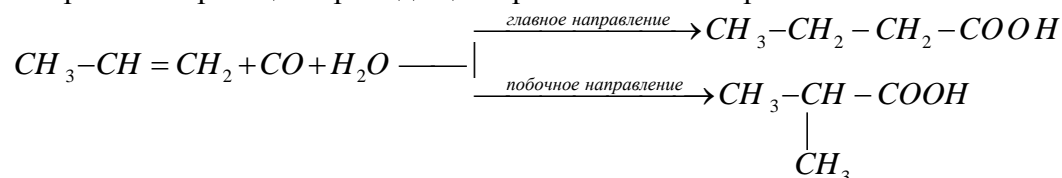
Таким образом, для синтеза изокапроновой кислоты с формулой $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2 - \text{CH}_2\text{COOH}$ нужно проалкилировать малоновый эфир изобутилбромидом $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2 - \text{Br}$:



Задача. Оксосинтез является промышленным методом получения алканкарбоксилов нормального и изостроения. С каким выходом (%) образуются масляная (главный продукт) и изомасляная (побочный продукт) кислоты при оксосинтезе (катализатор; $t = 300 - 400^\circ\text{C}$; $p = 200 - 500 \text{ атм}$) 63 кг пропилена, если получено 103,0 кг масляной и 15,8 кг изомасляной кислот.

Решение

1. Уравнения реакций проходящих при оксосинтезе пропилена:



2. Расчёт:

1) найдём теоретический выход смеси изомерных продуктов

63 кг C_3H_6 (1,5 кмоль) – 132 кг $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (1,5 кмоль) ← теоретический выход смеси кислот;

2) практический выход смеси кислот

$$\eta, \% = \frac{m_{\text{практ.}}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)}{m_{\text{теорет.}}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)} \cdot 100 = \frac{118,8}{132} \cdot 100 = 90,0;$$

3) выходы масляной и изомасляной кислот

$$\eta(n - \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2), \% = \frac{m_{\text{практ.}}(n - \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)}{m_{\text{теорет.}}(n - \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)} \cdot 100 = \frac{103}{118,8} \cdot 100 = 86,7;$$

$$\eta(i - \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2), \% = \frac{m_{\text{практ.}}(i - \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)}{m_{\text{теорет.}}(i - \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)} \cdot 100 = \frac{15,8}{118,8} \cdot 100 = 13,3.$$

Химические свойства

Все реакции карбоновых кислот можно подразделить на следующие основные четыре типа.

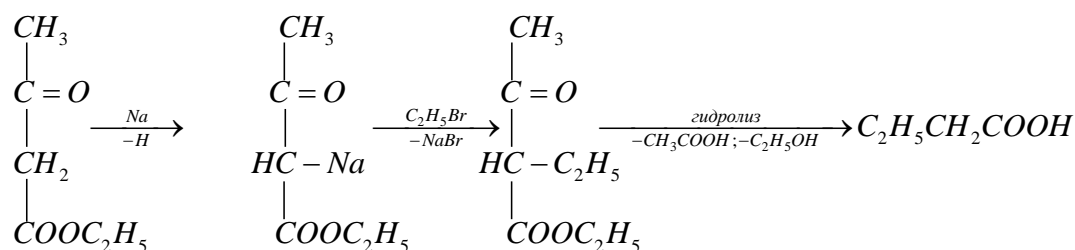
1. Реакции, сопровождающиеся разрывом $\text{O} - \text{H}$ -связей.

2. Реакции по карбонильному углероду (образование сложных эфиров, ацилхлоридов и восстановление гидродами).
3. Декарбоксилирование (электролиз по Кольбе и др.).
4. Реакции по α -углероду.

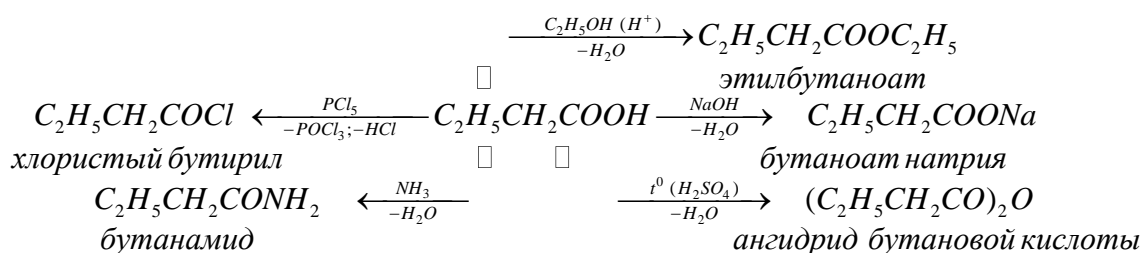
Задача. Используя ацетоуксусный эфир получите масляную кислоту и проведите с ней реакции со следующими реагентами: 1) $NaOH$; 2) этанолом (в присутствии серной кислоты); 3) с аммиаком (с последующим нагреванием); 4) с PCl_5 ; 5) нагревание в присутствии дегидратирующих средств. Укажите условия проведения этих превращений и назовите полученные соединения.

Решение

1. Синтез масляной кислоты:



2. Реакции масляной кислоты:



Задача. Вычислите мольную массу (г/моль) и напишите формулу алканкарбоксила, если на титрование 0,88 г этой кислоты затрачено 20,00 см³ раствора щелочи с концентрацией 0,5 моль/дм³.

Решение

1. Используем закон эквивалентов:

$$\frac{m(RCOOH)}{M(RCOOH)} = \frac{C_{щ} V_{щ}}{1000} \rightarrow M(RCOOH) = 1000 \cdot \frac{m(RCOOH)}{C_{щ} V_{щ}} = 1000 \cdot \frac{0,88}{0,5 \cdot 20} = 88 \frac{г}{моль}$$

2. Полученная мольная масса соответствует двум изомерным кислотам – масляной $CH_3CH_2CH_2COOH$ и изомасляной $(CH_3)_2CHCOOH$.

Задача. При выращивании культуры *Mycobacterium ceriformans* на питательной среде, содержащий н-гексадекан, образуется значительное количество вещества состава $C_{32}H_{64}O_2$. При нагревании этого вещества с раствором щелочи образуется соль пальмитиновой кислоты $CH_3(CH_2)_{14}COOH$ и предельный спирт. В результате окисления этот спирт может быть превращен в пальмитиновую кислоту. Установите на основании этих данных строение спирта и исходного соединения $C_{32}H_{64}O_2$. Приведите их названия по правилам номенклатуры ИЮПАК. Напишите уравнения реакций соответствующих превращений соединения $C_{32}H_{64}O_2$.

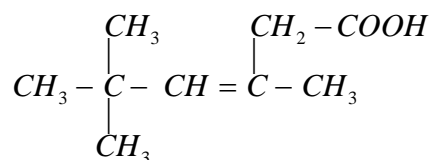
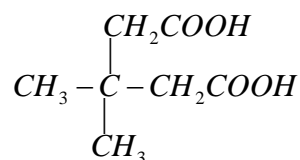
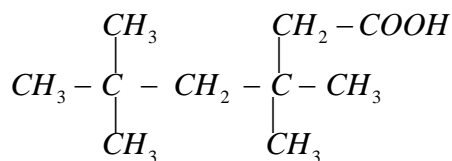
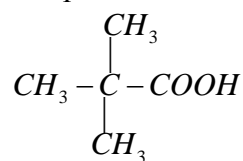
Решение

Анализируя химические превращения вещества состава $C_{32}H_{64}O_2$, можно считать, что это сложный эфир пальмитиновой кислоты и гексадеканового спирта:

Задания (задачи и упражнения)

Базовый уровень

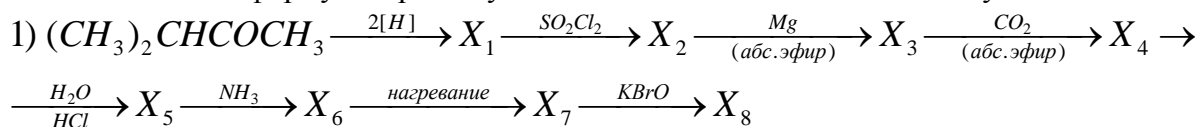
1. Приведите названия карбоновых кислот:



по известным вам номенклатурам.

2. Напишите структурные формулы следующих кислот: лауриновая; декандиовая; малеиновая; γ -бромвалериановая.

3. Напишите формулы промежуточных и конечных веществ в следующей схеме:



4. Исходя из ацетилен, получите винилацетат, на который подействуйте метанолом в присутствии серной кислоты. Какое практическое значение имеет полученный продукт?

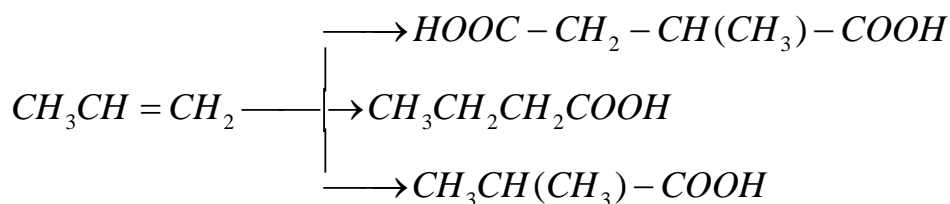
5. Какое количество (г) кислоты и спирта требуется для синтеза 150 г изовалериано-изоамилового эфира (яблочной эссенции), если его выход составляет 80 % от теоретического? Напишите уравнение реакции и опишите её механизм. Ответ: 111,2 г кислоты и 95,9 г спирта.

6. Какое соединение получится, если на изомасляную кислоту подействовать PCl_3 и полученное соединение обработать аммиаком? Напишите уравнения реакций продукта реакции со следующими веществами: водой; азотистой кислотой; метилбромидом; смесью брома и щелочи; фосфорным ангидридом. Все соединения назовите.

7. Имеются два вещества состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Одно из них легко реагирует с карбонатом натрия, выделяя углекислый газ. Второе не реагирует с карбонатом натрия, но при нагревании с водным раствором NaOH образует этанол. Какое строение могут иметь эти соединения? Напишите соответствующие уравнения реакций.

Повышенный уровень

8. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Все полученные вещества назвать по номенклатуре ИЮПАК.

9. Напишите реакции синтеза из масляной кислоты следующих соединений: хлористый бутирил; этилбутаноат; бутирамид; ангидрид масляной кислоты; кальцийбутаноат; бутанол-1.

10. Получите, используя ацетоуксусный эфир, янтарную кислоту и введите её в реакцию бромом. Какой продукт образуется при дегидробромировании полученного соединения?

Вопросы к практическому занятию

Базовый уровень

1. Какие производные углеводов называют карбоновыми кислотами? Какую структуру имеет карбокси-группа?
2. По какому признаку и на какие типы разделяют карбоновые кислоты? Какой брутто-формулой изображают алканкарбоксилы?
3. Какие основные правила названий карбоновых кислот по международной и рациональной номенклатурам? Приведите примеры.
4. Какую структуру имеют следующие карбоновые кислоты: муравьиная, уксусная, изомаляновая, валериановая, энантиомерная, метилакриловая, δ -бромлауриновая?
5. Каковы основные способы получения карбоновых кислот? Какой алканкарбоксил получают на ОАО «Невинномысский Азот»? Какой спирт является исходным при синтезе этой кислоты?
7. Каковы основные четыре типа реакций карбоновых кислот? Ответ иллюстрируйте примерами.

Повышенный уровень

8. В чём суть механизма реакции этерификации? Сколько стадий он включает? Каковы порядок и молекулярность? Ответ дать на примере образования метилового эфира акриловой кислоты.
9. В чём проявляется отличие свойств муравьиной кислоты от других алканкарбоксилатов? Ответ поясните конкретными реакциями.
10. Что такое жиры? С помощью каких реагентов и каких реакций проводят количественное определение жиров?

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

1. Орлова, А. М. Органическая химия [Электронный ресурс] : учебное пособие / А. М. Орлова. – Электрон. текстовые данные. – М. : Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2016. – 230 с. – 978-5-7264-1302-0. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/48034.html>.
2. Ключкина, Ю. Ф. Органическая химия [Электронный ресурс] : практикум / Ю. Ф. Ключкина, А. В. Серов. – Электрон. текстовые данные. – Ставрополь : Северо-Кавказский федеральный университет, 2016. – 187 с. – 2227-8397. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/62856.html>.

Дополнительная литература

1. Вшивков, А. А. Органическая химия. Задачи и упражнения [Электронный ресурс] : учебное пособие / А. А. Вшивков, А. В. Пестов ; под ред. В. Я. Сосновских. – Электрон. текстовые данные. – Екатеринбург : Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. – 344 с. – 978-5-7996-1417-1. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/66180.html>.
2. Петров А. А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: учеб. для хим.-технол. вузов и фак. /под ред. М. Д. Стадничука. – СПб.: Иван Федоров, 2002. – 621 с.

Интернет-ресурсы:

1. <http://orgchem.ru/> – Интерактивный мультимедиа учебник «Органическая химия»
2. <http://www.iprbookshop.ru> – ЭБС.

Практическое занятие 8. Органические соединения азота

Цель занятия: Изучить строение, номенклатуру, способы получения, физические и химические свойства органических соединений азота (нитросоединений, аминов, аминокислот).

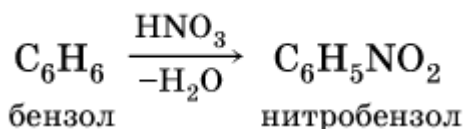
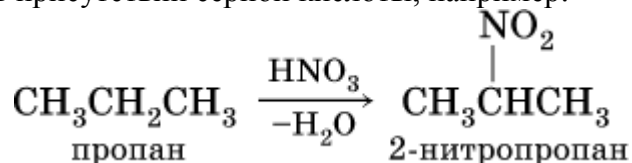
В результате освоения темы происходит формирование общепроизводственной компетенции ОПК-3.

Теоретическая часть

Нитросоединения. Амины

Очень важны в народном хозяйстве азотсодержащие органические вещества. Азот может входить в органические соединения в виде нитрогруппы NO_2 , аминогруппы NH_2 и амидогруппы (пептидной группы) – $\text{C}(\text{O})\text{NH}$, причем всегда атом азота будет непосредственно связан с атомом углерода.

Нитросоединения получают при прямом нитровании предельных углеводов азотной кислотой (давление, температура) или при нитровании ароматических углеводов азотной кислотой в присутствии серной кислоты, например:



Низшие нитроалканы (бесцветные жидкости) используются как растворители пластмасс, целлюлозного волокна, многих лаков, низшие нитроарены (желтые жидкости) – как полупродукты для синтеза аминсоединений.

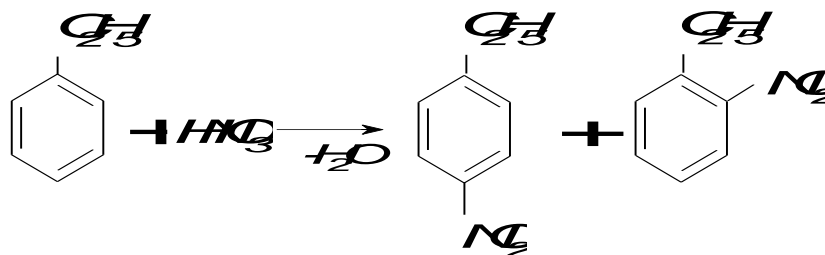
Чисто ароматические нитроарены содержат нитрогруппу в бензольном ядре (*min* $\text{Ar} - \text{NO}_2$), или же смешанного типа – жирноароматические, в которых нитрогруппа находится в боковой цепи (*min* $\text{Ar}(\text{CH}_2)_n - \text{NO}_2$, где $n \geq 1$).

Ароматические нитросоединения по ИЮПАК называют как производные бензола, добавляя соответственно префиксы нитро, с указанием для сложных соединений номера углерода, с которым связаны $-\text{NO}_2$.

Задача. Проведите нитрование и укажите нитрующие агенты для этилбензола и сульфобензола. Какие из указанных соединений будут нитроваться легче, чем бензол, и почему? Приведите механизм нитрования бензола с помощью нитрующей смеси.

Решение

1. Нитрование этилбензола:



Так как C_2H_5 – заместитель первого рода, то этилбензол будет нитроваться легче, чем бензол. Все заместители первого рода являются донорами электронной плотности по отношению к бензольному циклу; увеличение это наибольшее для орто- и пара-положений, что и ведёт к преимущественному образованию орто- и пара-продуктов замещения.

2. Нитрование сульфобензола:

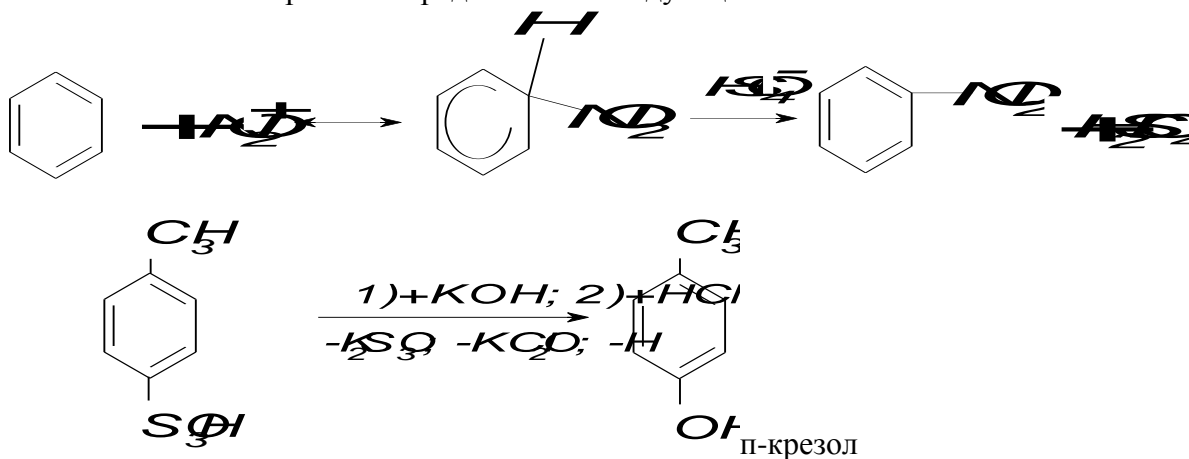


Заместитель SO_3H – один из самых мощных ориентантов второго рода; сильнее-шим образом обедняет все положения бензольного цикла электронной плотностью. Не-сколько в меньшей степени такое обеднение имеет место в мета-положениях, что приводит к образованию преимущественно м-нитросульфобензола. Сульфобензол будет нитроваться значительно труднее и в гораздо более жестких условиях, чем бензол.

Образование катиона NO_2^+ в нитрующих смесях протекает весьма активно и отоб-ражается следующей схемой:

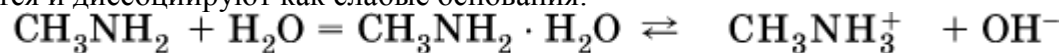


Механизм нитрования представляют следующей схемой:



Амины (или *аминосоединения*) можно рассматривать как органические производные аммиака. Амины могут быть **первичными** $R-NH_2$, **вторичными** $RR'NH$ и **третичными** $RR'R''N$, в зависимости от числа атомов водорода, которые замещены на радикалы R, R', R'' . Например, первичный амин – *этиламин* $C_2H_5NH_2$, вторичный амин – *диметиламин* $(CH_3)_2NH$, третичный амин – *триэтиламин* $(C_2H_5)_3N$.

Амины, как и аммиак, проявляют основные свойства, они в водном растворе гидра-тируются и диссоциируют как слабые основания:

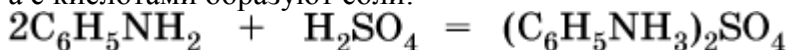


метиламин

гидрат
метиламина

катион
метиламмония

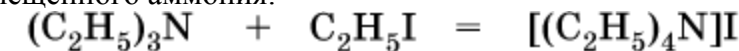
а с кислотами образуют соли:



фениламин
(анилин)

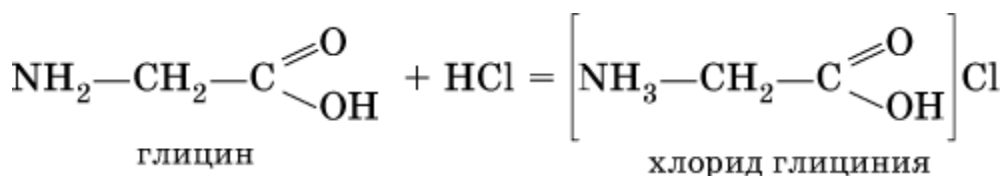
сульфат анилина

Третичные амины присоединяют галогенпроизводные с образованием солей четы-рехзамещенного аммония:

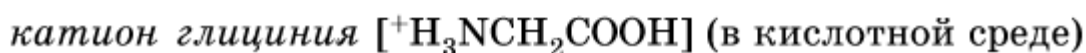
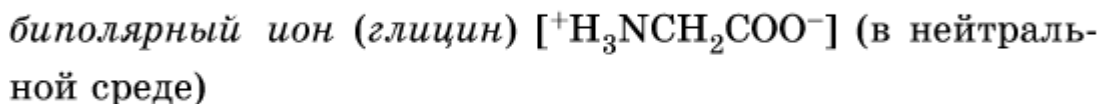


триэтиламин

иодид
тетраэтиламмония



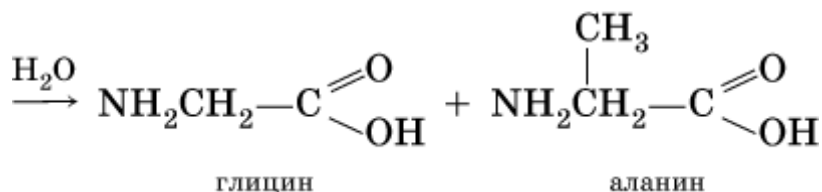
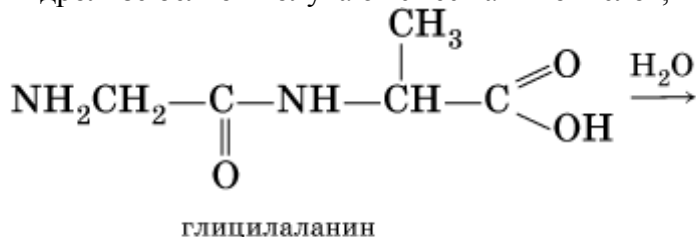
Реакцию образования глицинатов и солей глициния можно объяснить следующим образом. В водном растворе аминокислоты существуют в трех формах (на примере глицина):



Поэтому глицин в реакции со щелочами переходит в глицинат-ион, а с кислотами – в катион глициния, равновесие смещается соответственно в сторону образования анионов или катионов.

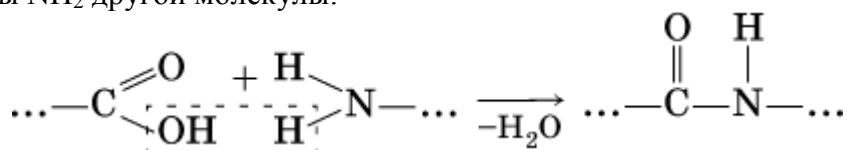
Белки – органические природные соединения; представляют собой биополимеры, построенные из остатков аминокислот. В молекулах белков азот присутствует в виде амидогруппы – C(O) – NH– (так называемая *пептидная связь* C – N). Белки обязательно содержат С, Н, N, О, почти всегда S, часто Р и др.

При гидролизе белков получают смесь аминокислот, например:



По числу остатков аминокислот в молекуле белка различают *дипептиды* (приведенный выше глицилаланин), *трипептиды* и т. д. Природные белки (протеины) содержат от 100 до $1 \cdot 10^5$ остатков аминокислот, что отвечает относительной молекулярной массе $1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^7$.

Образование макромолекул протеинов (*биополимеров*), т. е. связывание молекул аминокислот в длинные цепи, происходит при участии группы COOH одной молекулы и группы NH₂ другой молекулы:



Физиологическое значение белков трудно переоценить, не случайно их называют «носителями жизни». Белки – основной материал, из которого построен живой организм, т. е. протоплазма каждой живой клетки.

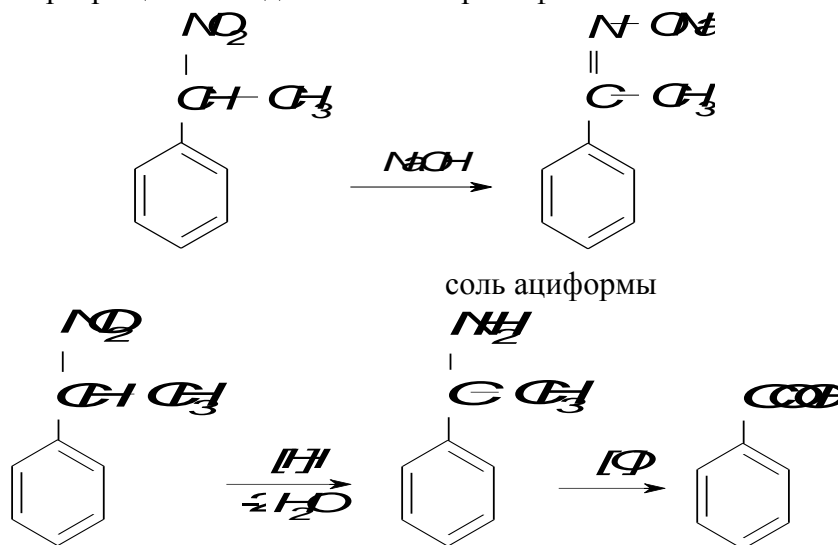
Задача. Нитросоединение состава $C_8H_9NO_2$ реагирует с водным раствором щелочи, образуя соль, восстанавливается в вещество $C_8H_{11}N$, которое окисляется в карбонилбензол. Какова структура $C_8H_9NO_2$? Назовите его по правилам номенклатуры ИЮПАК.

Решение

1. То что соединение $C_8H_9NO_2$ реагирует с водным раствором щелочи, свидетельствует о нахождении нитрогруппы в боковой цепи: $Ar - (CH_2)_n NO_2$.

2. Продукт окисления вещества до $C_6H_5 - COOH$ указывает на то, что в бензольном ядре нет заместителей, а группировка CH_3 находится в боковой цепи, т.е. соединение $C_8H_9NO_2$ является 1-нитро-1-фенилэтаном $C_6H_5 - CH(NO_2)CH_3$.

3. Схема превращений соединения 1-нитро-1-фенилэтана:



Вопросы и задания:

Базовый уровень

- Каковы правила номенклатуры ароматических нитропроизводных? Приведите примеры.
- К ориентантам какого рода относится нитрогруппа связанная непосредственно с бензольным циклом?
- Что является нитрующим агентом? Для чего применяют нитрующие смеси? Приведите примеры применяемых при нитровании нитрующих смесей.
- Что происходит при действии щелочей на нитросоединения с нитрогруппой в боковой цепи? Какова структура аци-формы фенилнитрометана?
- Амины. Методы синтеза (перечислите известные Вам методы).
- Синтез аминов реакцией восстановления азотсодержащих соединений (амиды, имины (основания Шиффа), нитрилы, нитросоединения).
- Взаимодействие аминов с галоидангидридами кислот. Приведите примеры данной реакции.
- Нитросоединения. Перечислите реакции, характерные для данного класса органических соединений.

Повышенный уровень

- Получение первичных аминов методом Габриэля.
- Приведите результат взаимодействия первичных, вторичных и третичных аминов с азотистой кислотой.

Задачи для самостоятельного решения

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: 1) 2,4,6-тринитротолуола; 2) 1-изопропил-3,5-динитробензола; 5) 1-сульфо-4-нитробензола;
2. Какая масса бензола (в г) требуется, чтобы получить 40 г 1,3-динитробензола, если его выход при нитровании составляет 93% от теоретического? Ответ: 20 г.
3. Какова мольная масса вещества X_2 , полученного по схеме:
$$CH_3CH_2 - Br \xrightarrow{+NaNO_2} X_1 \xrightarrow{+CH_3CH=O} X_2 ?$$
4. Исходя из бензальдегида, нитрометана и других необходимых реагентов синтезируйте 2-фенилэтанамин.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература

1. Орлова, А. М. Органическая химия [Электронный ресурс] : учебное пособие / А. М. Орлова. – Электрон. текстовые данные. – М. : Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2016. – 230 с. – 978-5-7264-1302-0. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/48034.html>.
2. Ключкина, Ю. Ф. Органическая химия [Электронный ресурс] : практикум / Ю. Ф. Ключкина, А. В. Серов. – Электрон. текстовые данные. – Ставрополь : Северо-Кавказский федеральный университет, 2016. – 187 с. – 2227-8397. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/62856.html>.

Дополнительная литература

1. Вшивков, А. А. Органическая химия. Задачи и упражнения [Электронный ресурс] : учебное пособие / А. А. Вшивков, А. В. Пестов ; под ред. В. Я. Сосновских. – Электрон. текстовые данные. – Екатеринбург : Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. – 344 с. – 978-5-7996-1417-1. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/66180.html>.
2. Петров А. А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: учеб. для хим.-технол. вузов и фак. /под ред. М. Д. Стадничука. – СПб.: Иван Федоров, 2002. – 621 с.

Интернет-ресурсы:

1. <http://orgchem.ru/> – Интерактивный мультимедиа учебник «Органическая химия».
2. <http://www.iprbookshop.ru> – ЭБС.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ГЛАВЫ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Методические указания для выполнения практических занятий

Составитель *доц. А.Л. Проскурнин*
Рецензенты *доц. Л.В. Москаленко*

Редактор

Подписано в печать	20 г.	Формат 60 x 84	1/16
Уч.-изд. л.	Усл. печ. л.	Тираж	Заказ №

Невинномысский технологический институт (филиал)
ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Отпечатано в типографии НТИ
357108, г. Невинномысск, ул. Гагарина, 1

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Методические указания по выполнению лабораторных работ по дисциплине
«Органическая химия» для студентов очной формы обучения направления
подготовки 18.03.01 Химическая технология,

Невинномысск, 2020 г.

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «Органическая химия». Указания предназначены для студентов очной форм обучения направления подготовки 18.03.01 Химическая технология

Методические указания содержат основные разделы изучаемого теоретического материала, перечень вопросов необходимых для проработки, а также список рекомендуемой литературы.

Составитель _____ Т.С. Чердниченко

Отв. редактор _____ Л.В. Москаленко

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ.....	1
ВВЕДЕНИЕ	6
Владеть: готовностью использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире.....	6
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1 Тема: МЕТОДЫ ОЧИСТКИ И ВЫДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	7
Теоретическая часть	7
Указания по технике безопасности.....	9
Оборудование и материалы	10
Задание к работе	10
Содержание отчета	11
Контрольные вопросы.....	11
Список рекомендуемой литературы	11
<i>Приложение 1 ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ</i>	12
<i>Приложение 2 ПЕРЕЧЕНЬ И КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ ПОСУДЫ</i>	17
<i>Приложение 3 МЕТОДЫ ОЧИСТКИ И ВЫДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ</i>	23
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2 Тема: ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	29
Теоретическая часть	29
Указания по технике безопасности.....	30
Оборудование и материалы	30
Задания к работе	30
Содержание отчета	30
Контрольные вопросы.....	30
Список рекомендуемой литературы	31
<i>Приложение 4 ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ</i>	32
<i>Приложение 5 ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ</i>	34
<i>Приложение 6 ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРИЛОМЛЕНИЯ</i>	36
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3 Тема: КАЧЕСТВЕННЫЙ ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	38
Теоретическая часть	38
Указания по технике безопасности.....	38
Оборудование и материалы	38
Задания к работе	39
Содержание отчета	42
Контрольные вопросы.....	43
Список рекомендуемой литературы	43
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4 Тема: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРЕДЕЛЬНЫХ И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ	44
Указания по технике безопасности.....	44
Задания к работе	44
Содержание отчета	45
Контрольные вопросы.....	46
Список рекомендуемой литературы	46
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5 Тема: ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭТИЛБРОМИДА	47
Теоретическая часть	47
Указания по технике безопасности.....	48
Задания к работе	48

Содержание отчета	50
Контрольные вопросы	50
Список рекомендуемой литературы	51
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6 Тема: ОКИСЛЕНИЕ. СИНТЕЗ АНТРАХИНОНА ИЗ АНТРАЦЕНА	52
Теоретическая часть	52
Указания по технике безопасности	52
Задания к работе	53
Содержание отчета	53
Контрольные вопросы	53
Список рекомендуемой литературы	54
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7 Тема: ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ	55
Теоретическая часть	55
Указания по технике безопасности	55
Задания к работе	56
Содержание отчета	58
Контрольные вопросы	58
Список рекомендуемой литературы	58
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8 Тема: КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ	59
Теоретическая часть	59
Указания по технике безопасности	60
Задания к работе	61
Содержание отчета	62
Контрольные вопросы	62
Список рекомендуемой литературы	63
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9 Тема: ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАСЫЩЕННЫХ КИСЛОТ	64
Теоретическая часть	64
Указания по технике безопасности	64
Задания к работе	64
Содержание отчета	65
Контрольные вопросы	65
Список рекомендуемой литературы	65
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10 Тема: АЦИЛИРОВАНИЕ. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ИЗОАМИЛАЦЕТАТА	66
Теоретическая часть	66
Указания по технике безопасности	66
Оборудование и материалы	66
Задания к работе	66
Содержание отчета	67
Контрольные вопросы	68
Список рекомендуемой литературы	68
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11 Тема: АСПИРИН	69
Теоретическая часть	69
Указания по технике безопасности	70
Оборудование и материалы	70
Задания к работе	70
Содержание отчета	70
Контрольные вопросы	70

Список рекомендуемой литературы	71
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12 Тема: ДИАЗОТИРОВАНИЕ И АЗОСОЧЕТАНИЕ. МЕТИЛОРАНЖ – СИНТЕЗ И СВОЙСТВА	72
Теоретическая часть	72
Указания по технике безопасности.....	72
Оборудование и материалы	72
Задания к работе	72
Содержание отчета	73
Контрольные вопросы.....	73
Список рекомендуемой литературы	73
<i>Приложение 7 ФОРМА ОТЧЕТА ПО ОРГАНИЧЕСКОМУ СИНТЕЗУ</i>	75

ВВЕДЕНИЕ

Химик-технолог должен знать основные теоретические представления органической химии; основы теории и практики органической химии и органического синтеза; роль органической химии и ее значение для экономики страны; строение и основные свойства основных классов органических веществ.

Учебное пособие выполнено на современном научном уровне и рассчитано на студентов, обладающих достаточной подготовкой по разделам общей химии, физики и математики.

Учебное пособие составлено для проведения лабораторных занятий курса «Органическая химия» с учетом требований стандарта ФГОС ВО для подготовки бакалавров направления 18.03.01 «Химическая технология».

В результате освоения материала всех разделов пособия по дисциплине «Органическая химия» ООП студент приобретает следующие компетенции:

ОК-7 способность к самоорганизации и самообразованию

Знать: основ самоорганизации и самообразования

Уметь: самоорганизовываться и самообразовываться

Владеть: владеть способностью к самоорганизации и самообразованию.

ОПК-1 способность и готовность использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности

Знать: основные законы естественнонаучных дисциплин

Уметь: использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности

Владеть: способностью и готовностью использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности

ОПК-3 готовность использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире

Знать: строение вещества, природу химической связи в различных классах химических соединений

Уметь: использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире

Владеть: готовностью использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

Тема: МЕТОДЫ ОЧИСТКИ И ВЫДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Цели лабораторной работы:

- приобретение знаний и основных положений по технике работы в химической лаборатории;
- ознакомление с типовым лабораторным оборудованием и химической посудой;
- освоение студентами основных навыков экспериментальной работы и разнообразных приемов, применяемых в органическом синтезе.

Приобретаемые компетенции образовательной программы при изучении материала раздела – ОПК-1, ОПК-3.

После освоения материала бакалавр будет способен и готов использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности (ОПК-1); сможет использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире (ОПК-3).

Теоретическая часть

Основные правила и организация работы в лаборатории органической химии

Основные положения техники безопасности, которыми должен руководствоваться студент, при работе с органическими веществами в химической лаборатории приведены в приложении 1.

Специфика органических соединений

Возникновение термина «органическая химия» относится к тому периоду, когда веществам животного и растения происхождения приписывались особые свойства, отсутствующие у веществ минерального происхождения. Позже была показана ошибочность этих взглядов, когда в лабораторных условиях были получены органические вещества искусственно, а направленный синтез слабых органических соединений в наши дни стал обычным, как в лаборатории, так и на производстве.

Под органической химией стали понимать химию углерода, хотя некоторые простейшие соединения этого элемента рассматриваются в рамках общей химии.

Однако соединения углерода не составляют совершенно обособленной совокупности. Свойственная им специфика имеет более общую базу, чем наличие в их составе углерода, и эта специфика характеризуется, главным образом, *способностью к образованию ковалентных связей*. Поэтому органическая химия может рассматриваться в качестве совершенной модели «*ковалентной химии*». В таком понимании она составляет неотъемлемую часть химического образования.

Веской причиной выделения органической химии в особую научную дисциплину состоит еще в том, что число органических соединений (более семи миллионов) резко превышает общее количество соединений, известных для всех остальных элементов вместе взятых (несколько сотен тысяч).

Превращение органических соединений управляется общими законами химии и некоторыми специфическими закономерностями.

Важнейшие особенности органических соединений:

- 1) образованы, главным образом, за счет ковалентных связей;
- 2) гораздо менее устойчивы, чем неорганические (температура плавления, легче окисляются, легко сгорают);
- 3) с точки зрения материалистической диалектики органические вещества более высокоорганизованная материя, чем неорганические.

Эти особенности, а также многочисленность и многообразие органических соединений, позволили выделить органическую химию в отдельную науку.

С точки зрения материалистической диалектики особое положение органической химии обусловлено еще и тем, что она изучает более высокоорганизованную материю, чем неорганическая химия. *Органические вещества составляют основу в жизнедеятельности всего живого на земле.*

В материально-технической базе нашего общества, и общества вообще, органическая химия занимает исключительно важное значение; она составляет основу многих отраслей химической промышленности – пластмасс, каучука, резины, топлива, красок, медикаментов и др.

Уже отмечалось, что количество органических соединений в настоящее время достигает нескольких миллионов, а что касается числа потенциально возможных органических соединений, то оно бесконечно. Это придает особо важную роль их классификации и номенклатуре.

Однако главное содержание органической химии заключается не только в классификации и номенклатуре органических соединений, но главным образом, заключено в представлениях о геометрическом и электронном строении молекул и в закономерностях, связывающих строение со всеми физическими и химическими свойствами соответствующих соединений.

Органический синтез – процесс получения веществ заданного строения из исходных реагентов путем проведения целого ряда последовательных операций: расчета количеств реагентов, подготовки необходимой посуды и оборудования, выполнение синтеза, выделение и очистка целевого продукта и оценка его выхода. Каждая из этих операций весьма ответственна и требует предельной внимательности, аккуратности и осторожности. Рекомендуемая нами схема отчета по оргсинтезу дана в приложении 7.

Выделение и очистка органических соединений. В ходе синтеза очень редко можно получить конечный продукт с теоретическим (100 %-ным) выходом. Практически, из-за побочных реакций или же по другим причинам, выход целевых соединений может составить 10-20 % от теоретического. Для выделения полученных органических веществ используют многие довольно сложные и трудоемкие операции и приемы, основные характеристики которых кратко будут рассмотрены ниже.

Характеристика чистых веществ. Чистое вещество характеризуют его физическими константами – температура плавления ($T_{пл.}$), температура кипения ($T_{кип.}$), плотность (ρ), показатель преломления (η) и др. Эти величины не должны изменяться при повторной очистке – поэтому их называют константами вещества. Сравнение с константами известных веществ позволяет идентифицировать органические соединения.

Аппараты, посуда и вспомогательные устройства

В химических лабораториях обычно используют стеклянную посуду. Она изготавливается, как правило, из специального стекла, которое устойчиво к кислотам, щелочам и большинству химических реагентов, и обладает сравнительно небольшим коэффициентом линейного расширения. Стеклянная посуда имеет всевозможные типоразмеры и назначения.

Кроме стеклянной посуды широкое применение нашло и оборудование, изготовленное из фарфора, а также дополнительные приспособления и устройства. Перечень и краткое описание лабораторной посуды приведено в приложении 2.

Правила сборки установок для выполнения органических синтезов

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

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

Общие правила сборки приборов. Отдельные части установки необходимо соединять друг с другом осторожно, подбирая пробки, трубки и другие детали еще до закрепления прибора на штативе. Если прибор собирают на шлифах, то их следует предварительно смазать. Посуду подбирают такого размера, чтобы реагирующие вещества занимали не более половины объема (или не более 2/3 объема). Если реакционная смесь будет нагреваться, то обязательно применяют круглодонную колбу соответствующего размера. После того как собраны отдельные части установки, их закрепляют в лапках штатива. Установку всегда собирают, начиная с ее предполагаемого «верха» или с основного блока.

Например, при сборке установки для простой перегонки следует вначале укрепить на штативе колбу Вюрца, затем к ней присоединить нисходящий холодильник, потом аллонж и, наконец, подвести под него приемник. Вся установка должна быть собрана в одной плоскости или по одной линии (за исключением некоторых случаев), без перекосов или напряжения стеклянных частей прибора. Это особенно важно при работе со стандартными шлифами, когда они должны присоединяться друг к другу без особых усилий со стороны экспериментатора. В то же время нужно следить, чтобы при соединении отдельных частей прибора выполнялись условия герметичности. Если стеклянные части установки достаточно тяжелые (например, колба с обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой, термометром и т. д.), то крепить их к штативу следует несколькими лапками. При этом дефлегматоры, мешалки, обратные холодильники крепят строго вертикально, а нисходящие холодильники – наклонно, чтобы жидкость стекала в приемник, не попадая на пробки. Если установка предназначена для работы под атмосферным давлением, то необходимо, чтобы она свободно сообщалась с атмосферой во избежание повышения давления в системе. Для защиты реагирующих веществ от действия влаги воздуха (если это нужно) используют хлоркальциевые трубки.

Приступая к работе, следует еще раз внимательно осмотреть прибор и убедиться в правильности его сборки.

Методы очистки и выделения органических веществ

Полученные при синтезе вещества, как правило, содержат некоторое количество примесей (исходные вещества, не вступившие в реакцию, побочные продукты, растворители и др.). Чтобы избавиться от них, применяют различные методы очистки и выделения органических веществ. Эти методы довольно разнообразны и зависят, в основном, от агрегатного состояния соединения. Методы очистки и выделения химических соединений разнообразны и зависят от их свойств и агрегатного состояния.

Для твердых веществ наиболее важным методом очистки является кристаллизация. Различают три вида кристаллизации:

- Из расплавов – зонная плавка;
- Из растворов – перекристаллизация;
- Из парообразного состояния – возгонка (сублимация).

Для разделения жидких или летучих веществ используют метод перегонки. Способы перегонки разделяются на две группы: простая перегонка и ректификация. По условиям проведения различают три вида перегонки: при атмосферном давлении, при уменьшенном давлении (перегонка в вакууме) и с водяным паром.

Процесс отделения твердых компонентов смеси, находящихся в осадке, от маточных растворов (жидких компонентов) посредством пористой перегородки – фильтра называют **фильтрованием**. В качестве фильтра обычно используют фильтровальную бумагу, а также различные ткани, пористое стекло, асбест, обычная и стеклянная вата и др. Фильтрование можно проводить различными способами.

Более подробная информация о методах разделения органических веществ приведена в приложении 3.

Указания по технике безопасности

При проведении работы необходимо выполнять требования работы в химической лаборатории, приведенные в приложении 1 к данной работе.

Оборудование и материалы

Стакан, колба, воронка, фильтр, песчаная баня, фарфоровая чашка, термометр, делительная воронка, стаканы, прибор для перегонки, колба, водяная баня, электрическая плитка, бензойная кислота (или предложенный преподавателем), нафталин (или реактив, предложенный преподавателем), анилин, четыреххлористый углерод, раствор анилина в четыреххлористом углероде.

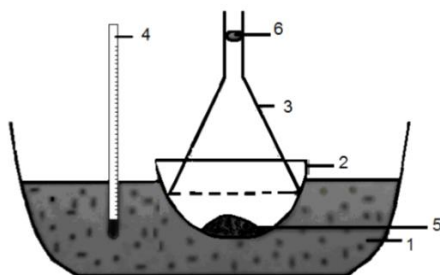
Задание к работе

1. Перекристаллизация бензойной кислоты из воды

В стакане вместимостью 50 мл растворяют при нагревании 0,1 г бензойной кислоты в 5 мл дистиллированной воды. Горячий раствор быстро отфильтровывают в колбочку через складчатый фильтр. Фильтрат охлаждают. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и высушивают.

2. Возгонка нафталина

Технический нафталин помещают в небольшую фарфоровую чашку, накрывают ее листом фильтровальной бумаги с мелкими проколами (20-30 отверстий) и плотно прижимают фильтровальную бумагу опрокинутой стеклянной воронкой, отверстие которой закрыто ватным тампоном (рисунок 1).



1 – песчаная баня; 2 – фарфоровая чашка; 3 – воронка; 4 – термометр; 5 – возгоняемое вещество; 6 – ватный тампон

Рисунок 1 – Прибор для возгонки

Чашку с веществом нагревают на песчаной бане, снабженной термометром, ртутный шарик которого должен находиться на уровне дна фарфоровой чашки. Нагревают чашку с веществом до температуры ниже $T_{пл}$ нафталина на 10-20 °С.

После того, как на стенках воронки появится налет вещества, прибор оставляют при данной температуре (отключить нагревательный прибор) на 1-1,5 часа.

За это время, возгоняющееся вещество будет проникать через отверстие в фильтровальной бумаге, и оседать на внутренних стенках воронки в виде крупных кристаллов.

Определяют температуры плавления бензойной кислоты и нафталина до и после их очистки. Взвешивают очищенные вещества и определяют выход чистого вещества в процентах.

3. Экстракция анилина

В делительную воронку вместимостью 100 мл наливают 30 мл смеси анилина и воды (1:2) и добавляют 10 мл четыреххлористого углерода CCl_4 .

Четыреххлористый углерод – один из немногих органических растворителей, имеющий большую плотность, чем вода ($\rho=1,59$ г/мл), поэтому он сразу опускается на дно воронки. Закрывают воронку стеклянной пробкой и несколько раз энергично встряхивают, чтобы слои перемешались. Затем для выравнивания давления воронку переворачивают краем вверх и приоткрыванием его выпускают образовавшиеся пары. Встряхивание с последующим приоткрыванием крана повторяют несколько раз. В результате анилин переходит в слой четыреххлористого углерода, т.е. экстрагируется им. После отстаивания и четкого расслоения разделяют образовавшиеся слои.

В каком слое находится анилин: верхнем или нижнем?

Полученный экстракт высушивают от воды путем добавления хлористого кальция. Для выделения анилина из экстракта используют перегонку.

4. Разделение смеси анилина и четыреххлористого углерода простой перегонкой

Опыт выполняется преподавателем!

Собирают прибор для перегонки (рисунок 3.2 приложения 3). В круглодонную колбу вместимостью 50 мл через воронку наливают раствор анилина в четыреххлористом углероде, полученный в опыте 3. Помещают в колбу несколько «кипелок» для равномерного кипения. Закрывают колбу пробкой с вставленным в нее термометром так, чтобы ртутный шарик термометра находился на 0,5 см ниже отводящей трубки. Пускают воду в обратный холодильник, под колбу подводят водяную баню и начинают нагревать так, чтобы перегонка проходила с постоянной скоростью.

Температура кипения CCl_4 $76,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. До температуры $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ перегоняется CCl_4 (фракция 1). Затем убирают водяную баню, помещают под колбу асбестовую сетку и продолжают нагрев. Во время быстрого повышения температуры собирают в другую колбу промежуточную фракцию 2, а затем в интервале $180\text{-}190\text{ }^{\circ}\text{C}$ перегоняют анилин (фракция 3). Температура кипения анилина $184\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Измеряют объемы фракций цилиндром.

Содержание отчета

Отчет по лабораторной работе выполняется в тетради и должен содержать:

- название работы;
- цель;
- реактивы и оборудование;
- описание проведения опытов и наблюдения по каждому из них;
- реакции, протекающие в ходе проведения эксперимента.

Контрольные вопросы

1. Перечислите методы очистки веществ и дайте им краткую характеристику.
2. Какие вещества можно очищать возгонкой? При какой температуре проводят возгонку?
3. На каком свойстве соединений основана перегонка?

Список рекомендуемой литературы

- 1 Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия. Санкт-Петербург: Иван Федоров, 2002.
- 2 Соколов В.И. Органическая химия. Электронный учебный курс. Невинномысск, 2006 (тема 1; тесты для самоконтроля к теме 1).
- 3 Лабораторные работы по органической химии. Изд. 4-е, под ред. О.Ф. Гинзбурга и А.А. Петрова. М.: Высш. школа, 1982.

Приложение 1
ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Основные положения, которыми должен руководствоваться студент, следующие:

1. Приступать к работе в лаборатории органической химии можно только при наличии работающей вентиляции.
2. Каждый работающий в лаборатории должен ознакомиться с правилами противопожарной безопасности.
3. Каждый студент должен работать на закрепленном за ним рабочем месте. Приступать к работе можно только в присутствии преподавателя или лаборанта. **Работать одному в лаборатории запрещается.**
4. Во время работы в лаборатории необходимо соблюдать тишину, чистоту и порядок на своем рабочем месте и в лаборатории.
5. Каждый приступающий к работе в лаборатории органической химии должен иметь в личном пользовании рабочий халат из хлопчатобумажной ткани и перчатки.
6. Каждый студент прежде, чем приступить к работе должен:
 - а) обсудить с преподавателем план работы и схему установки;
 - б) произвести необходимые расчеты согласно используемой методике;
 - в) заранее изучить свойства используемых и синтезируемых веществ (пожароопасность, взрывоопасность, воздействие на организм).
7. Категорически запрещается без разрешения преподавателя проводить какие-либо опыты, не относящиеся к практикуму, или изменять порядок проведения синтеза.
8. Прежде чем использовать какое либо вещество, следует внимательно прочитать надпись на этикетке бутылки, в которой содержалось данное вещество. **Запрещается** использовать для проведения синтезов вещества из склянок без этикеток или с неразборчивой надписью, а также, проводить синтез в грязной посуде.
9. **Категорически запрещается оставлять работающие установки без присмотра.**
10. Работу следует проводить аккуратно, следя за тем, чтобы вещества не попадали на кожу лица, рук (использовать перчатки) и другие части тела.
11. Работать с ядовитыми, раздражающими органы дыхания веществами необходимо в вытяжном шкафу. Сыпучие реактивы следует отбирать сухим шпателем или специальной ложечкой.
12. В лаборатории **запрещается** курить, принимать пищу, пить воду из химической посуды.
13. **Нельзя пробовать** на вкус, а также всасывать ртом через пипетку химические вещества и их растворы. Нюхать вещества можно лишь осторожно, не вдыхая полной грудью, не наклоняясь над сосудом, а направляя к себе пары или газ движением руки.
14. Для защиты глаз следует использовать защитные очки или маску.
16. При нагревании химических веществ в пробирках или колбах необходимо следить за тем, чтобы отверстия сосудов были направлены в сторону от себя и других работающих.
17. Необходимо соблюдать осторожность при работе со всякого рода электроприборами и электрооборудованием; при обнаружении неисправности следует прекратить работу, отключить прибор от сети и обратиться к преподавателю или лаборанту.
18. По окончании работы студенты обязаны: выключить электроприборы, вымыть использованную посуду, закрыть водопроводные краны, убрать свое рабочее место, сдать лаборанту используемую посуду и реактивы и получить разрешение преподавателя покинуть лабораторию.

Работа с химическими реактивами

Все органические вещества в той или иной степени ядовиты, а многие из них – **огнеопасны и взрывоопасны**. Химические реактивы по степени опасности и влияния на здоровье человека делят на четыре класса опасности.

- 1 – чрезвычайно опасные;
- 2 – высокоопасные;
- 3 – умеренно опасные;
- 4 – малоопасные.

Класс опасности вредных веществ устанавливают в зависимости от токсикометрических показателей – показатели ПДК [ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ].

Обязательным условием безопасной работы с химическими веществами является знание химических и физических свойств реактивов и растворителей, с которыми предстоит работать, знание особенностей их токсического действия, основных мер профилактики отравлений, симптомов отравлений и способов оказания первой помощи.

К реактивам каждой группы предъявляются различные требования по их хранению, что определяется Типовыми правилами техники безопасности при работе в химических лабораториях.

Все химические реактивы хранятся в специально предназначенных для этого местах (в металлических шкафах, песке и т.д.) в плотно закрытых склянках с этикетками. *Взрывчатые, самовоспламеняющиеся, особо токсичные вещества и их смеси хранить в больших объемах в лаборатории запрещено!*

На этикетках можно встретить следующие обозначения – специальные знаки-символы, указывающие на виды опасных и вредных факторов (рисунок 1) воздействия: взрывоопасные, горючие, токсичные (ядовитые), едкие (разъедающие кожу, ткани, мебель и т.д.), радиоактивные.



Рисунок 1.1 – Знаки-символы, указывающие на виды опасных и вредных факторов

Для растворов, приготовленных в лаборатории, является обязательным *правило* – *указывать на этикетках концентрации и даты приготовления раствора*. При работе реактивы необходимо предохранять от загрязнения, расходовать экономно, строго по инструкции. Вещества, окисляющиеся на свету, следует хранить в темной посуде.

Работая в лаборатории органической химии, необходимо строго соблюдать основные правила техники безопасности работы с химическими веществами.

Правила работы с кислотами и щелочами

1. При работе с минеральными кислотами (соляной, азотной, серной и др.), а также сильными органическими кислотами (трифторуксусной и др.) необходимо пользоваться защитными очками, резиновыми перчатками, фартуком.

2. При разбавлении или смешивании концентрированных кислот с другими веществами, которые сопровождаются выделением тепла, следует использовать только термостойкую химическую посуду из стекла или фарфора. **При смешивании двух жидкостей – жидкость с большей плотностью приливают к жидкости с меньшей плотностью** (например, серную кислоту приливают к воде).

3. Растворять гидроксиды натрия и калия следует (в защитных очках) медленным прибавлением их к воде небольшими порциями при постоянном перемешивании. Твердую щелочь **нельзя** брать руками, следует использовать для этого щипцы или шпатели.

4. Категорически **запрещается** кислоты и щелочи затягивать ртом в сифон или пипетку.

5. **Нельзя** выливать в раковину остатки кислот, щелочей. Их сливают в специальные склянки для неорганических сливов или проводят нейтрализацию по окончании работы.

Особенности работы с взрывоопасными, легковоспламеняющимися и токсичными веществами

Работа с бромом

1. Бром следует хранить только в темных толстостенных склянках с притертыми пробками в вытяжном шкафу.

2. Переносить склянку с бромом следует в банях или чашках с песком.

3. Все работы с бромом необходимо проводить в вытяжном шкафу с полуспущенными створками, обязательно в резиновых перчатках, защитных очках или маске.

4. Перед проведением работы с добавлением брома при помощи капельной воронки следует заранее проверить кран воронки на герметичность. В капельную воронку можно наливать не более 10 мл брома.

Работа с щелочными металлами.

При работе с металлическим натрием и калием необходимо соблюдать особую осторожность:

1. При работе с металлическим натрием необходимо следить, чтобы на рабочем столе не оказалось даже самых незначительных количеств воды. Реакции со щелочными металлами **нельзя** проводить на водяной или паровой бане.

2. Хранить щелочные металлы следует в толстостенной стеклянной или жестяной таре под слоем обезвоженного керосина.

3. Необходимое количество металлического натрия следует отрезать пинцетом, щипцами, скальпелем или ножом. С поверхности натрия срезают оксидную пленку, отжимают в фильтровальной бумаге от керосина и тотчас вводят в реакцию.

Все работы с натрием проводят в защитных очках.

4. **Нельзя** выбрасывать остатки натрия в раковину и мусорные ящики. Обрезки натрия помещают в отдельную банку с керосином или обрабатывают небольшими порциями спирта.

Работа с токсичными веществами

1. Особую осторожность следует соблюдать при работе с токсичными веществами, например, с диметилсульфатом, хлорангидридами низших кислот, с фенолами, галогенонитросоединениями, непредельными карбонильными соединениями, непредельными кислотами, алифатическими галогенокислотами, гидразинами и др. Работать с подобными соединениями следует только в перчатках и в хорошо действующем вытяжном шкафу, так как многие из этих веществ вызывают раздражение и ожоги кожи и слизистых оболочек.

2. При работе с цианидами калия и натрия необходимо пройти специальный инструктаж у руководителя.

Работы с огне- и взрывоопасными веществами

Особого внимания и осторожности требует работа с легковоспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ). В соответствии с международными рекомендациями к ЛВЖ относятся горючие жидкости с температурой вспышки, не превышающей 61 °С в закрытом тигле или 66 °С в открытом тигле.

Температурой вспышки называется минимальная температура, при которой в условиях испытаний над поверхностью горючего вещества образуются пары или газы, способные воспламениться в воздухе от постоянного источника зажигания (искры, открытого пламени, нагретого тела).

ЛВЖ делятся на три разряда:

I разряд – особо опасные ЛВЖ с температурой вспышки от -13 °С и ниже в открытом тигле; к ним относятся *диэтиловый эфир, тетрагидрофуран, ацетон; бензины, гексан, петролейный эфир, пропилхлорид, сероуглерод, тетрагидрофуран, фуран, циклогексан, циклогексен, этиламин, этилформиат и др.*

II разряд – постоянно опасные ЛВЖ с температурой вспышки от -13 °С до +23 °С в открытом тигле; к ним относятся *бензол, этилацетат, ацетонитрил, гептан, диоксан, дихлорэтан, диэтилхлорсилан, изопропилацетат, 2-пропанол, метанол, метилэтилкетон, пиперидин, пиридин, толуол, триэтиламин, циклогексиламин, этилбензол, этанол и др.*

III разряд – опасные при повышенной температуре воздуха ЛВЖ с температурой вспышки выше 37 °С и до 66 °С в открытом тигле *анизол, бромбензол, бутанол, гексилхлорид, декан, диметилсульфат, керосины, ксилол, метилакрилат, муравьиная кислота, пентанол, пропилбензол, пропанол, скипидар, стирол, уайт-спирит, уксусная кислота, уксусный ангидрид, хлорбензол, циклогексанон и др.*

Другим параметром, характеризующим пожарную опасность веществ, является *температура самовоспламенения* – минимальная температура, при которой возникает пламенное горение вещества без участия постороннего источника зажигания.

Из веществ, широко применяющихся в химической лаборатории, наиболее низкой температурой самовоспламенения обладает диэтиловый эфир, ($T_{св} = 164$ °С).

1. **Нельзя** работать с ЛВЖ вблизи огня и включенных электроприборов. Нагревать легковоспламеняющиеся жидкости следует в колбах, снабженных водяным холодильником, используя предварительно нагретые водяные бани. Требуемую температуру в бане поддерживают добавлением горячей воды.

3. **Нельзя** проводить *перегонку досуха*, так как многие вещества (диэтиловый эфир, диоксан) образуют взрывоопасные пероксиды.

Правила работы при пониженном давлении

К работам при пониженном давлении в лаборатории относятся: фильтрование и перегонка в вакууме; работы по осушению веществ в вакуум – эксикаторе.

1. При работе с любыми стеклянными приборами, находящимися под вакуумом, обязательно использовать защитные очки или маску. После окончания работ при пониженном давлении, очки следует снять только через 3-5 мин. после выравнивания давления.

2. Использовать автоклав в работе можно только в присутствии преподавателя.

Пожароопасность

Неаккуратная и небрежная работа, а также несоблюдение работающим необходимых мер предосторожности могут привести к возникновению пожаров, к взрывам и к несчастным случаям.

1. Каждый работающий в лаборатории должен знать о местонахождении основных средств противопожарной безопасности: пожарный кран, огнетушители, ящик с песком, асбестовое одеяло, аптечка с медикаментами, необходимыми для оказания первой помощи (растворы: перманганата калия, борной кислоты, гидрокарбоната натрия, иода; вата, бинт, мази от ожогов и др.)

2. Легковоспламеняющиеся вещества должны находиться на рабочем месте в минимальном количестве, необходимом для выполнения работы

3. Работу с легколетучими и легковоспламеняющимися веществами следует проводить в вытяжном шкафу, **нельзя** допускать контакта их паров с открытым пламенем, электропроводкой, электроприборами и другими возможными источниками возгорания.

4. **Нельзя** использовать для нагревания жидкостей стеклянную посуду с трещинами, в процессе нагревания трещина может увеличиться. Это может привести к попаданию растворителя на нагревательную поверхность и тем самым спровоцировать пожар.

5. Если произошло возгорание на рабочем месте, следует отключить вентиляцию и подачу электроэнергии общим рубильником, сообщить преподавателю или учебному

мастеру о случившемся. Небольшой очаг возгорания следует засыпать песком или накрыть асбестовым одеялом, в случае возгорания на большей площади использовать огнетушитель.

6. **Нельзя** заливать водой загоревшие эфир, бензол, бензин, воспламенившиеся смеси, содержащие металлический натрий – во всех этих случаях тушить пламя следует песком.

7. При возгорании одежды на человеке следует набросить на него войлочное одеяло или любую плотную ткань, чтобы сбить пламя. Не позволяйте пострадавшему бежать, что усилит горение.

Первая помощь при ожогах, отравлениях и других несчастных случаях

1. *При легких термических ожогах* кожу I степени (покраснение) следует промыть этиловым спиртом, а затем смазать глицерином или вазелином или наложить мазь от ожога. При более сильных ожогах до оказания медицинской помощи следует обнажить обожженный участок и закрыть его асептической повязкой. Нельзя промывать водой или обрабатывать этиловым спиртом, срочно доставить в больницу.

2. *При ожогах бромом* необходимо тщательно промыть пораженное место этиловым спиртом, а затем обработать 10%-ным раствором тиосульфата натрия. После вдыхания большого количества брома следует подышать над разбавленным раствором аммиака и выйти на свежий воздух.

3. *При ожогах жидким фенолом* необходимо растереть побелевший участок кожи глицерином до тех пор, пока не восстановится нормальный цвет кожи, затем промыть пораженный участок водой и наложить компресс из глицерина.

4. *При ожогах концентрированными кислотами* следует немедленно промыть рану большим количеством воды, а затем обработать 3%-ным раствором соды или нашатырного спирта.

5. *При ожогах концентрированными щелочами* кожу следует промыть водой, а затем обработать 1%-ным раствором борной кислоты.

6. *При случайном попадании реактивов внутрь* рекомендуется выпить большое количество воды. Наряду с этим необходимо: а) при отравлении кислотами выпить стакан 2%-ного раствора соды; б) при отравлении щелочами – стакан 2%-ной уксусной или лимонной кислоты. При отравлении необходимо вывести пострадавшего на свежий воздух, сделать искусственное дыхание и вызвать врача.

7. *При порезах* в первую очередь, удалить осколки из раны, края раны продезинфицировать 3%-ным раствором иода, а затем наложить стерильную повязку. При сильном кровотечении наложить жгут, и вызвать врача.

8. *При попадании щелочи на роговицу глаз* (очень опасно) необходимо немедленно промыть глаза большим количеством воды, затем 1%-ным раствором аскорбиновой кислоты. Немедленно обратиться к врачу.

9. *При электротравмах*, после обесточивания рабочего места и освобождения пострадавшего от действия тока, обеспечить полный покой и приток свежего воздуха. Пострадавший не должен делать лишних движений. Если нарушены дыхание и сердечная деятельность, то необходимо немедленно прибегнуть к искусственному дыханию и непрямому массажу сердца и не прекращать эти операции до полного восстановления функций или до прибытия медицинских работников.

10. При работе со стеклом и химической посудой необходимо соблюдать правила предосторожности во избежание ранения осколками стекла.

11. При всех случаях ранений, ожогов и отравлений, после оказания первой помощи пострадавшему, немедленно направить его в травматологический пункт или к врачу.

ПЕРЕЧЕНЬ И КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ ПОСУДЫ

В химических лабораториях обычно используют стеклянную посуду. Она изготавливается, как правило, из специального стекла, которое устойчиво к кислотам, щелочам и большинству химических реагентов, и обладает сравнительно небольшим коэффициентом линейного расширения (что очень важно при переменных температурах химического эксперимента). Посуда из стекла очень удобна – она прозрачна, хорошо моется и сушится и легко поддается термической обработке. Основным ее недостатком является хрупкость.

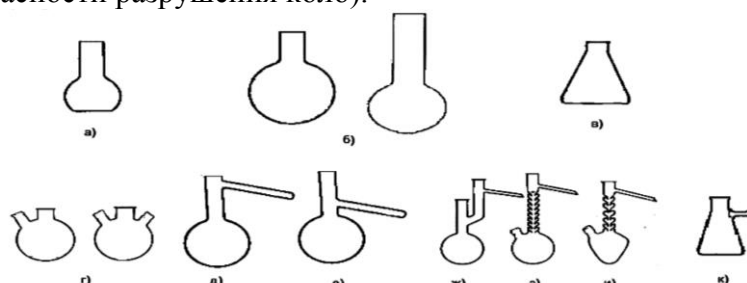
Стаканы обычно изготавливаются из термического стекла и бывают различной вместимости (от 50 до 1000 мл). Они служат для вспомогательных работ с органическими жидкостями и водными растворами.

Пробирки бывают различной величины и диаметра. Обычные лабораторные пробирки изготавливают из легкоплавкого стекла, но для особых работ, например, при высоких температурах, применяют пробирки из тугоплавкого стекла или кварца.

При перемешивании реактивов пробирку держат за верхнюю часть большим, указательным и средним пальцами левой руки, а указательным пальцем правой руки ударяют косым скользящим движением по ее нижней части несколько раз. Нельзя встряхивать пробирку, закрывая ее пальцем, так как при этом загрязняются перемешиваемые вещества, а при проведении опытов с едкими веществами может быть травмирована кожа руки. Если пробирку необходимо нагреть, то ее закрепляют в держателе или в лапке штатива.

Колбы бывают плоскодонные, конические, круглодонные и грушевидные (рисунок 2.1).

Плоскодонные и конические колбы обычно используют в качестве приемников при перегонке жидкости, для приготовления растворов и кристаллизации. Их нельзя применять при нагревании веществ до высоких температур и использовать при работе при пониженном давлении (из-за опасности разрушения колб).



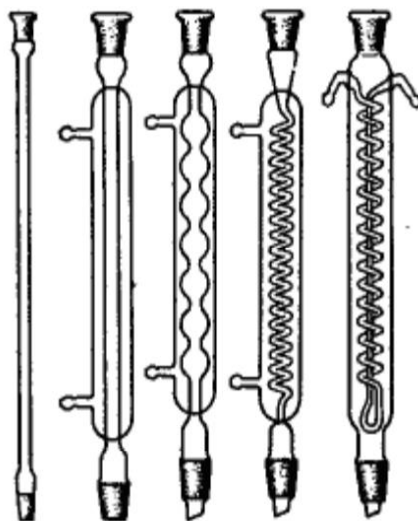
- а – плоскодонная; б – круглодонные; в – коническая; г – двух- и трехгорлые;
 д – Вюрца для жидкостей с низкой температурой кипения; е – Вюрца для жидкостей с высокой температурой кипения; ж – Кляйзена; з – Фаворского (с дефлегматором);
 и – грушевидная с дефлегматором; к – Бунзена.

Рисунок 2.1 – Колбы

Круглодонные колбы используют для перегонки веществ, в том числе и под вакуумом. Длина и диаметр горла круглодонных колб могут варьировать. Эти колбы бывают двух-, трехгорлыми и т.д. Круглодонные колбы с отводной трубкой называют колбами Вюрца. Они предназначены для перегонки веществ при атмосферном давлении. В отличие от колбы Вюрца колба Кляйзена имеет на горле две шейки, от одной из которых отходит отводная трубка. Колбы Кляйзена применяют для перегонки жидкостей при пониженном давлении. Колба Бунзена вместе с воронкой Бюхнера используется для фильтрования под вакуумом.

Холодильники служат для охлаждения и конденсации паров, образующихся при кипении органических жидкостей. Чтобы избежать потерь низкокипящих компонентов, колбы снабжают

обратными холодильниками, где пары охлаждаются и конденсат возвращается в реакционную смесь. При перегонке вещество конденсируется в холодильнике и отводится в приемную колбу. Такие холодильники называются нисходящими (они крепятся под углом к столу в сторону приемника). Простейшим является воздушный холодильник (рисунок 2.2), который представляет собой длинную стеклянную трубку. Он годится только для работы с высококипящими жидкостями, поскольку эффективность воздуха как охлаждающего средства невелика. Воздушный холодильник можно использовать и как нисходящий, но при не слишком большой скорости перегонки, для жидкостей с температурой кипения больше 150°С.



а б в г д

а – воздушный; б – Либиха; в – шариковый; г – змеевиковый; д – Димрота.

Рисунок 2.2 – Холодильники

В холодильнике Либиха (рисунок 2.2) для охлаждения и конденсации пара используется проточная вода. Его применяют в качестве нисходящего для перегонки жидкостей с температурой кипения меньше 160°С. В качестве обратного холодильника он мало эффективен, так как имеет небольшую охлаждающую поверхность.

Шариковый холодильник (рисунок 2.2) используют только как обратный, поскольку его охлаждающая поверхность значительно больше, чем у холодильника Либиха.

Змеевиковый холодильник (рисунок 2.2) никогда не следует использовать как обратный, потому что конденсат, который недостаточно хорошо стекает по изгибам змеевика, может быть выброшен из холодильника и послужить причиной несчастного случая. Змеевиковый холодильник, установленный вертикально, является наиболее эффективным нисходящим холодильником, особенно для низкокипящих веществ. Если нельзя устанавливать наклонно, так как конденсат может скапливаться внутри холодильника и не доходить до приемника.

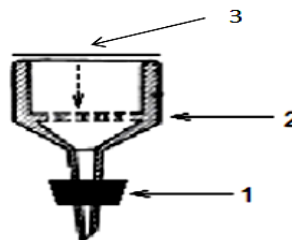
Холодильник Димрота – очень эффективный обратный холодильник, но иногда он может быть использован как нисходящий, хотя в этом случае будут наблюдаться большие потери дистиллята на змеевике.

При работе с холодильниками, в которых охлаждающим средством является вода, необходимо помнить, что к водопроводному крану всегда присоединяется нижний отросток «рубашки» холодильника, а верхний отводят в раковину. При этом холодильник должен быть полностью заполнен водой, и ее циркуляция через «рубашку» не должна прекращаться, так как отключение холодильника может привести к пожару или взрыву.

Воронки. Воронки для фильтрования выпускают различных размеров – диаметром от 35 до 300 мм. Обычные воронки имеют ровную внутреннюю поверхность, но для

ускоренного фильтрования иногда применяют воронки с ребристой внутренней поверхностью. Кроме того, некоторые воронки имеют удлиненный конец, внутренний диаметр которого в верхней части меньше, чем в нижней (рисунок 2.3). Такая конструкция также ускоряет фильтрование.

Воронки Бюхнера отличаются от обычных воронок тем, что они сделаны из фарфора и имеют перегородку с отверстиями, на которую помещают фильтр (рисунок 2.4). Воронку вставляют в колбу Бунзена, из которой затем откачивают воздух.

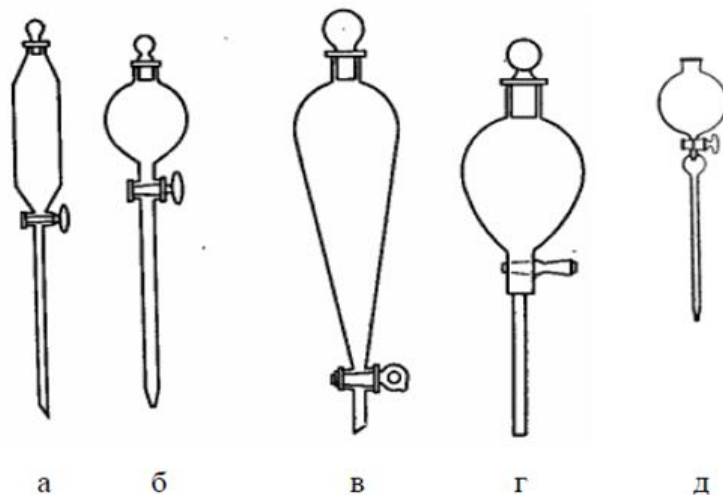


- 1 – резиновая пробка под колбу Бунзена;
- 2 – перегородка с отверстиями;
- 3 – бумажный фильтр

Рисунок 2.3 – Воронка коническая

Рисунок 2.4 – Воронка Бюхнера

Делительные воронки применяют для разделения несмешивающихся жидкостей и экстракции. Они бывают цилиндрической, шаровидной или грушевидной формы, с пробкой в верхней части и с притертым стеклянным краном в верхней части отводной трубки (рисунок 2.5).

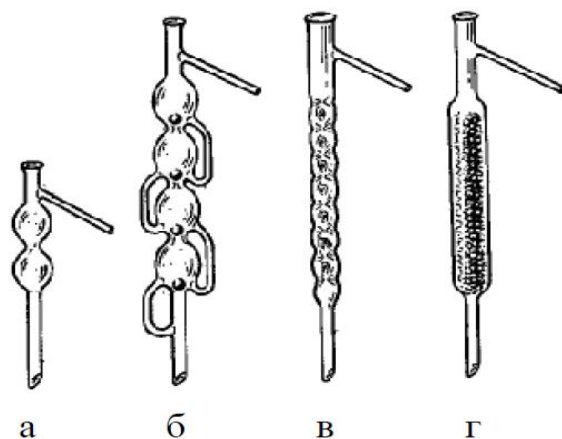


- а – цилиндрическая; б – шарообразная; в, г – грушевидные,
- д – капельная воронка

Рисунок 2.5 – Делительные воронки

Капельные воронки (рисунок 2.5) предназначены для медленного прибавления жидкости в реакционную смесь во время проведения синтеза вещества. Они похожи на делительные, но у них более тонкие стенки и более длинные отводные трубки. Капельные воронки составляют часть прибора и крепятся к горлу колбы на шлифе или при помощи резиновой пробки. Перед работой с капельной или делительной воронкой шлиф стеклянного крана нужно смазать вазелином или специальной смазкой.

Дефлегматоры применяют для более тщательной фракционной перегонки веществ. В верхнее отверстие дефлегматора вставляют термометр, а отводную трубку соединяют с нисходящим холодильником (рисунок 2.6).



а, б – шариковые; в – елочный; г – с насадкой
Рисунок 2.6 – Дефлегматоры

Хлоркальциевые трубки применяют для защиты реакционной смеси от попадания в нее нежелательных примесей из воздуха (паров воды, оксида углерода IV), а так же от попадания в окружающую среду вредных веществ, образующихся в ходе химической реакции.

Мерная посуда служит для измерения объема жидкости. Мерные цилиндры и мензурки (рисунок 2.7) служат для измерения больших объемов – от 5 до 2000 мл.

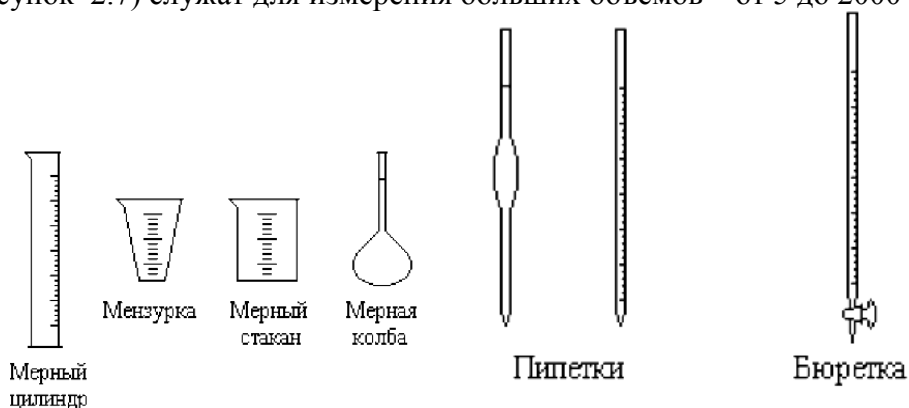


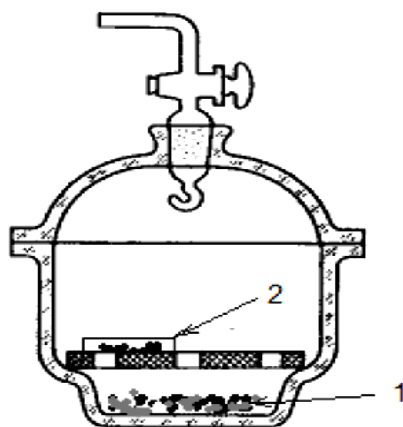
Рисунок 2.7 – Мерная посуда

Бюретки – приборы для измерения точных объемов жидкости, применяемые преимущественно при титровании. Пипетками отмеряют наиболее точные объемы – от 0.005 мл (для микропипеток) до 10-25 мл (для градуированных пипеток и пипеток Мора). Мерные колбы предназначены для приготовления растворов точных концентраций. Они имеют длинную шейку, на которой нанесена метка, шлиф и притертую пробку. При приготовлении раствора уровень жидкости доводят до метки.

Кристаллизаторы – это низкортные сосуды, предназначенные для охлаждения веществ при их получении или кристаллизации. Иногда в кристаллизаторах можно проводить выпаривание, но следует помнить, что нагревать их можно только на водяной бане.

Эксикаторы – это емкости из толстостенного стекла, состоящие из массивного корпуса и притертой к нему стеклянной крышки. Они предназначены для упаривания растворов и высушивания твердых веществ. Различают простые и вакуум - эксикаторы.

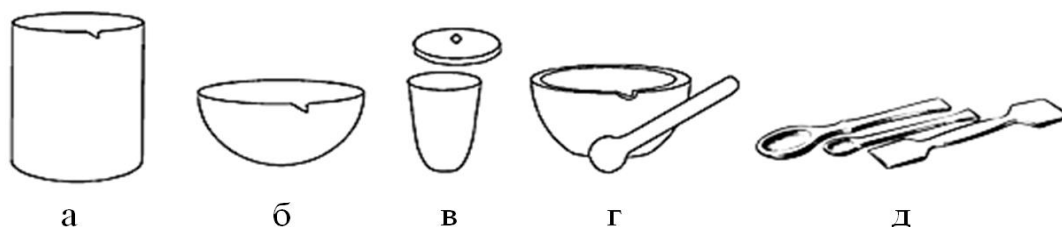
Из вакуум – эксикаторов (рисунок 2.8) через трубку с краном при помощи водоструйного насоса откачивают воздух. Вещество помещают в эксикатор в чашке Петри. В качестве осушителя применяют прокаленный хлорид кальция, оксид фосфора (V), силикагель, натронную известь, гидроксид натрия, сульфат магния или натрия.



1 – осушающее вещество; 2 – высушиваемое вещество

Рисунок 2.8 – Вакуум-эксикатор

Фарфоровая посуда позволяет вести прямой обогрев веществ до температуры 1200 °С. Недостатком этой посуды является ее большая масса и непрозрачность (рисунок 2.9).



а – стакан; б – чашка для выпаривания; в – тигель; г – ступка с пестиком,
д – ложечки и шпатели

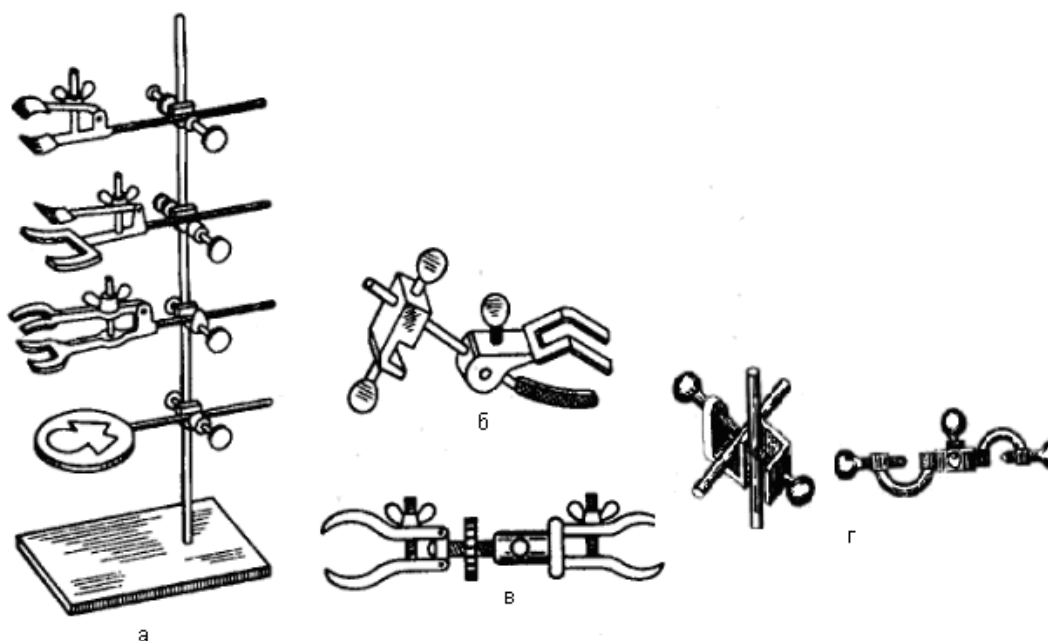
Рисунок 2.9 – Фарфоровая посуда

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

Нагревательные бани. Прямое нагревание на пламени газовой горелки или на электрической плитке может приводить к местным перегревам. Этого можно избежать при использовании нагревательных бань. В качестве теплопроводящей среды в банях используют воду, воздух, песок и масло.

Простейшую воздушную баню можно получить, если между пламенем и нагреваемой колбой поместить асбестовую сетку. Песчаные бани обладают очень большой тепловой инерцией, что затрудняет регуляцию температуры. Наиболее удобные масляные и водяные бани, так как они обеспечивают равномерное нагревание колбы и благодаря незначительной тепловой инерции позволяют точно регулировать температуру реакционной смеси. Выбор бани определяется свойствами нагреваемого вещества или смеси, а так же температурой, необходимой для их нагревания. Водяные бани применяют при нагревании веществ до 100 °С, масляные – до 150 °С, электрические воздушные – до 250 °С, песчаные – выше 400 °С. Необходимо помнить. Что водяные бани нельзя использовать при работе с металлическими натрием и калием.

В лаборатории широко применяется разнообразное металлическое оборудование. Лабораторные приборы с помощью лапок и зажимов монтируют на штативах или на стационарных стендах (рисунок 2.10).



а, б, в, г – разные виды захватов – держателей-лапок и муфт

Рисунок 2.10 – Универсальный штатив

Штатив представляет собой стальной стержень, укрепленный на стальной подставке. Штативы служат для закрепления на них всякого рода приборов с помощью держателей (лапок), колец, муфт различной величины. *Лапки* бывают различных форм и размеров; они служат для закрепления бюреток, холодильников, делительных воронок, колб различного диаметра и другого оборудования на штативы. *Кольца* служат для помещения на нужной высоте колб, стаканов и других приборов.

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ И ВЫДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**Очистка твердых веществ**

Для твердых веществ наиболее важным методом очистки является кристаллизация.

Различают три вида кристаллизации:

- Из расплавов – зонная плавка;
- Из растворов – перекристаллизация;
- Из парообразного состояния – возгонка (сублимация).

Метод перекристаллизации основан на различной растворимости вещества и сопутствующих ему примесей в данном растворителе при определенной температуре. Загрязненное вещество растворяют при нагревании в подходящем растворителе, а затем горячий раствор отфильтровывают от не растворившихся примесей и дают охладиться. Выпавший осадок отфильтровывают и сушат.

Возгонка (сублимация) – это переход вещества, нагретого ниже его температуры плавления, из кристаллического состояния в парообразное, минуя жидкое состояние. При охлаждении пары вновь переходят в твердое состояние. Таким образом, возгонка состоит из двух стадий, одна из которых – испарение твердого вещества, а вторая – конденсация образовавшихся паров в твердое вещество). Наиболее распространённые лабораторные приборы для возгонки изображены на рисунке 3.1.

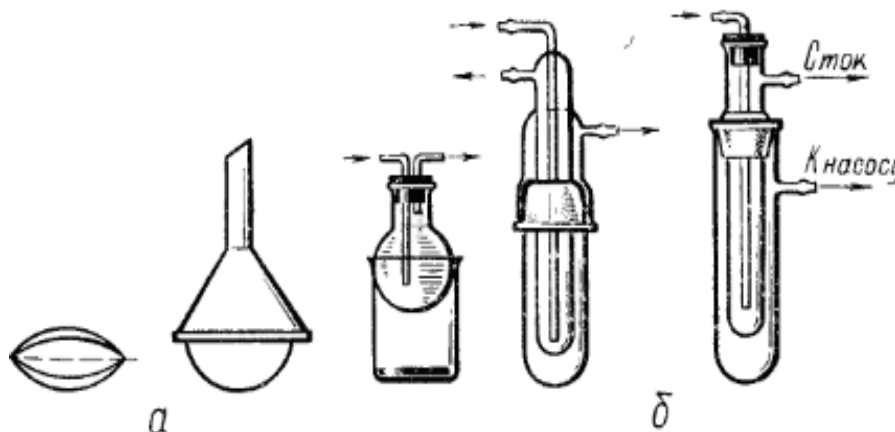


Рисунок 3.1 – Приборы для возгонки: а) при обычном давлении; б) в вакууме

Для очистки органических соединений возгонка удобна в том случае, когда возгоняется лишь основной продукт, а примеси не испаряются.

Также для очистки твердых веществ можно использовать экстракцию, но чаще всего экстрагированию подвергают водные растворы. Экстракция, или извлечение, основана на различной растворимости веществ в двух несмешивающихся жидкостях. Другими словами, экстракцией называется перевод вещества из одной фазы, в которой оно растворено, в другую жидкую фазу.

Экстрагирование растворов проводят с помощью делительной воронки (рисунок 2.5), в которую помещают две несмешивающихся жидкости, одна из которой содержит извлекаемое или разделяемые вещества (экстрагируемое вещество). Из-за различной растворимости разделяемых веществ, одно вещество переходит в новую фазу (экстрагент), а другое (примеси) – нет.

Для извлечения нужного продукта из смеси двух веществ иногда достаточно обработать тщательно измельченную смесь растворителем при комнатной температуре или при нагревании с обратным холодильником. Оставшийся осадок отфильтровывают и из полученного раствора извлекают искомое вещество.

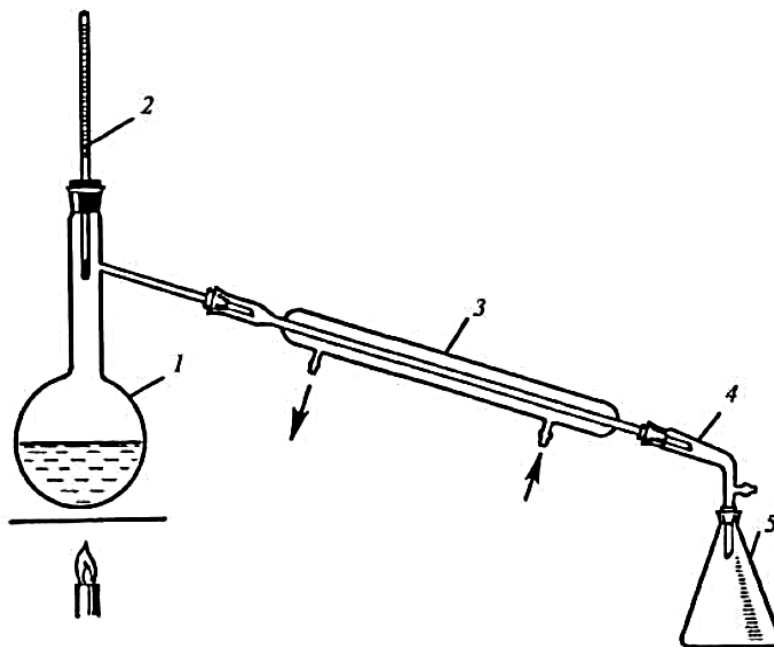
Очистка жидких веществ

Для разделения жидких или летучих веществ используют метод перегонки.

Перегонка – это процесс разделения смеси жидкостей на компоненты, основанный на разнице температур их кипения. Этот метод заключается в нагревании жидкости до кипения с последующей конденсацией паров в холодильнике. При разгонке смеси жидкостей парообразная фаза, образующаяся над жидкостью, содержит большее количество низкокипящих компонентов, чем жидкая фаза, поэтому при конденсации пара в приемнике получают жидкость, обогащенную низкокипящей фракцией. Смеси, при перегонке которых состав пара не отличается от состава жидкости (эти вещества кипят при одной температуре), называются нераздельнокипящими или азеотропными.

Способы перегонки разделяются на две группы: простая перегонка и ректификация. По условиям проведения различают три вида перегонки: при атмосферном давлении, при уменьшенном давлении (перегонка в вакууме) и с водяным паром.

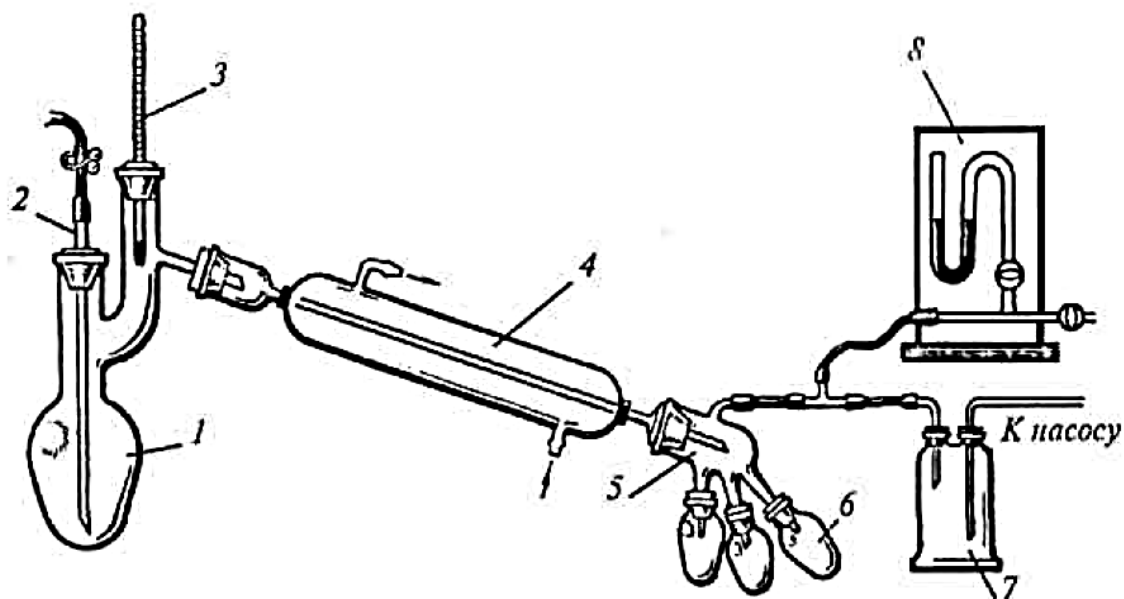
При простой перегонке (рисунок 3.2) пары кипящей жидкости непосредственно из перегонной колбы поступают в холодильник. Таким образом, разделение смеси жидкостей может происходить лишь на стадии испарения. Простая перегонка применяется в том случае, когда температуры кипения веществ, входящие в состав перегоняемой смеси, значительно отличается друг от друга (не менее 80°C).



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

Рисунок 3.2 – Прибор для простой перегонки

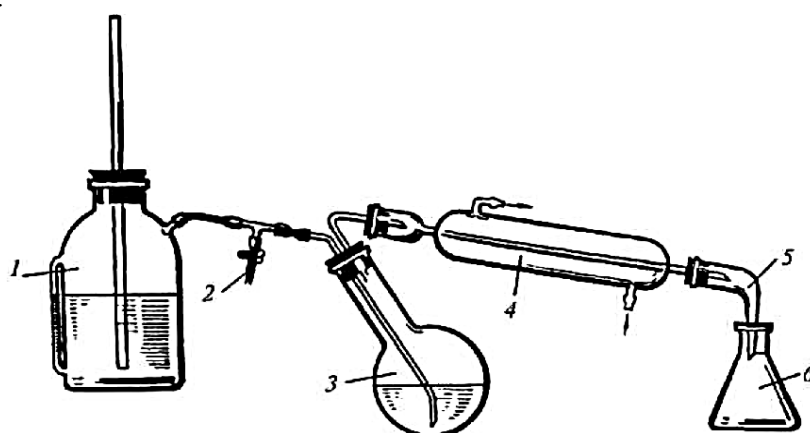
Перегонку в вакууме (рисунок 3.3) проводят в том случае, если вещество разлагается до достижения температуры кипения, или имеет очень высокую температуру кипения.



1 – колба Кляйзена или круглодонная колба с насадкой Кляйзена; 2 – капилляр, соединенный с резиновым шлангом с зажимом; 3 – термометр; 4 – холодильник;
5 – аллонж; 6 – приемная колба; 7 – предохранительная склянка; 8 – манометр
Рисунок 3.3 – Прибор для перегонки при пониженном давлении

Перегонку с водяным паром используют при очистке веществ, загрязненных большим количеством смолистых примесей, а также для соединений, которые кипят при высокой температуре и поэтому не исключена возможность их разложения. Эти вещества должны быть мало растворимы в воде и должны обладать значительной упругостью пара при температуре кипения воды. Таким методом можно перегнать высококипящий компонент, как жидкий, так и твердый, при атмосферном давлении и температуре около 100 °С. Перегонкой с водяным паром разделяют смеси веществ, из которых только одно способно отгоняться с паром. Прибор для перегонки с водяным паром изображен на рисунке 3.4.

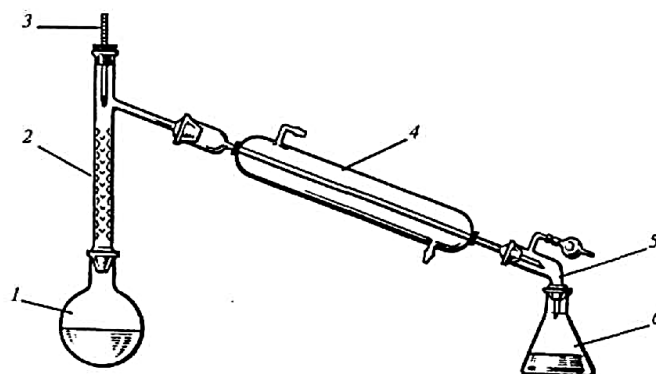
Сущность перегонки с водяным паром заключается в том, что высококипящие, не смешивающиеся или мало смешивающиеся, т.е. малорастворимые в воде вещества улетучиваются при пропускании в них водяного пара; затем они вместе с паром конденсируются.



1 – парогенератор; 2 – тройник с зажимом; 3 – перегонная колба;
4 – холодильник; 5 – аллонж; 6 – приемная колба

Рисунок 3.4 – Прибор для перегонки с водяным паром

Фракционной (дробной) перегонкой разделяют смеси жидкостей, которые отличаются температурой кипения на 50-80 °С и не образуют азеотропные смеси. Перегонку осуществляют в приборе (рисунок 3.5.), в состав которого входит дефлегматор.



1 – перегонная колба; 2 – дефлегматор; 3 – термометр;
4 – холодильник; 5 – аллонж; 6 – приемная колба
Рисунок 3.5 – Прибор для фракционной перегонки

В дефлегматоре часть паров конденсируется вследствие охлаждения воздухом.

Конденсирующиеся пары, обогащенные высококипящими компонентами смеси, стекают в перегонную колбу. Пары, проходящие через дефлегматор, обогащены летучими фракциями смеси, которые конденсируются в холодильнике и стекают в приемную колбу.

Техника перегонки при атмосферном давлении. Для такой перегонки собирают прибор как показано на рисунке 3.2.

Перегонную колбу 1 с помощью воронки заполняют не более чем на две трети перегоняемой жидкостью. Перед заполнением прибора измеряют объем или вес жидкости.

Перегонный прибор собирают из сухих чистых деталей и закрепляют на штативах. Включают воду для охлаждения. В качестве нагревателя используют баню (водяная, масляная) или колбонагреватель.

Контролируя температуру бани с помощью закрепленного на штативе термометра 2, устанавливают такой нагрев, который обеспечивает равномерное, медленное кипение содержимого колбы. В приемник должно падать не более двух капель чистого и прозрачного дистиллята в секунду. Только при таких условиях термометр в колбе показывает температуру, соответствующую точке равновесия между паром и жидкостью; при слишком быстрой перегонке пары легко перегреваются. Температуру перегонки записывают в журнал.

Перегонку нельзя продолжать досуха! По окончании перегонки определяют объем или вес дистиллята, а также остатка в перегонной колбе.

Ректификация – это способ разделения или очистки жидкостей с достаточно близкими температурами кипения путем перегонки с применением специальных колонок.

Выделение твердой фазы

Фильтрование – процесс отделения твердых компонентов смеси, находящихся в осадке, от маточных растворов (жидких компонентов) посредством пористой перегородки – фильтра. В качестве фильтра обычно используют фильтровальную бумагу, которая может быть различной пористости.

Фильтрами могут служить также различные ткани, пористое стекло, асбест, обычная и стеклянная вата и др. При этом необходимо помнить, что фильтрующие материалы не должны взаимодействовать ни с растворителем, ни с отделяемым осадком.

Фильтрование можно проводить различными способами. Это определяется как характером растворителя, так и свойствами отделяемого вещества при фильтровании. Обычно пользуются двумя способами фильтрования: при нормальном и пониженном давлении.

Фильтрование при нормальном давлении – наиболее простой и часто применяемый в лабораторной практике способ, не требующий сложных приспособлений. Для этого

необходимы стеклянная воронка и фильтр. Бумажные фильтры могут быть двух видов: простые и складчатые. Последние применяются чаще, так как имеют большую фильтрующую поверхность, и это намного ускоряет процесс фильтрования.

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

Складчатый фильтр имеет более сложную форму. Для его изготовления вначале поступают так же, как и для получения простого фильтра. Затем четвертушки бумаги разгибают и на фильтре, сложенном вдвое, делают сгибы «гармошкой», как показано на рисунке 3.6.

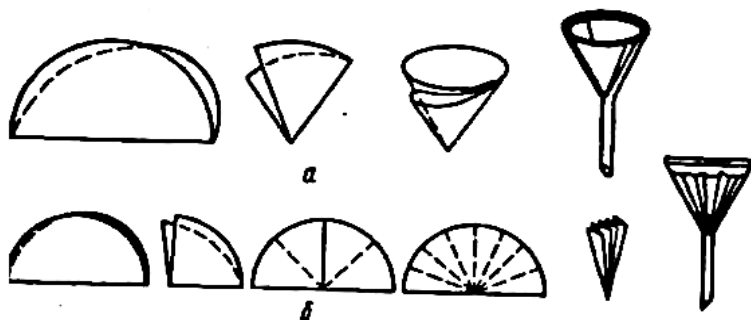


Рисунок 3.6 – Последовательность действий при изготовлении простого фильтра (а) и складчатого (б)

Фильтр (простой или складчатый) вставляют в воронку, укрепленную в кольце, которое присоединено к штативу зажимом. Под воронку ставят стакан, и прибор для фильтрования холодных растворов готов (рисунок 3.7).

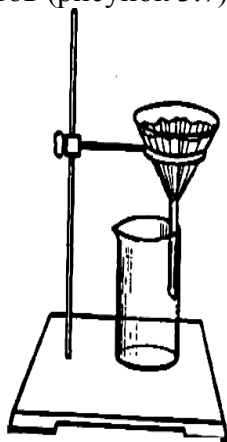
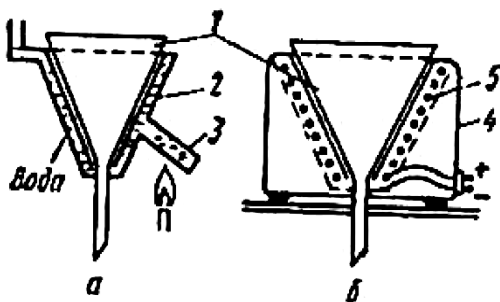


Рисунок 3.7 – Установка для фильтрования через стеклянную воронку

Для фильтрования горячих растворов применяют специальную воронку, обогреваемую электрической спиралью или горячей водой (рисунок 3.8).



1 – воронка для фильтрования; 2 – специальная воронка с двойными стенками («рубашкой»), между которыми находится вода; 3 – «отросток» для обогрева воды;

4 – специальная электрическая воронка для горячего фильтрования (электрическая печь); 5 – электрическая спираль

Рисунок 3.8 – Приспособления для обогрева фильтровальной воронки горячей водой (а) и электрической спиралью (б)

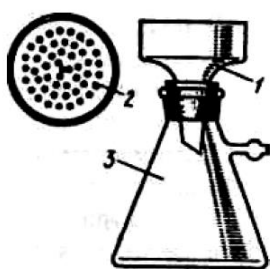
При фильтровании веществ, имеющих низкую температуру плавления, используют воронки с охлаждением. Фильтрование при пониженном давлении (отсасывание) применяют для ускорения процесса фильтрования. Основным прибором служат фарфоровая воронка Бюхнера и толстостенная колба Бунзена, соединенная через предохранительную склянку с водоструйным насосом (или лабораторным насосом Комовского) (рисунок 3.9). Для предотвращения последствий возможного разрыва колбы Бунзена в ходе фильтрования ее необходимо обернуть полотенцем. Чтобы фильтруемая жидкость не попала между воронкой и фильтром, на дырчатое дно воронки Бюхнера кладут бумажный фильтр, смоченный дистиллированной водой.

Диаметр фильтра должен быть немного меньше внутреннего диаметра воронки, но таким, чтобы фильтр полностью закрывал все отверстия.

Водоструйный насос при нормальном напоре воды может создавать вакуум в 1-2 кПа (8-15 мм рт. ст.). Чтобы в колбу Бунзена случайно не попала вода от водоструйного насоса, между ним и колбой устанавливают предохранительную склянку (некоторые конструкции водоструйных насосов позволяют обходиться без предохранительных склянок). Фильтруемую жидкость необходимо доливать равномерно, чтобы осадок все время находился под слоем жидкости. Нужно стараться, чтобы осадок не попал между фильтром и дном воронки Бюхнера, иначе некоторая часть осадка может попасть в колбу Бунзена.

После окончания фильтрации осадок на фильтре отжимают стеклянной пробкой. Если растворитель или осадок легко окисляются воздухом, или гигроскопичны, или взаимодействуют с CO_2 воздуха, то процесс фильтрования следует проводить в атмосфере инертного газа.

Для отфильтровывания очень малых количеств кристаллов (порядка 0,1 г и менее) пользуются обычной маленькой стеклянной воронкой, в которую вставляют маленькую стеклянную палочку с расплюснутым концом – «пуговку» (рисунок 3.10).



1 – Воронка Бюхнера, 2 – дырчатое дно воронки (вид сверху), 3 – колба Бунзена

Рисунок 3.9 – Прибор для фильтрования

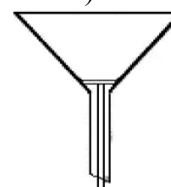


Рисунок 3.10 – Воронка с пуговкой для отсасывания малых количеств

Для приготовления такой пуговки конец тонкой стеклянной палочки нагревают до размягчения и затем прижимают ко дну ступки. Стеклянная палочка должна быть настолько тонкой и длинной, чтобы она свободно входила в трубку воронки, и конец ее выдавался немного снизу. На пуговку кладут кружок фильтровальной бумаги немного большего размера так, чтобы он плотно прилегал к стенкам воронки, для чего его можно смочить водой.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

Тема: ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цели лабораторной работы:

- научить студента устанавливать основные физико-химические константы, пользоваться справочной литературой;
- отчетливо представлять себе физические и химические свойства исходных и конечных продуктов;
- в ходе работы студент должен ознакомиться с методами качественного анализа основных классов органических соединений.

Приобретаемые компетенции образовательной программы при изучении материала раздела – ОПК-1, ОПК-3, ПК-23.

После освоения материала бакалавр будет способен и готов использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности (ОПК-1); сможет использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире (ОПК-3); способен использовать знание свойств химических элементов, соединений и материалов на их основе для решения задач профессиональной деятельности (ПК-23).

Теоретическая часть

Критериями чистоты вещества могут служить различные физические свойства, которые являются постоянными для индивидуальных веществ и меняются в присутствии примесей. К ним относятся температура плавления твердого вещества, температура кипения жидкости, плотность, показатель преломления. Наиболее просто установить тождество неизвестного соединения с известным (идентификация), а также доказать его чистоту, определив его физические константы и сравнив их с имеющимися литературными данными.

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

Если вещество химически чистое, то его температура плавления колеблется в интервале 0,5-1,0 °С. Четкая температура плавления вещества является признаком его чистоты. Приборы для определения температуры плавления и описание их работы приведено в приложении 4.

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

$$\rho = m / V,$$

где ρ – плотность вещества,

m – масса,

V – объем.

Плотность вещества обычно уменьшается с ростом температуры (из-за теплового расширения тел) и увеличивается с повышением давления. Единицей плотности в международной системе единиц (СИ) служит кг/м³. На практике часто применяют г/см³, г/л. В ряде случаев предпочитают пользоваться относительной плотностью d , представляющей собой отношение плотности данного вещества к плотности другого при определенных условиях.

Относительная плотность выражается отвлеченным числом. Обычно ее определяют по отношению к плотности дистиллированной воды при 4 °С.

Относительную плотность жидкостей можно определять при помощи ареометров, пикнометров и специальных весов (Приложение 5).

Показатель преломления n – представляет собой отношение синуса угла падения света на поверхность раздела двух сред к синусу угла отражения света: $n = \sin \alpha / \sin \beta$.

Эта величина используется для идентификации жидких веществ и характеристики их чистоты. Показатель преломления зависит от температуры и резко меняется с изменением длины волны света, поэтому измерения проводят при постоянной температуре и монохроматическом свете. Обычно опыт ведет при 20 °С и при длине волны, соответствующей длине волны желтой линии натрия D ($\lambda = 589,3$ нм). Так, символ n_D^{20} означает, что показатель преломления был определен для линии D при 20 °С. Для большинства жидких органических веществ показатель преломления находится в пределах от 1,3 до 1,8. Определение показателя преломления производится с помощью рефрактометра, подробная методика работы приведена в приложении 6.

Указания по технике безопасности

При проведении работы необходимо выполнять требования работы в химической лаборатории, приведенные в приложении 1 к лабораторной работе № 1.

Оборудование и материалы

Прибор для определения температуры плавления вещества, капилляры, рефрактометр, реактивы по указанию преподавателя.

Задания к работе

1. Определение температуры плавления

По указанию преподавателя определяют температуру плавления вещества. Для этого в капилляр помещают вещество, температуру которого нужно определить. Затем аккуратно закрепляют капилляр с веществом на шарик термометра с помощью резинки. Помещают термометр в собранный заранее прибор (рисунок 4.1 – 4.3) для определения температуры плавления. Колбу закрепляют в лапке штатива на расстоянии 2 см от поверхности плитки и нагревают. При переходе вещества в жидкое состояние отмечают температуру плавления вещества.

2. Определение температуры кипения

По указанию преподавателя определяют температуру кипения вещества. Для этого в стеклянную трубочку помещают несколько капель исследуемой жидкости. Туда же погружают тонкий капилляр, запаянный с верхнего конца (рисунок 4.1(г)).

Трубку с жидкостью и капилляром прикрепляют к термометру. Термометр закрепляют в лапке штатива на расстоянии 2 см от поверхности плитки и нагревают. Отмечают температуру, при которой начнут выделяться пузырьки воздуха.

3. Определение показателя преломления одной из органических жидкостей

На имеющемся в лаборатории рефрактометре определяют показатели преломления некоторых жидкостей по указанию преподавателя (например, этилового спирта, толуола, хлороформа, тетрахлорида углерода, анилина и т.д.) и сравнивают их с литературными данными.

Сравнивают полученные физические константы со справочными данными и делают вывод о точности данных методов определения температур плавления, кипения и показателя преломления.

Содержание отчета

Отчет по лабораторной работе выполняется в тетради и должен содержать:

- название работы;
- цель;
- реактивы и оборудование;
- описание проведения опытов и наблюдения по каждому из них;
- реакции, протекающие в ходе проведения эксперимента.

Контрольные вопросы

1. Что такое температура плавления, температура кипения?

2. Достаточно ли определения температуры кипения или плавления для установления чистоты вещества?
3. Назовите методы определения плотности веществ.
4. Что такое показатель преломления? Для чего и как используется эта величина?
5. Почему приборы, предназначенные для определения показателя преломления, называются рефрактометрами?
6. От чего зависит значение показателя преломления?

Список рекомендуемой литературы

- 1 Соколов В.И. Функциональный анализ органических соединений. Методические указания к выполнению лабораторного практикума по органической химии для студентов специальности 250200. Невинномысск, 2003 (с. 5 – 17).
- 2 Соколов В.И. Органическая химия. Электронный учебный курс. Невинномысск, 2006 (тема 1; тесты для самоконтроля к теме 1).
- 3 Петров А. А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: учеб. для хим.-технол. вузов и фак. /под ред. М. Д. Стадничука. – СПб.: Иван Федоров, 2008. – 621 с.
- 4 Лабораторные работы по органической химии. Изд. 4-е, под ред. О.Ф. Гинзбурга и А.А. Петрова. М.: Высш. школа, 1982.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

Определение температуры плавления проводят обычно в приборе, состоящем из круглодонной (или плоскодонной) колбы с длинным горлом и широкой пробирки, вставленной в это горло через корковую пробку. В пробирку помещают термометр, на шарик которого надевают резиновое кольцо для закрепления капилляра (рисунок 4.1 (а)). В капилляр помещают вещество, температуру которого определяют. Колбу заполняют глицерином и греют.

Температуру плавления определяют визуально.

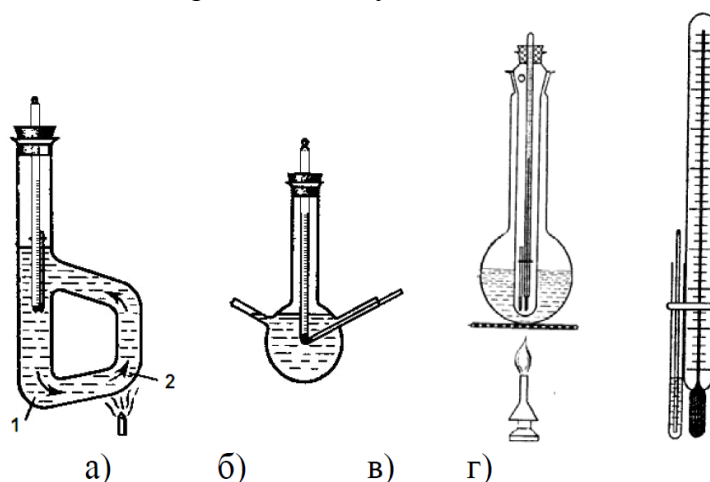
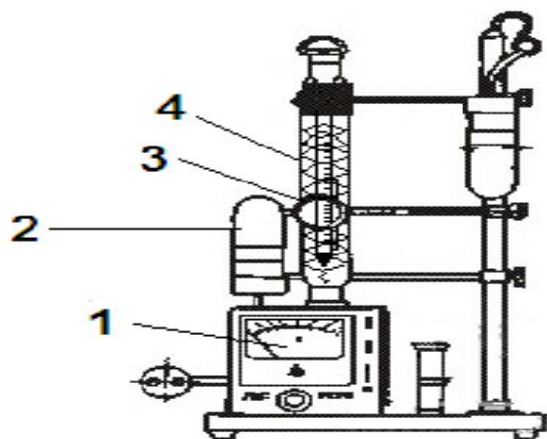


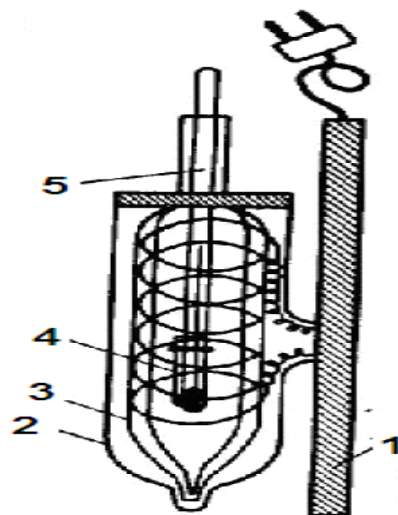
Рисунок 4.1 – Приборы а) Тиле для определения температуры плавления с естественной циркуляцией жидкости (часть между точками 1 и 2 обматывают тонким асбестовым картоном); б), в) для определения температуры плавления; г) для определения температуры кипения (по Сиволобову)

Жидкость кипит, когда давление ее паров равно атмосферному давлению, т.е. температура кипения жидкости зависит от давления. Обычно температуру кипения определяют по методу Сиволобова. В стеклянную трубочку помещают несколько капель исследуемой жидкости. Туда же погружают тонкий капилляр, запаянный с верхнего конца (рисунок 4.1 (б)). Трубку с жидкостью и капилляром прикрепляют к термометру. Когда при медленном нагревании из тонкого капилляра начинают выделяться пузырьки воздуха, температура кипения жидкости считается достигнутой.

В настоящее время для определения температуры плавления веществ используют специальные аппараты: блок для определения температуры плавления (рисунок 4.2, 4.3) и столик Кофлера.



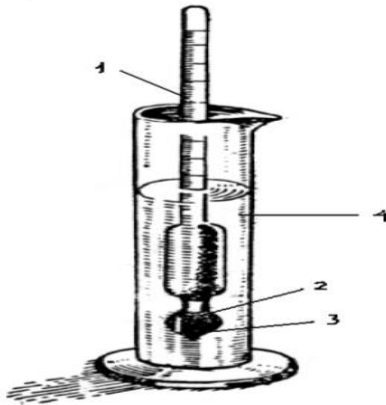
1 – вольтметр; 2 – лампа для освещения; 3 – увеличительное стекло; 4 – трубка с термометром и нагревательной спиралью
 Рисунок 4.2 – Блок для определения температуры плавления



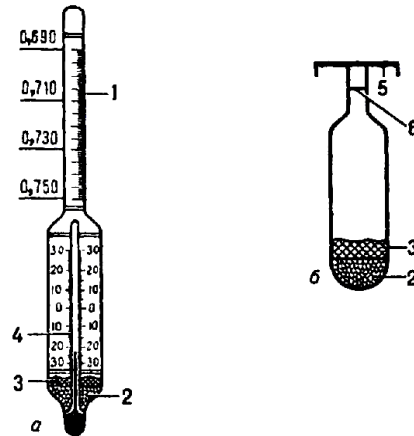
1 – подставка из изолирующего материала; 2 – кожух; 3 – рубашка с электрообогревом; 4 – капилляр с веществом; 5 – термометр
 Рисунок 4.3 – Прибор для определения температуры плавления с воздушным термостатированием и электрообогревом

Приложение 5
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ

Ареометры применяют для быстрого определения относительной плотности жидкости (рисунок 5.1, 5.2).



1 – шкала плотности; 2 – связующая масса;
3 – балласт (дробь);
4 – цилиндр с исследуемой жидкостью
Рисунок 5.1 – Определение плотности вещества при помощи ареометра

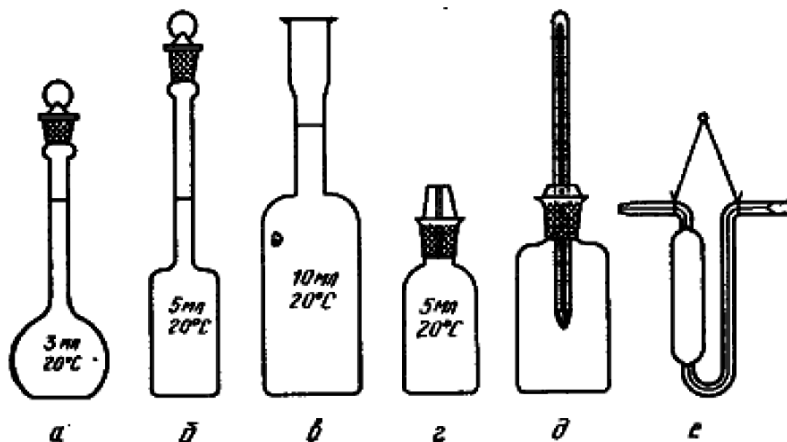


а) Постоянной массы (денсиметр);
б) постоянного объема;
1 – шкала плотности; 2 – балласт (дробь);
3 – связующая масса; 4 – встроенный термометр; 5 – тарелка для гирь; 6 – метка
Рисунок 5.2 – Ареометры

Шкалы ареометров градуируются в единицах плотности или при определении концентрации растворов в процентах (по объему или по массе). В нижней части ареометра имеется шарик, заполненный дробью (реже – ртутью).

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

Для более точного определения относительной плотности пользуются пикнометрами вместимостью 1 -2 мл (рисунок 5.3).



а, б – Рейшауэра; в – Ренье; г – с капиллярной пробкой; д – Менделеева;
е – Оствальда.

Рисунок 5.3 – Пикнометры для определения относительной плотности жидкостей

Для этого пикнометр предварительно моют ацетоном, спиртом или эфиром, высушивают в сушильном шкафу, а затем взвешивают на аналитических весах при комнатной температуре пустым, потом с водой, а затем с исследуемой жидкостью. Находят массу равных объемов исследуемой жидкости и воды.

Относительную плотность жидкости определяют по формуле:

$$d = (m - m_{\text{п}}) / B,$$

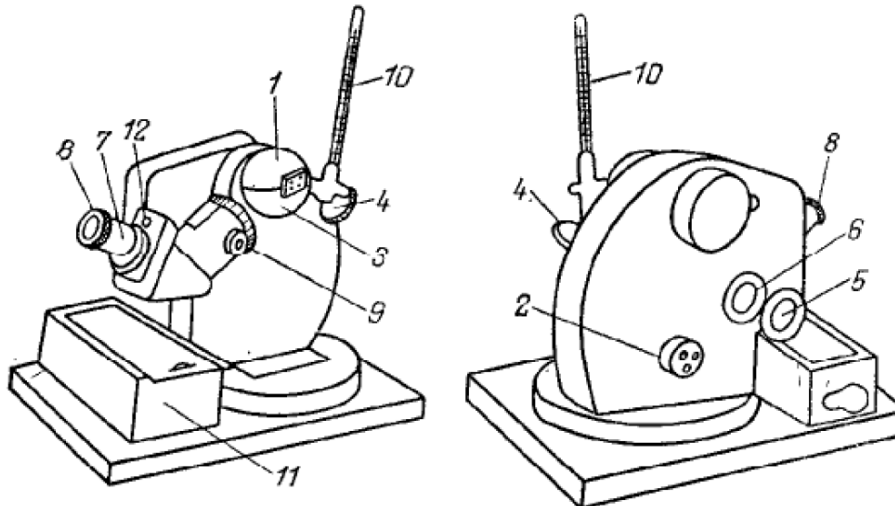
где m – масса пикнометра с исследуемой жидкостью;

$m_{\text{п}}$ – масса пустого пикнометра;

B – водное число пикнометра (численно равное отношению массы воды в объеме пикнометра при 20 °С к массе воды в объеме пикнометра при 4 °С).

ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРИЛОМЛЕНИЯ

Показатель преломления определяют с помощью рефрактометра. Работа на рефрактометре проводится в следующем порядке: открывают верхнее полушарие измерительной головки (рисунок 6.1) и протирают смоченной эфиром ватой гипотенузные плоскости осветительной (А, рисунок 6.2) и измерительной (Б, рисунок 6.2) призм и дают эфиру испариться (сильно смачивать эфиром полушария 1 и 3 не следует).

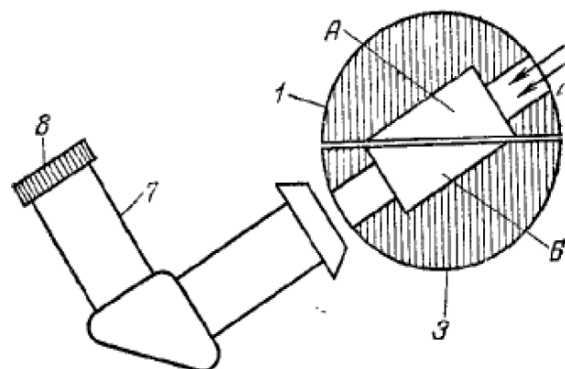


1 – верхнее полушарие измерительной головки; 2, 9 – маховики; 3 – нижнее полушарие измерительной головки; 4 – осветительное зеркало; 5 – зеркало для освещения шкалы; 6 – окошко; 7 – зрительная труба; 8 – окуляр; 10 – термометр;

11 – ящик; 12 – гнездо для ключа

Рисунок 6.1 – Рефрактометр ИРФ-22

Поворотом маховика 2 надо привести измерительную головку в такое положение, чтобы плоскость нижнего полушария 3 и гипотенузная плоскость измерительной призмы (Б) приняли горизонтальное положение. Затем на плоскость измерительной призмы наносят посредством стеклянной палочки или капилляра несколько капель исследуемого вещества (палочка не должна касаться призмы) и осторожно закрывают верхнее полушарие 1 измерительной головки. Осветительное зеркало 4 устанавливают так, чтобы свет от источника поступал к осветительной призме и освещал поле зрения.



А – осветительная призма; Б – измерительная призма;

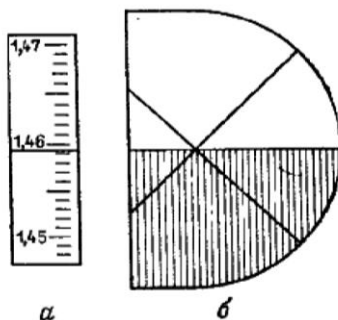
1 и 3 – полушария измерительной головки; 7 – зрительная труба; 8 – окуляр

Рисунок 6.2 – Измерительная головка рефрактометра ИРФ-22 (в разрезе)

Зеркало 5 для освещения шкалы ставят в такое положение, чтобы свет поступал в окошко 6, освещающее шкалу прибора.

Глядя в зрительную трубу 7, фокусируют окуляр 8 так, чтобы шкала прибора была отчетливо видна (рисунок 6.3(а)). Вращая маховик 2 и наблюдая в окуляр зрительной трубы

8, находят границу раздела света и тени (рисунок 6.3(б)). Если она размыта и окрашена в желто-красный или сине-зеленый цвет, надо при помощи маховика 9, вращая его в любом направлении, добиться, по возможности, более полного обесцвечивания



а- шкала; б- вид перекрестия света и тени

Рисунок 6.3 – Снятие отсчета на рефрактометре ИРФ-22

Показатель преломления зависит от температуры, поэтому при измерении она должна быть постоянной (20 °С). Показатель преломления уменьшается на 3-8 единиц в четвертом знаке после запятой при повышении температуры на 1 °С. Для наблюдения за постоянством температуры около измерительной головки вмонтирован термометр 9.

Когда в измерительной головке установится постоянная температура, при помощи маховика 2 необходимо точно совместить границу раздела света и тени с перекрестием сетки (рисунок 6.3(б)) и снять отчет по шкале показателя преломления.

Показатель преломления измеряется с точностью до четвертого знака после запятой. Первые три цифры (1,45...) – это ближайшие, находящиеся ниже горизонтального штриха сетки цифры шкалы. Третий знак после запятой соответствует числу целых мелких делений, расположенных между ближайшим нижним оцифрованным делением и горизонтальным штрихом сетки. Четвертый знак после запятой получается визуально интерполяцией в пределах того деления, в котором находится горизонтальный штрих сетки. Так, например, в случае, изображенном на рисунке 6.3(а), показатель преломления равен 1,4593.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

Тема: КАЧЕСТВЕННЫЙ ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Цель работы: Изучение элементного состава органических соединений.

Компетенции образовательной программы, приобретаемые при изучении материала раздела – ОПК-1, ОПК-3, ПК-23.

После освоения материала бакалавр будет способен и готов использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности (ОПК-1); сможет использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире (ОПК-3); способен использовать знание свойств химических элементов, соединений и материалов на их основе для решения задач профессиональной деятельности (ПК-23).

Теоретическая часть

Принадлежность органических веществ к определенным классам устанавливается функциональным анализом, их чистота – хроматографией, строение – всеми существующими физико-химическими методами исследования с учетом способа получения, а в случае необходимости и результатов встречного синтеза.

Качественный элементный анализ позволяет определить, из атомов каких элементов построены молекулы органического вещества; количественный элементный анализ устанавливает состав соединения и простейшую формулу.

В состав органических веществ, кроме углерода, чаще всего входят еще водород, кислород и азот. Наряду с ними в молекулу органического вещества могут входить и другие элементы, например сера, галогены, фосфор и др.

Для определения элементов, входящих в состав органических веществ, их необходимо предварительно перевести в неорганические соединения, для дальнейшего исследования которых применяют методы обычного качественного анализа. При выполнении элементного анализа органические вещества «минерализуют», т.е. разлагают таким образом, чтобы углерод превратился в CO_2 , водород – в H_2O , азот – в N_2 , NH_3 или цианид-ионы CN^- и т.п. В функциональном анализе применяются химические, физические и физико-химические методы.

Для качественных проб на функциональные группы выбирают реакции, при которых происходит изменение окраски или разделение фаз (выпадение осадка, выделение газа). Реакций, характерных только для какой-нибудь одной функциональной группы, известно немного, и для того, чтобы установить, к какому классу соединений относится данное вещество, нужно проделать несколько качественных реакций.

Указания по технике безопасности

При проведении работы необходимо выполнять требования работы в химической лаборатории, приведенные в приложении 1 к лабораторной работе № 1.

Оборудование и материалы

1. Глюкоза (или глицерин, крахмал, сахар)
2. Оксид меди (+2) – порошок
3. Баритовая вода, насыщенный водный раствор
4. Сульфат меди (+2) безводный.
5. Мочевина кристаллическая;
6. Натрий металлический;
7. Сульфат железа (+2), $C(FeSO_4) = 0,1$ моль/дм³;
8. Хлорид железа (+3), $C(FeCl_3) = 0,1$ моль/дм³;
9. Соляная кислота $C(HCl) = 2$ моль/дм³;
10. Этанол; $\omega(C_2H_5OH) = 90\%$.
11. Стрептоцид белый (или сульфаниловая кислота);

12. $C(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$;
13. Нитропруссид натрия, $C(\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]) = 0,5 \text{ моль/дм}^3$.
14. Хлороформ (или дихлорэтан);
15. Медная проволока.
16. Газоотводная трубка с пробкой;
17. Стеклянная палочка;
18. Микролопатка.
19. Стекла предметные;
20. Пипетки.

Задания к работе

1. Открытие углерода и водорода сожжением вещества с оксидом меди (II)

Суть метода в том, что при накаливании вещества смешанного с CuO , углерод, сгорая за счёт кислорода даёт угольный ангидрид CO_2 , а водород образует воду. Оксид меди при этом частично восстанавливается до металлической меди. Практически всегда берут избыток оксида меди для того, чтобы вещество полностью сгорело, и не было потери углерода в виде оксида углерода, который не образует осадка с баритовой водой – $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

В сухую пробирку 1 (рисунок 2) насыпают черный порошок оксида меди (слой высотой около 5 мм). Добавляют половину микролопатки глюкозы и тщательно перемешивают, встряхивая пробирку. В верхнюю часть пробирки помещают небольшой комочек ваты, на который насыпают немного белого порошка безводного сульфата меди (+2).

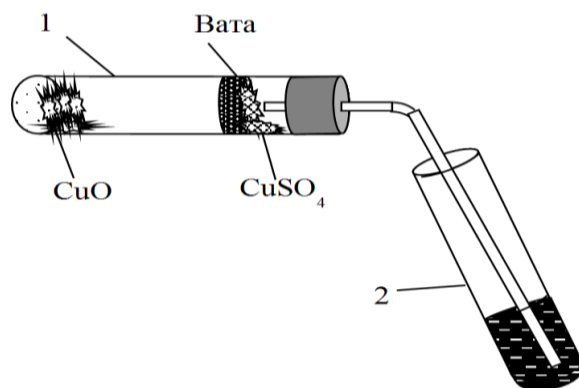


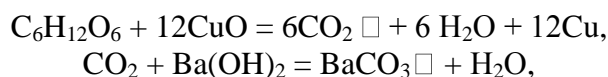
Рисунок 2 – Определение углерода и водорода сожжением вещества с оксидом меди

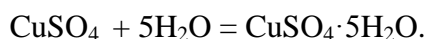
Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой. При этом конец трубки должен почти упираться в вату с CuSO_4 . Нижний конец трубки опускают в пробирку 2, предварительно налив в неё 5-6 капель баритовой (или известковой) воды. Пробирку нагревают на пламени горелки. Через несколько секунд из газоотводной трубки начинают выходить пузырьки газа, и баритовая вода мутнеет вследствие выделения белого осадка карбоната бария.

Пробирку 2 удаляют. Продолжают нагревать пробирку 1, пока пары воды не достигнут белого порошка обезвоженного медного купороса, находящегося на ватной пробке, и не вызовут изменения его окраски вследствие образования кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Итак, для открытия CO_2 используют реакцию с баритовой водой, дающей белый осадок карбоната бария при пропускании через неё оксида углерода (+4). Для открытия воды используют безводный медный купорос. Безводный CuSO_4 – порошок белого цвета, при попадании на него воды, превращается в синий кристаллогидрат.

Химизм процесса:





Метод основан на том, что при прокаливании органического вещества в смеси с окислителем CuO происходит окисление углерода органического вещества в диоксид углерода, а водорода – в воду. Оксид меди при этом восстанавливается до металлической меди. Выделение диоксида углерода доказывается появлением белого осадка углекислого бария. Воду в продуктах сжигания обнаруживают по образованию синих кристаллов медного купороса.

2. Открытие азота сплавлением вещества с металлическим натрием

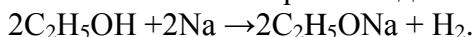
Принцип метода состоит в том, при сплавлении с органическим веществом металлический натрий отщепляет от него азот вместе с углеродом, образуя цианид натрия NaCN. Образовавшийся цианид натрия открывается переводом его в синюю берлинскую лазурь.

В сухую пробирку помещают 5-10 мг мочевины (несколько кристаллов) и вносят небольшой кусочек металлического натрия.

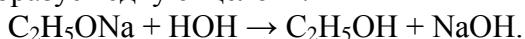
Нагревают осторожно смесь в пламени горелки, пробирку вносят и выносят из пламени, не нагревая ее постоянно! Когда мочевина расплавится, следят, чтобы она смешалась с натрием (для успеха опыта необходимо чтобы натрий плавился вместе с веществом, а не отдельно от него – не на стенке пробирки!). При этом иногда наблюдается небольшая вспышка. Нагревают, пока получится однородный сплав.



Когда пробирка остынет, добавляют в нее 5 капель этилового спирта для устранения остатков металлического натрия, который реагирует со спиртом не так бурно, как с водой. При этом происходит образование алкоголята натрия с выделением водорода:



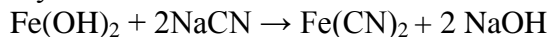
Убедившись, что остаток натрия прореагировал со спиртом (прекращается шипение от выделения пузырьков газа), добавляют в пробирку 5 капель воды и нагревают ее на пламени горелки, чтобы все растворилось. При этом цианид натрия переходит в раствор, а алкогольат натрия с водой образует едкую щелочь:



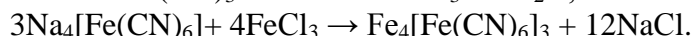
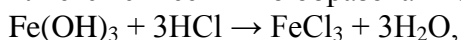
Добавляют в пробирку 1 каплю спиртового раствора фенолфталеина. Появление малиново-красного окрашивания показывает, что в растворе образовалась щелочь.

После этого внести в пробирку 1 каплю раствора железного купороса FeSO₄ обычно содержащего примесь соли оксида железа (III) Fe₂(SO₄)₃. В присутствии щелочи немедленно образуется грязно-зеленый осадок гидроксида железа (II) в смеси с желтым осадком гидроксида железа (III).

При наличии в растворе избытка цианида натрия гидроксид железа (II) образует комплексную желтую кровавую соль:



Пипеткой наносят в центр фильтровальной бумажки каплю жидкости из пробирки. Как только капля впитается, на нее наносят 1 каплю 2*n* раствора HCl. После подкисления грязно-зеленый или желтоватый осадок гидроксидов железа (II) и (III) растворяется и при наличии азота немедленно появляется синее пятно образовавшейся берлинской лазури:



3. Открытие серы сплавлением органического вещества с металлическим натрием

Принцип метода состоит в том, при сплавлении натрий отщепляет от вещества серу и образует сульфид натрия, который открывают обычным методом.

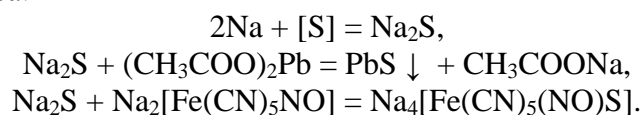
Для полноты реакции берут некоторый избыток металлического натрия.

В сухую пробирку помещают испытуемое вещество, например белый стрептоцид или сульфаниловую кислоту (несколько крупинок 5-6 мг), и вносят небольшой кусочек металлического натрия. Держа пробирку вертикально, нагревают смесь докрасна, чтобы натрий плавился в смеси с веществом. Затем пробирку со сплавом охлаждают и добавляют в неё 3 капли этилового спирта для удаления остатка металлического натрия. После окончания выделения пузырьков газа (водорода) сплав растворяют при нагревании в 5 каплях дистиллированной воды. При этом сульфид натрия перейдёт вместе с гидроксидом натрия, который, однако, не мешает реакции открытия серы.

Внимание! Остатки металлического натрия нельзя выбрасывать в раковины; их необходимо собирать в специальные банки с керосином.

Складывают вместе два кусочка фильтровальной бумаги и наносят с помощью пипетки по 2 капли темной жидкости на противоположные углы бумажки. Верхняя фильтровальная бумажка служит фильтром, через который фильтруется раствор сульфид натрия от частичек угля, образовавшегося при обугливания вещества. На нижней фильтровальной бумажке остаются два бесцветных пятна. На одно из них наносят каплю раствора ацетата свинца: мгновенно появляется коричневое окрашивание от образовавшегося сульфида свинца. На другое пятно наносят каплю свежеприготовленного раствора нитро-пруссиды натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ тотчас появляется красно-фиолетовое окрашивание, постепенно изменяющее свой цвет. Эта цветная реакция на ион S^{2-} обусловлена образованием комплексной соли состава $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})\text{S}]$.

Химизм процесса:



4. Открытие азота и серы при совместном их присутствии в органическом веществе

Проведите реакцию сплавления тиомочевины с металлическим натрием (аналогично предыдущим опытам).

Наберите в пипетку 5-7 капель чёрного (от наличия угля!) раствора. Положите пипетку горизонтально, так чтобы тёмный раствор освободил узкую часть пипетки. Вставьте в нижнее отверстие пипетки тонкий жгутик гигроскопической ваты, которая будет служить фильтром.

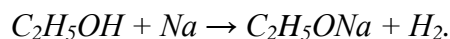
Поставив пипетку вертикально, прикоснитесь концом пипетки к центру фильтровальной бумаги, и держите, пока на бумаге образуется бесцветное мокрое пятно, диаметром около 2 см.

После этого в центр пятна нанесите 1 каплю раствора сульфата FeSO_4 . Подождя, пока капля впитается, нанесите в центре 1 каплю раствора соляной кислоты с молярной концентрацией $\text{C}(\text{HCl}) = 2 \text{ моль/дм}^3$. При наличии азота появляется синее пятно берлинской лазури. Затем по периферии мокрого пятна нанесите 1 каплю раствора $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, а на противоположной стороне пятна – 1 каплю нитропруссиды натрия. При наличии серы на границе «вытеков» появляются интенсивные окрашивания.

Возможность открыть в одной капле раствора как NaCN так и Na_2S объясняется тем, что при нанесении водного раствора на бумагу сульфид натрия по сравнению с цианидом натрия распределяется дальше от центра к периферии тёмного пятна.

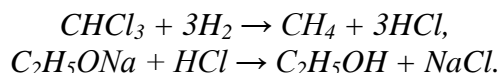
5. Открытие хлора при действии водорода на органическое вещество

Поместите в пробирку 2-3 капли хлороформа, добавьте 5-7 капель этилового спирта и кусочек металлического натрия. При этом натрий реагирует со спиртом с выделением водорода по реакции:

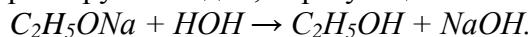


Обращают внимание на выделяющийся водород. Его можно зажечь у отверстия пробирки, если предварительно закрыть это отверстие пальцем, чтобы накопить водород, а

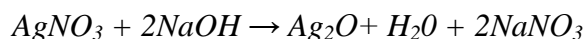
потом поднести отверстие к пламени горелки. Водород в момент выделения отщепляет хлор от хлороформа и образует хлористый водород, реагирующий затем с образовавшимся алкоголятом натрия.



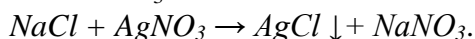
После того, как прекращается выделение водорода, для растворения образующегося белого осадка, нерастворимого в этиловом спирте, добавляют 2-3 капли воды. При этом избыток алкоголята натрия реагирует с водой, образуя щелочь:



В присутствии щелочи нельзя отрывать ион хлора, так как добавление раствора нитрата серебра немедленно дает коричневый осадок оксида серебра, маскирующего осадок хлорида серебра:



Поэтому добавляют к раствору сначала 2-3 капли концентрированной азотной кислоты HNO_3 (в вытяжном шкафу) для нейтрализации щелочи, а затем уже 2 капли 0,1*n* раствора $AgNO_3$. При наличии хлора немедленно выпадает белый творожистый осадок хлорида серебра, нерастворимый в HNO_3 :

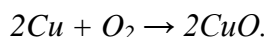


Ни в коем случае не следует брать для реакции больше 1 капли хлороформа, так как это только вредит чувствительности реакции. Остаток не вступившего в реакцию хлороформа еще до прибавления нитрата серебра дает с водой прочную эмульсию в виде беловатой мутной жидкости, которая будет маскировать появление белой мути от хлорида серебра.

6. Открытие хлора по зеленой окраске пламени (проба Бейльштейна)

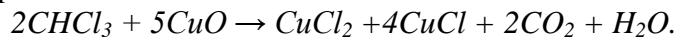
Галогены проще всего открываются по Бейльштейну – прокаливанием органического вещества с оксидом меди в пламени горелки.

Берут медную проволоку длиной около 10 см, загнутую на конце петлей и вставленную другим концом в небольшую корковую пробку. Держа за пробку, прокаливают петлю в пламени горелки до исчезновения посторонней окраски пламени (признак загрязнения медной петли).



Остывшую петлю, покрывшуюся черным налетом оксида меди (II), опускают в пробирку, на дно которой помещают испытуемое вещество, например хлороформ.

Смоченную веществом петлю вновь вносят в пламя горелки. Немедленно появляется характерная ярко-зеленая окраска пламени вследствие образования летучего соединения меди с хлором. Подобную же окраску пламени дают, помимо хлористых и другие галогенсодержащие органические соединения.



Для очистки проволоку можно смочить соляной кислотой и прокалить. Для открытия галогенов органическое вещество разрушают. При этом галогены переходят в неорганические соли, которые могут быть обнаружены обычными ионными реакциями

В отчете пишут уравнения соответствующих реакций и делают вывод о наличии анализируемых элементов в веществах.

Содержание отчета

Отчет по лабораторной работе выполняется в тетради и должен содержать:

- название работы;
- цель;
- реактивы и оборудование;
- описание проведения опытов и наблюдения по каждому из них;
- реакции, протекающие в ходе проведения эксперимента.

Контрольные вопросы

1. С помощью, каких методов устанавливается принадлежность органических веществ к определённым классам?
2. В какие неорганические соединения переводят углерод-, водород-, азот-, серо- и хлорсодержащие органические соединения для качественного определения соответствующих элементов? Почему именно в эти неорганические соединения?
3. Для чего при открытии таких элементов, как азот, сера, хлор, добавляют этиловый спирт и воду?
4. Какую информацию дают элементный и функциональный анализ?
5. Какие предварительные операции проводит исследователь при выполнении элементного и функционального анализа?
6. По каким признакам обнаруживается наличие в веществе водорода и углерода?
7. Каков алгоритм приготовления плава при проведении открытия азота, серы и галоидов в органическом веществе?
8. Какой цвет осадка PbS ? Об открытии какого элемента свидетельствует выделение PbS ?
9. Образование синего осадка берлинской лазури указывает на наличие какого элемента в исследуемом соединении? Напишите соответствующие реакции.
10. О чём свидетельствует выпадение хлопьевидного осадка при действии на пробу раствора $AgNO_3$? О наличии, в пробе, какого галоида говорит выпадение осадка: 1) белого; 2) желтоватого; 3) желтого цвета?
11. В какой цвет окрашивается пламя газовой горелки при наличии в исследуемом веществе галоидов? Какие при этом происходят химические реакции?
12. В чем смысл пробы Бейльштейна?

Список рекомендуемой литературы

- 1 Соколов В.И. Органическая химия. Электронный учебный курс. Невинномысск, 2006 (тема 1; тесты для самоконтроля к теме 1).
- 2 Петров А. А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: учеб. для хим.-технол. вузов и фак. /под ред. М. Д. Стадничука. – СПб.: Иван Федоров, 2008. – 621 с.
- 3 Лабораторные работы по органической химии. Изд. 4-е, под ред. О.Ф. Гинзбурга и А.А. Петрова. М.: Высш. школа, 1982.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

Тема: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРЕДЕЛЬНЫХ И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Цель работы: Получение практических навыков в получении и определении свойств алкановых, алкеновых и алкиновых углеводородов.

Приобретаемые компетенции образовательной программы при изучении материала раздела – ОПК-1, ОПК-3, ПК-23.

После освоения материала бакалавр будет способен и готов использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности (ОПК-1); сможет использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире (ОПК-3); использовать знание свойств химических элементов, соединений и материалов на их основе для решения задач профессиональной деятельности (ПК-23).

Теоретическая часть

Различие свойств насыщенных и ненасыщенных углеводородов можно проследить, применяя простейшие индивидуальные газообразные углеводороды – метан, этилен и ацетилен. В этом случае наиболее характерными реактивами являются бромная вода и щелочной раствор перманганата калия; ход взаимодействия с концентрированными кислотами менее показателен. Различие в составе углеводородов проявляется также в характере их горения. На примере ацетилена удобно наблюдать образование металлических производных углеводородов, содержащих группу $-C\equiv CH$.

Указания по технике безопасности

При проведении работы необходимо выполнять требования работы в химической лаборатории, приведенные в приложении 1 к лабораторной работе № 1.

Оборудование и материалы

1. Ацетат натрия CH_3COONa
2. Натронная известь
3. Раствор перманганата калия с $C(KMnO_4) = 0,1$ моль/дм³
4. Бромная вода
5. Раствор соляной кислоты с концентрацией $C(HCl) = 2$ моль/дм³
6. Серная кислота с концентрацией $C(H_2O_4) = 2$ моль/дм³
7. Этанол
8. Оксид алюминия Al_2O_3
9. Карбид кальция CaC_2
10. Аммиачный раствор хлорида меди (+1)
11. Пробирки
12. Ложечка
13. Газовая горелка
14. Воронка
15. Дистиллированная вода
16. Пробирка с газоотводной трубкой.

Задания к работе

1. Синтез метана из ацетата натрия

В пробирку, снабженную газоотводной трубкой, поместите смесь равных весовых частей обезвоженного (сплавлением) ацетата натрия и натронной извести на высоту 8-10 мм.

Держа пробирку в горизонтальном положении, нагрейте ее в пламени горелки и подожгите газообразный метан, выделяющийся из отверстия трубки.

Убедившись, что метан горит, сейчас же опустите конец газоотводной трубки в пробирку с раствором перманганата калия. Возьмите для этого каплю раствора KMnO_4 и 5 капель воды. Что наблюдаете?

Приготовьте пробирку с бромной водой и опустите в нее конец газоотводной трубки. Что наблюдаете? Дать объяснение.

Одновременно с образованием метана образуется углекислый натрий, наличие которого можно обнаружить, если поле остывания пробирки добавить в нее 2-3 капли раствора HCl . Выделяющиеся пузырьки CO_2 можно идентифицировать, пропуская их через баритовую воду.

Привести уравнения реакций получения метана и доказательства наличия в пробирке углекислого натрия.

2. Получение этилена

В пробирку поместите 8 капель концентрированной серной кислоты, 4 капли этилового спирта и несколько крупинок Al_2O_3 в качестве катализатора. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и конец ее опустите в пробирку с 5-8 каплями насыщенной бромной воды. Нагревайте пробирку на пламени горелки, выделяющийся газ будет проходить через бромную воду. Что наблюдаете?

Приведите уравнения реакций получения этилена и взаимодействие этилена с бромной водой.

Опустите газоотводную трубку в пробирку с 2 каплями раствора KMnO_4 и 5 каплями воды. Продолжая нагревание пробирки, обратите внимание на происходящие изменения в пробирке с KMnO_4 . Что происходит? Приведите уравнение реакции взаимодействия этилена с водным раствором KMnO_4 .

Бромная вода и водный раствор KMnO_4 являются реактивами на двойную связь. Почему? Дать объяснения.

3. Синтез ацетилена и его свойства

В пробирку поместите маленький кусочек карбида кальция CaC_2 . Добавьте 2-5 капель воды. Немедленно начинается выделение газообразного ацетилена. Обратите внимание на характерный запах технического ацетилена, обусловленный наличием ядовитых примесей (каких?).

Зажгите ацетилен у отверстия пробирки. Убедившись, что он горит, немедленно закройте отверстие пробирки пробкой с газоотводной трубкой и конец трубки погрузите в пробирку с водным раствором KMnO_4 (1 капля KMnO_4 и 5-8 капель воды). Что наблюдаете?

Приведите уравнения реакций получения ацетилена из карбида кальция и взаимодействия ацетилена с водным раствором KMnO_4 .

Добавьте в пробирку 2-3 капли воды и опустите конец газоотводной трубки в пробирку с 5-8 каплями бромной воды. Что наблюдаете? Приведите уравнения реакции взаимодействия ацетилена с бромной водой.

Под конец реакции введите в отверстие пробирки полоску фильтровальной бумаги, смоченной бесцветным аммиачным раствором CuCl_2 . Что наблюдаете? Приведите уравнение реакции.

В пробирку по окончании выделения ацетилена добавьте 1 каплю спиртового раствора фенолфталеина. Что наблюдаете? Почему это происходит?

Содержание отчета

Отчет по лабораторной работе выполняется в тетради и должен содержать:

- название работы;
- цель;
- реактивы и оборудование;

- описание проведения опытов и наблюдения по каждому из них;
- реакции, протекающие в ходе проведения эксперимента.

Контрольные вопросы

1. Для чего служит натронная известь при получении метана и каков ее состав?
2. Какие побочные реакции идут при нагревании C_2H_5OH с концентрированной H_2SO_4 ? Объясните образование диэтилового эфира, CO , CO_2 , C , SO_2 .
3. Какие побочные продукты при синтезе этилена, приведенным способом могут наряду с этиленом восстанавливать $KMnO_4$. Как от этой примеси к этилену избавиться?
4. Изобразить графическую формулу карбида кальция. Почему это вещество имеет неприятный запах? Как получают CaC_2 ? Почему рекомендуют приливать к CaC_2 не чистую воду, а смесь воды со спиртом 1:1, либо насыщенным раствором $NaCl$? Какие продукты окисления ацетилена раствором $KMnO_4$ образуются: а) в кислой среде; б) в щелочной среде?
5. Что образуется при взаимодействии ацетилена с реактивом Несслера? Напишите уравнения реакций. Каковы свойства ацетиленидов? Почему они взрываются?

Список рекомендуемой литературы

- 1 Соколов В.И. Органическая химия. Электронный учебный курс. Невинномысск, 2006 (тема 1; тесты для самоконтроля к теме 1).
- 2 Петров А. А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: учеб. для хим.-технол. вузов и фак. /под ред. М. Д. Стадничука. – СПб.: Иван Федоров, 2008. – 621 с.
- 3 Лабораторные работы по органической химии. Изд. 4-е, под ред. О.Ф. Гинзбурга и А.А. Петрова. М.: Высш. школа, 1982.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

Тема: ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭТИЛБРОМИДА

Цель работы: опытным путем изучить реакции галогенирования.

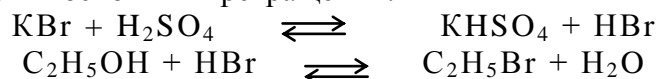
Приобретаемые компетенции образовательной программы при изучении материала раздела – ОПК-1, ОПК-3, ПК-23.

После освоения материала бакалавр будет способен и готов использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности (ОПК-1); сможет использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире (ОПК-3); способен использовать знание свойств химических элементов, соединений и материалов на их основе для решения задач профессиональной деятельности (ПК-23).

Теоретическая часть

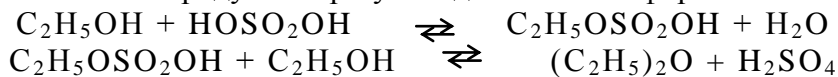
Одним из общих способов получения алкилгалогенидов является взаимодействие спиртов с галогеноводородными кислотами. Обычно при синтезе хлор- и бромпроизводных в реакционную смесь вместо галогеноводородной кислоты вводят её соль и серную кислоту.

Бромистый этил получают нагреванием смеси этилового спирта, бромистого калия и серной кислоты. Уравнения основных превращений:

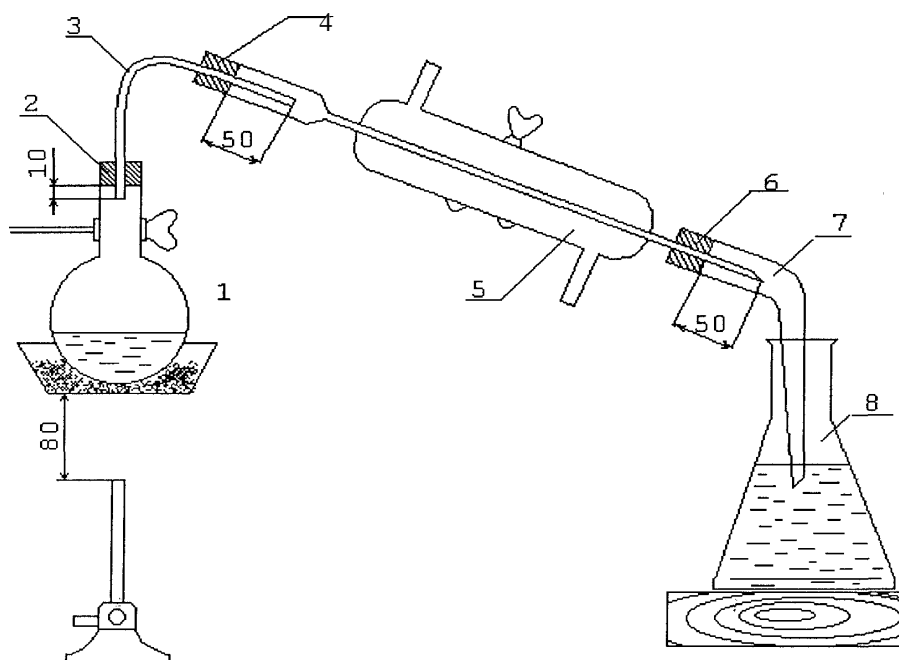


Обе реакции обратимы. Однако поскольку бромистый этил во время опыта удаляется из реакционной среды, равновесие сдвигается в сторону его образования, и реакция протекает с хорошим выходом. В смесь вводят избыток спирта, что также способствует смещению равновесия вправо, и добавляют немного воды, чтобы, повысив растворимость бромистого водорода в смеси, уменьшить его потери вследствие улетучивания.

В качестве побочного продукта образуется диэтиловый эфир:



Реакцию проводят в круглодонной колбе (рисунок 3), лучше выдерживающей нагревание, чем плоскодонная. Получение бромистого этила сопровождается обильным вспениванием, поэтому объём колбы должен превышать примерно в 3 раза первоначальный объём реакционной массы. Колбу 1 соединяют с нисходящим холодильником 5, на конце которого надевают изогнутую насадку-аллонж 7. Узкая часть последнего должна быть опущена в коническую колбу-приёмник 8.



1 – круглодонная колба; 2,4,6 – пробка или шлиф; 3 – трубка; 5 – холодильник;
7 – аллонж; 8 – колба-приемник

Рисунок 3 – Прибор для получения бромистого этила

Так как бромистый этил имеет низкую температуру кипения (38°C), пары его во избежание улетучивания надо быстро охлаждать. Для этого через холодильник пропускают ток холодной воды. Бромистый этил тяжелее воды и не растворим в ней, поэтому его собирают под слоем холодной воды, лучше со льдом, чем уменьшают потери вещества путём испарения.

Указания по технике безопасности

При проведении работы необходимо выполнять требования работы в химической лаборатории, приведенные в приложении 1 к лабораторной работе № 1.

Оборудование и материалы

Круглодонная колба вместимостью 200-250 см³; насадка Вюрца; термометр; холодильник водяной; аллонж; колба-приемник; делительная воронка; горелка газовая; песчаная баня, этанол 40 см³ ($\omega\% = 95$); бромид калия 36 г; серная кислота 40 см³ ($\rho = 1.84 \text{ г/см}^3$); хлорид кальция; раствор соды ($\omega\% = 10$).

Задания к работе

Проведение реакции. В чистую сухую колбу вместимостью 300-500 см³ наливают 40 см³ серной кислоты ($\rho = 1.84 \text{ г/см}^3$) и, постепенно помешивая, добавляют 40 см³ спирта ($\omega\% = 95$); *приливать спирт следует по стенке горла колбы, наклонив её в сторону от лица!* Охладив раствор погружением колбы в воду, к нему сначала каплями, а затем небольшими порциями добавляют при постоянном охлаждении и перемешивании 12 см³ воды. В охлаждённый раствор прибавляют 36 г мелко измельчённого бромистого калия, после чего к колбе присоединяют холодильник и опускают в воду.

Перед началом реакции в приёмник наливают холодной воды со льдом, так, чтобы конец аллонжа на 1 см (но не более!) был опущен в воду. Далее сильным огнём газовой горелки реакционную смесь нагревают на песчаной бане.

При нагревании жидкость постепенно вспенивается, и бромистый этил начинает отгоняться и собираться в виде маслянистого слоя на дне приёмника.

Если вспенивание становится очень бурным и пена заполняет большую часть объёма колбы, следует ослабить или прекратить нагревание. Иначе может произойти взрыв!

Реакция заканчивается, когда в приёмник перестают поступать маслянистые капли.

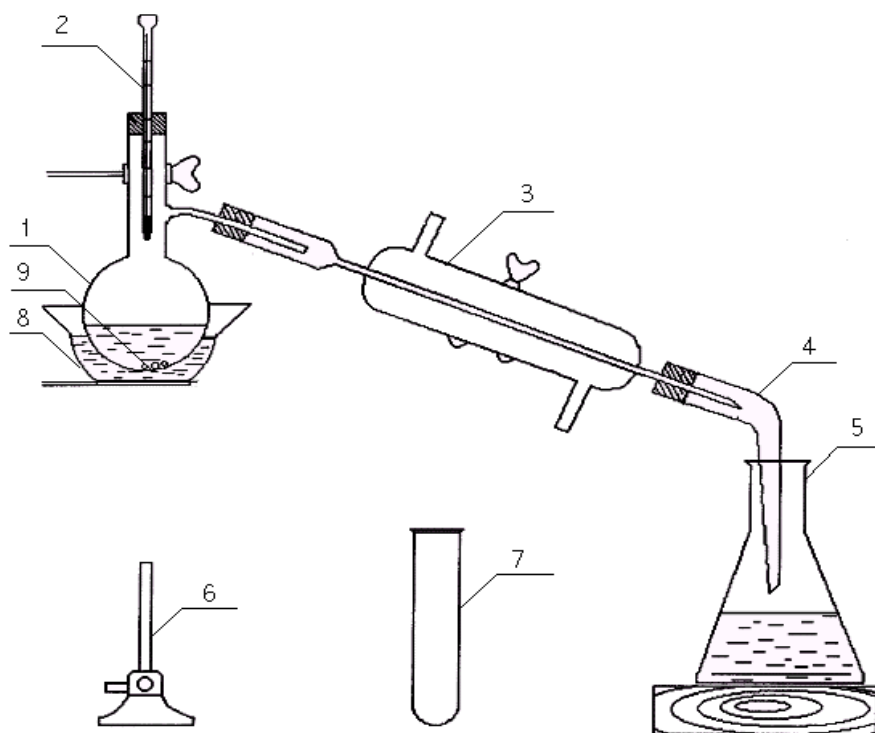
Отделение бромистого этила от воды и высушивание. Отделение бромистого этила от воды надо проводить перед самой перегонкой. Если операция откладывается, то приёмник с бромистым этилом и водой *корковой* пробкой и ставят в холодное место.

Перегонка. Из приёмника осторожно выливают как можно больше воды (верхний слой) и оставшуюся жидкость переливают в делительную воронку, укрепленную на штативе. Предварительно проверьте делительную воронку водой.

После отстаивания бромистый этил спускают из делительной воронки в колбу на 200 см³. Спуск следует проводить медленно, в особенности к концу операции; как только поверхность раздела достигнет крана, его переключают.

К отделённому бромистому этилу приливают двойной объём 10%-ного раствора соды и тщательно взбалтывают (удаление HBr). После этого бромистый этил с помощью делительной воронки отделяют от водного раствора солей, спуская его в сухую колбу ёмкостью 50 см³. Колбу немедленно закрыть пробкой. Затем бромистый этил высушивают, внося в него 3-4 кусочка гранулированного хлорида кальция, которого не следует брать очень много, так как часть бромистого этила пропитает слой осушителя и теряется для дальнейшей работы.

Перегонка бромистого этила. Для перегонки бромистого этила (рисунок 4), как и других веществ с низкой температурой кипения, следует взять колбу с высоко припаянной отводной трубкой 1. Пробку с термометром 2 вставляют так, чтобы его ртутный резервуар находился на ~ 5 мм ниже входа в отводную трубку перегонной колбы; при этом шкала термометра 35-40 °С должна быть видна. Высушенный бромистый этил сливают с хлористого кальция через воронку в перегонную колбу, поместив в устье воронки маленький комочек ваты. При переливании следят за тем, чтобы бромистый этил не попадал в отводную трубку колбы. Во избежании перегрева жидкости и вызываемых этим толчков перед перегонкой в колбу помещают 3-4 длинных капилляра 9, запаянных у выходящей из жидкости конца. Чтобы капилляры заняли вертикальное положение, их длина должна быть несколько больше шара колбы. Капилляры можно заменить 2-3 кипяtilьными камешками.



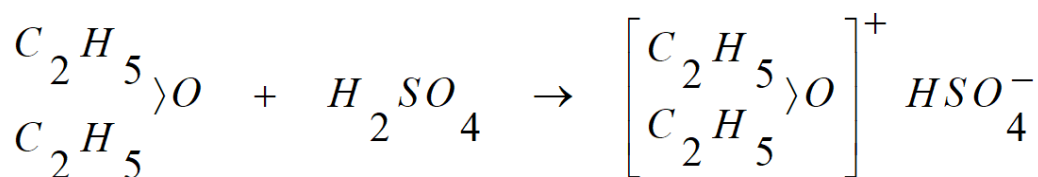
- 1 - круглодонная колба; 2 - термометр; 3 - холодильник; 4 - аллонж;
 5 - колба-приемник; 6 - горелка; 7 - пробирка-приемник; 8 - водяная баня;
 9 - кипяtilьные камешки

Рисунок 4 – Прибор для перегонки бромистого этила

Вставив пробку с термометром и пустив ток воды в холодильник 3, начинают нагревать водяную баню 8 до 45-50°C. В первое время температура быстро растёт, а в приёмник (пробирка 7) поступает первая фракция (доли миллилитра). Как только температура перестанет повышаться, пробирку заменяют колбой 5 на 50 см³ и собирают вторую (основную) фракцию. Если вещество чистое, вторая фракция отгоняется в пределах 1-2 °С. Скорость перегонки примерно 2 капли в секунду. Если к концу перегонки температура станет повышаться, следует собрать отдельно третью фракцию или прекратить перегонку.

По окончании перегонки взвешивают приёмник с бромистым этилом и вычисляют выход в процентах от теоретического, учитывая что некоторые вещества в реакции взяты в избытке. Наилучший выход составляет 23 ... 26 г. Так как бромистый этил летуч, хранить его следует в колбе с плотно пригнанной крышкой.

Заметим, что продукт реакции содержит небольшую примесь диэтилового эфира, мешающего большинству реакций, в которые вводится бромистый этил. В случае необходимости эфир может быть отделён промыванием полученного вещества серной кислотой. Эфир переходит при этом в слой серной кислоты, образуя растворимую в ней оксониевую соль:



Отделив слой серной кислоты, бромистый этил подвергают перегонке (рисунок 4).

Содержание отчета

Отчет по лабораторной работе выполняется на листах формата А4 и должен содержать:

- название работы;
- цель;
- реактивы и оборудование;
- описание проведения опытов и наблюдения по каждому из них;
- реакции, протекающие в ходе проведения эксперимента.

Его форма приведена в приложении 7.

Контрольные вопросы

1. Как провести разделение двух несмешивающихся жидкостей?
2. На чём основано применение гранулированного хлористого кальция для высушивания алкилгалогенидов?
3. С какой целью перед перегонкой в жидкость вносят кипяtilьные камешки или капилляры?
4. Почему и каким образом в ходе синтеза бромистого этила образуются: этилен, уксусный альдегид, уксусная кислота, этилацетат, углекислый газ, оксид серы (+4) и углерод? Напишите соответствующие уравнения реакций, используя методы электронного баланса и полуреакций.
5. Какой метод очистки применяют при синтезе этила бромистого? Какие еще методы очистки органических веществ Вы знаете?

6. По какому исходному реагенту вычисляют теоретический выход при синтезе этила бромистого? Ответ обоснуйте.

7. Можно ли применить алгоритм получения этилбромидов для синтеза, например, пропил-, изопропил- или н-бутилбромидов?

8. Что такое проба Бельштейна? Для чего она применяется?

Список рекомендуемой литературы

1 Соколов В.И. Органическая химия. Электронный учебный курс. Невинномысск, 2006 (тема 1; тесты для самоконтроля к теме 1).

2 Петров А. А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: учеб. для хим.-технол. вузов и фак. /под ред. М. Д. Стадничука. – СПб.: Иван Федоров, 2008. – 621 с.

3 Лабораторные работы по органической химии. Изд. 4-е, под ред. О.Ф. Гинзбурга и А.А. Петрова. М.: Высш. школа, 1982.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

Тема: ОКИСЛЕНИЕ. СИНТЕЗ АНТРАХИНОНА ИЗ АНТРАЦЕНА

Цель работы: 1) изучить окисление ароматического углеводорода антрацена бихроматом калия в кислой среде;
2) ознакомиться с одним из методов очистки органических соединений – возгонкой.

Приобретаемые компетенции образовательной программы при изучении материала раздела – ОПК-1, ОПК-3, ПК-23.

После освоения материала бакалавр будет способен и готов использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности (ОПК-1); сможет использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире (ОПК-3); способен использовать знание свойств химических элементов, соединений и материалов на их основе для решения задач профессиональной деятельности (ПК-23).

Теоретическая часть

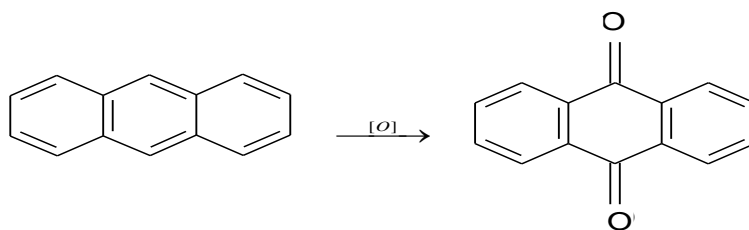
Окисление – один из важнейших методов органической химии. Его применяют для синтеза кислородсодержащих органических соединений или же для идентификации вещества. Известен широкий спектр окислителей – кислород, перманганат калия, хромовый ангидрид, хромовая смесь и др.

В лаборатории часто применяют окислительную смесь – бихроматы в разбавленной серной кислоте. Реакцию окисления в этих случаях обычно ведут в водной среде или в ледяной уксусной кислоте. Собственно, окислителем является кислород, образующийся в результате реакции:



Этим уравнением можно пользоваться для подсчёта количества окислителя, необходимого для реакции.

Окисление бихроматом в кислой среде используется для получения антрахинона из антрацена, трифенилкарбинола из трифенилметана, альдегидов и кетонов из соответствующих спиртов и т.д.



В ряде случаев применение кристаллогидрата бихромата натрия $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ предпочтительней, так как его растворимость в воде и в ледяной уксусной кислоте больше, чем у $K_2Cr_2O_7$.

Указания по технике безопасности

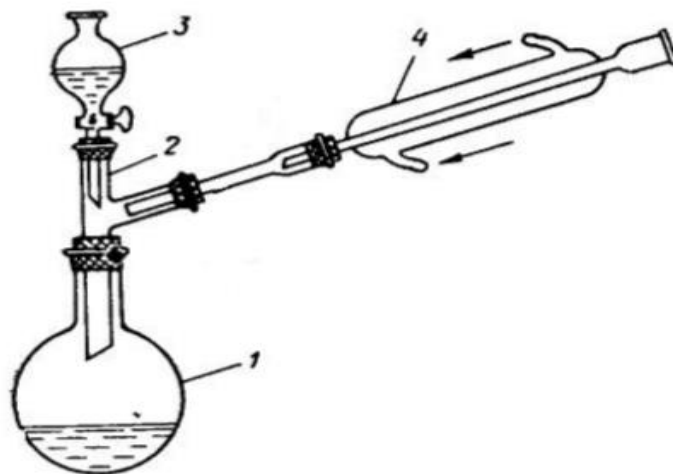
При проведении работы необходимо выполнять требования работы в химической лаборатории, приведенные в приложении 1 к лабораторной работе № 1.

Оборудование и материалы

Круглодонная колба вместимостью 200-250 см³; колба Бунзена на 200-300 см³; холодильник водяной; воронка Бюхнера; воронки фильтровальные (2 шт.); фарфоровая чашечка; антрацен 1 г; бихромат калия 1,5 г; серная кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) 5,4 см³.

Задания к работе

Алгоритм синтеза. В колбу, снабжённую обратным холодильником, помещают антрацен и раствор бихромата калия в 20 см³ воды (рисунок 5). Колбу нагревают на асбестовой сетке. Когда смесь закипит, то через верхний конец холодильника приливают (осторожно!) 5,4 см³ концентрированной серной кислоты. Кислоту приливают постепенно, пользуясь воронкой и защитными очками. Содержимое колбы продолжают нагревать, пока раствор не станет зелёным, на что требуется около 40 мин.



1 – реакционная колба на 200 см³; 2 – двурогий форштос, 3 – капельная воронка с окислительной смесью, 4 – обратный холодильник Либиха

Рисунок 5 – Схема прибора для получения антрахинона

Отделение и очистка антрахинона. Затем колбу охлаждают, приливают 100 см³ воды, осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера под вакуумом водоструйного насоса (рисунок 3.9). Кристаллы на фильтре промывают небольшим количеством холодной воды и высушивают на воздухе или в сушильном шкафу при температуре 50-70°С.

Очистка антрахинона. Сухой антрахинон (грязно-желтые кристаллы) очищают возгонкой (рисунок 3.1(а)). Для этого берут фарфоровую чашечку диаметром 8-10 см, помещают в нее осадок, покрывают кружком фильтровальной бумаги с проколотыми отверстиями. На кружок помещают опрокинутую воронку совставленным в нее сухим фильтром и нагревают фарфоровую чашечку на медленном огне до тех пор, пока воронка не станет теплой. После этого нагревание продолжают еще 10 мин., затем охлаждают.

Возогнаный антрахинон – желтые иглы – собирают, взвешивают и вычисляют выход. Обычно выход неочищенного продукта составляет примерно 90%.

Содержание отчета

Отчет по лабораторной работе выполняется на листах формата А4 и должен содержать:

- название работы;
- цель;
- реактивы и оборудование;
- описание проведения опытов и наблюдения по каждому из них;
- реакции, протекающие в ходе проведения эксперимента.

Его форма приведена в приложении 7.

Контрольные вопросы

1. Какие агенты-окислители применяют при окислении органических веществ? Напишите ионно-электронное и молекулярное уравнения реакции окисления антрацена в сернокислой среде: 1) дихроматом калия; 2) перманганатом калия.

2. Какой вид имеют структурные формулы антрацена и антрахинона? Какие положения в молекуле антрацена и почему наиболее активны при действии окислителей?
3. Какие существуют методы очистки органических соединений кроме возгонки? Какой научный термин применяют вместо возгонки?
4. Почему окисляется в указанных условиях антрацен, а бензол не окисляется? Где и для чего применяют антрахинон? Приведите схему синтеза ализарина.
5. Какую массу антрахинона (в г) вы должны получить при вышеуказанной загрузке реагентов, если практический выход красителя составит примерно 85,5 %?
6. Почему антрахинон окрашен? Укажите в его структуре хромофорную группировку.
7. Какую структуру имеет продукт окисления дифенилкарбинола хромовой смесью? Напишите полное уравнение этого окислительно-восстановительного превращения, используя метод полуреакций.

Меры предосторожности

- 1 При попадании на кожу серной кислоты нужно обожжённое место промыть сильной струёй воды.
- 2 При попадании кислоты или щёлочи в глаз нужно промывать его длительное время большим количеством воды, направляя нерезкую струю прямо в глаз.

Список рекомендуемой литературы

- 1 Соколов В.И. Органическая химия. Электронный учебный курс. Невинномысск, 2006 (тема 1; тесты для самоконтроля к теме 1).
- 2 Петров А. А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: учеб. для хим.-технол. вузов и фак. /под ред. М. Д. Стадничука. – СПб.: Иван Федоров, 2008. – 621 с.
- 3 Лабораторные работы по органической химии. Изд. 4-е, под ред. О.Ф. Гинзбурга и А.А. Петрова. М.: Высш. школа, 1982.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

Тема: ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

Цель работы: Изучение элементного состава органических соединений

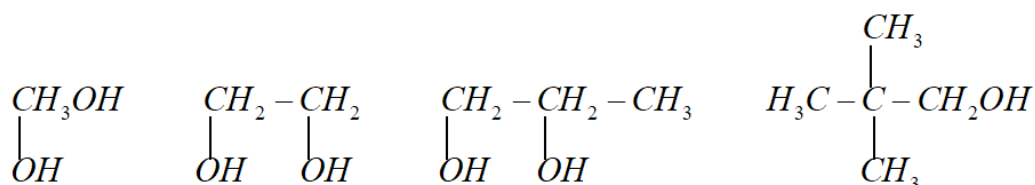
Приобретаемые компетенции образовательной программы при изучении материала раздела – ОПК-1, ОПК-3, ПК-23.

После освоения материала бакалавр будет способен и готов использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности (ОПК-1); сможет использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире (ОПК-3); способен использовать знание свойств химических элементов, соединений и материалов на их основе для решения задач профессиональной деятельности (ПК-23).

Теоретическая часть

Спирты – это производные предельных углеводородов с одной или несколькими гидроксильными (-окси) группами.

По числу гидроксигрупп различают: а) одноатомные; б) двухатомные; в) трёхатомные и многоатомные спирты.



Спирты, содержащие одну гидроксигруппу, делятся на первичные $R\text{CH}_2\text{OH}$, вторичные $(R)_2\text{CHOH}$ и третичные $(R)_3\text{COH}$.

Спирты (до C_{10} – жидкости) менее летучи, имеют более высокие температуры плавления и температуры кипения, лучше растворимы в воде, чем соответствующие им углеводороды. Однако различия уменьшаются по мере возрастания молярной массы. В этом различии большую роль играет полярность спиртов, связанная с наличием OH -группировки.

Прочность водородной связи здесь от 12,5 до 33,5 кДж/моль, что и уменьшает летучесть спиртов.

Метанол и этанол с водой смешиваются неограниченно. Относительно высокую растворимость имеет изопропиловый спирт.

Спирты не обладают ярко выраженными кислотными или основными свойствами; они практически нейтральны – не проводят электрический ток в заметной степени, т.к. радикал является донором электронной плотности, то электрический заряд (δ^-) на кислороде повышен и диссоциация связи $\text{O}-\text{H}$ проходит в меньшей степени, чем в воде.

Для спиртов характерно поглощение в инфракрасной области около 2,8 мкм (3600 см^{-1}) – валентные колебания неассоциированного гидроксила и около 3,1 мкм (3200 см^{-1}) – аналогичные колебания ассоциированного гидроксила.

Химические свойства спиртов обусловлены присутствием реакционноспособной гидроксильной группы OH . Реакции с участием этой группы проходят с разрывом связи $\text{O}-\text{H}$ или $\text{C}-\text{O}$.

Указания по технике безопасности

При проведении работы необходимо выполнять требования работы в химической лаборатории, приведенные в приложении 1 к лабораторной работе № 1.

Оборудование и материалы

1. Изоамиловый спирт;
2. Йод;
3. Металлический натрий;

4. Этанол;
5. Метанол;
6. Раствор с концентрацией $C(1/2 \text{ CuSO}_4) = 0,2 \text{ моль/дм}^3$;
7. Раствор с концентрацией $C(\text{NaOH}) = 0,2 \text{ моль/дм}^3$;
8. Раствор фуксинсернистой кислоты;
9. Раствор с концентрацией $C(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 1,0 \text{ моль/дм}^3$;
10. Раствор с концентрацией $C(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,5 \text{ моль/дм}^3$;
11. Раствор с концентрацией $C(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$;
12. Пробирки;
13. Ложечка;
14. Газовая горелка;
15. Дистиллированная вода.

Задания к работе

1. Свойства изоамилового спирта

Алгоритм измерений. Изоамиловый спирт (3-метилбутанол-1) имеет специфический запах. Познакомьтесь с ним и сравните с запахом этилового спирта.

Поместите в пробирку 3 капли изоамилового спирта, 8 капель воды и взболтайте. В противоположность низшим спиртам (метиловый, этиловый), легко растворим в воде, растворимость изоамилового спирта плохая (массовая доля $\square \square 3\%$).

Поэтому при взбалтывании изоамилового спирта с водой образуется жидкость – эмульсия, которая быстро расслаивается. Какое вещество образует верхний слой?

Помутнение неочищенного спирта – сырца при разбавлении его водой тоже объясняется присутствием в нем плохо растворимого в воде изоамилового спирта.

Добавьте в пробирку с полученной смесью изоамилового спирта и воды 1 каплю водного раствора йода в йодистом калии и взболтайте. При встряхивании содержимого пробирки верхний слой жидкости в пробирке окрашивается в желто – коричневый цвет. Объясните почему?

Кратко спишите в тетради характерные свойства изоамилового спирта.

2. Образование этилата натрия

Алгоритм измерений. Поместите в пробирку маленький кусочек металлического натрия. Добавьте 5 капель этанола и закройте отверстие пробирки пальцем. Сейчас же начинается бурное выделение водорода. По окончании реакции, не отрывая пальца от отверстия пробирки, поднесите ее к пламени горелки. При открытии пробирки водород воспламеняется, образуя маленькое колечко голубого цвета. На дне пробирки остается беловатый осадок этилата натрия. От прибавления 2-3 капель воды осадок растворяется.

Иногда наблюдается незначительная вспышка за счет остатков непрореагировавшего натрия (если его было больше, чем надо).

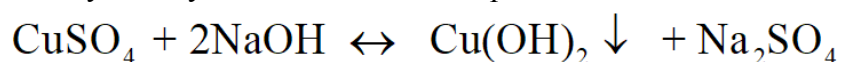
При добавлении 1 капли спиртового раствора фенолфталеина появляется красное окрашивание. Чем это можно объяснить?

Написать уравнения всех происходящих реакций в этом опыте.

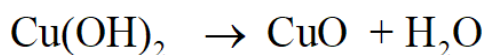
3. Реакция глицерина с гидроксидом меди в щелочной среде

Алгоритм измерений. Поместите в пробирку 6 капель раствора CuSO_4 , 5 капель раствора NaOH и взболтайте.

Появляется голубой студенистый осадок гидроксида меди:



При нагревании в щелочной среде до кипения полученный осадок гидроксида меди разлагается с образованием черного осадка оксида меди CuO :



Повторите опыт, но перед кипячением гидроксида меди добавьте в пробирку 2 капли глицерина. При взбалтывании осадок растворяется. Появляется темно-синее окрашивание от образовавшегося глицерата меди. Нагрейте до кипения полученный раствор и убедитесь в том, что раствор глицерата меди при кипячении не разлагается. Привести уравнение реакции образования глицерата меди.

4. Окисление метанола нагретой медной спиралью

Алгоритм измерений. Поместите в пробирку 2 капли метанола. Возьмите небольшую спираль из медной проволоки. Держа спираль за верхний конец, нагревайте ее до красна в пламени горелки. Удалив спираль из огня, убедитесь, что она покрылась слоем оксида меди черного цвета. Еще горячую спираль опустите в пробирку со спиртом. Черная поверхность спирали мгновенно превращается в золотистую. Почему?

Одновременно можно определить образование формальдегида по характерному резкому запаху. Объясните и напишите соответствующие уравнения реакции.

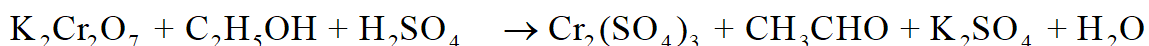
Более убедительным доказательством появления формальдегида служит цветная реакция с фуксинсернистой кислотой. Для проведения этой реакции удалите из пробирки медную спираль и введите в пробирку 2 капли раствора фуксинсернистой кислоты. В присутствии формальдегида появляется интенсивное окрашивание. Какое? Что с ним происходит во времени? Напишите полное уравнение реакции окисления метанола оксидом меди (+2).

5. Окисление этанола хромовой смесью

Алгоритм измерений. Кроме описанного окисления спирта нагретой медной спиралью, этанол можно окислить хромовой смесью. Для этого введите в пробирку 3 капли этанола спирта, добавьте 1 каплю раствора серной кислоты и 2 капли раствора бихромата калия. Проверьте, можно ли в данном случае заменить серную кислоту соляной?

Полученный оранжевый раствор нагрейте над пламенем горелки до начала изменения цвета. Обычно уже через несколько секунд цвет раствора становится синевато-зеленым (цвет солей хрома (+3)). Одновременно ощущается характерный запах уксусного альдегида. С помощью пипетки введите 1 каплю полученного раствора в пробирку, предварительно поместив туда 3 капли раствора фуксинсернистой кислоты. Появляется розовато-фиолетовая окраска (цветная реакция на альдегид).

Схема уравнения протекающей реакции:



Напишите полное уравнение этой ОВР, используя метод полуреакций.

Примечание. В опыте используются растворы H_2SO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с концентрациями, приведенными в перечне реактивов.

6. Окисление этанола перманганатом калия

Алгоритм измерений. Кроме дихромата калия для окисления спиртов можно применять и другие окислители, например, соли марганцевой кислоты – перманганат калия.

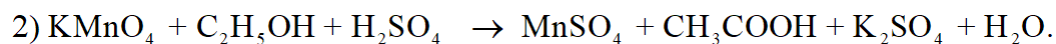
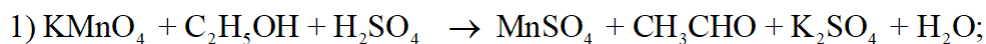
Поместите в пробирку 3 капли этанола, 3 капли раствора KMnO_4 и 4 капли раствора H_2SO_4 . Проверьте, можно ли в данном случае заменить серную кислоту соляной?

Слегка нагрейте пробирку над пламенем горелки. Сразу же начинается обесцвечивание розового раствора. Выпадают бурые хлопья оксидов марганца, которые при избытке H_2SO_4 растворяются, давая бесцветный раствор сульфата марганца (+2). Ощущается характерный запах уксусного альдегида.

Примечание. Часть уксусного альдегида при этом окисляется до уксусной кислоты.

Поместите в пробирку 3 капли раствора фуксин сернистой кислоты и добавьте 1 каплю обесцвеченного раствора. Постепенно начинается порозовение раствора. Почему? Объясните.

Схемы протекающих реакций:



Содержание отчета

Отчет по лабораторной работе выполняется на листах формата А4 и должен содержать:

- название работы;
- цель;
- реактивы и оборудование;
- описание проведения опытов и наблюдения по каждому из них;
- реакции, протекающие в ходе проведения эксперимента.

Его форма приведена в приложении 7.

Контрольные вопросы

1. Получите изоамиловый спирт из формальдегида и реактива Гриньяра (типа R-MgX). Как реагирует этот спирт: 1) с уксусной кислотой; 2) с этанолом; 3) с водой?

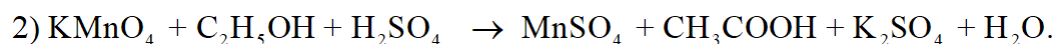
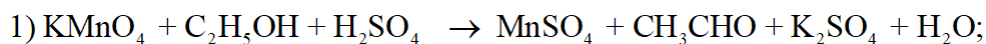
2. Получите этанол: 1) из этилена; 2) из уксусного альдегида. Назовите продукт, образующийся при реакции муравьиной кислоты с этанолом. Опишите химические и физические свойства этанола.

3. Опишите свойства глицерина (по справочнику) как получают глицерин в промышленности. Приведите уравнения реакции, применение.

4. Каковы физические свойства метанола? Как его получают?

5. Каковы физиологические свойства метанола? Каковы последствия при отравлении этим спиртом?

6. Какова общая сумма стехиометрических коэффициентов в следующих уравнениях реакций:



Список рекомендуемой литературы

1 Соколов В.И. Органическая химия. Электронный учебный курс. Невинномысск, 2006 (тема 1; тесты для самоконтроля к теме 1).

2 Петров А. А., Бальян Х.В., Троценко А.Т. Органическая химия: учеб. для хим.-технол. вузов и фак. /под ред. М. Д. Стадничука. – СПб.: Иван Федоров, 2008. – 621 с.

3 Лабораторные работы по органической химии. Изд. 4-е, под ред. О.Ф. Гинзбурга и А.А. Петрова. М.: Высш. школа, 1982.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

Тема: КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

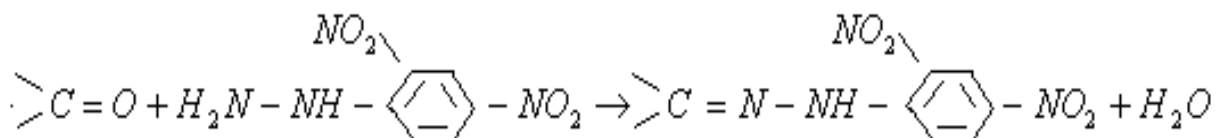
Цель работы: Изучение основных свойств альдегидов и кетонов

Приобретаемые компетенции образовательной программы при изучении материала раздела – ОПК-1, ОПК-3, ПК-23.

После освоения материала бакалавр будет способен и готов использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности (ОПК-1); сможет использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире (ОПК-3); способен использовать знание свойств химических элементов, соединений и материалов на их основе для решения задач профессиональной деятельности (ПК-23).

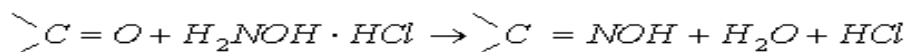
Теоретическая часть

Карбонильные соединения можно обнаружить по реакциям с фенилгидразином. Лучшие результаты дают и наиболее часто применяются 2,4-динитрофенилгидразин, п-нитрофенилгидразин, и п-карбоксифенилгидразин:



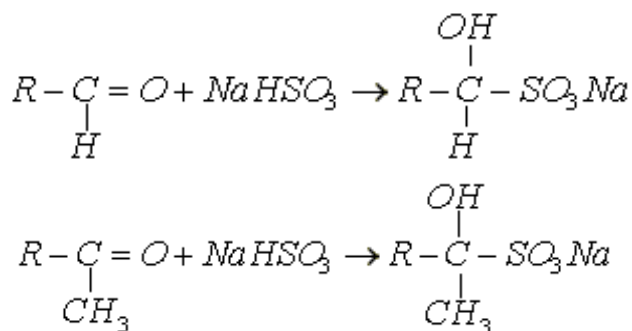
Образующиеся в этой реакции, замещенные фенилгидразоны плохо растворимые в воде и поэтому обнаружение карбонильных соединений можно проводить в разбавленных водных растворах.

Соединения, содержащие карбонильную группу, при взаимодействии с хлоридом гидросиламина (солянокислым гидросиламином) выделяют свободную соляную кислоту

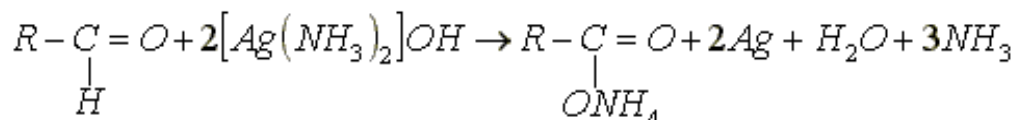


Изменение pH среды можно обнаружить по изменению окраски индикатора, например метилового оранжевого.

Альдегиды и алифатические метилкетоны реагируют с гидросульфитом натрия с образованием хорошо кристаллизующихся гидросульфитных соединений, которые являются солями (α -оксисульфокислот):

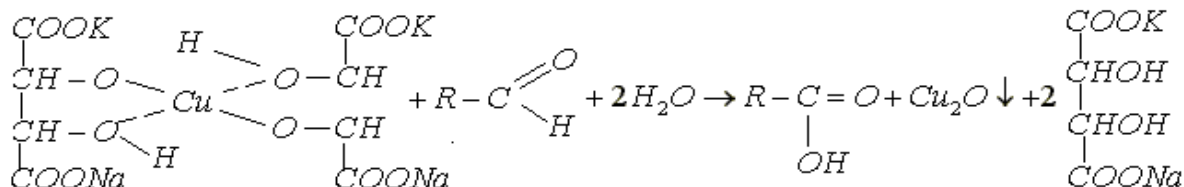


Все альдегиды восстанавливают аммиачный раствор оксида серебра:



Выделяющееся металлическое серебро оседает на стенках пробирки в виде зеркала. Эту реакцию могут также давать некоторые ароматические амины, многоатомные фенолы и diketоны.

Альдегиды жирного ряда восстанавливают медь (+2) в медь (+1). В качестве реактива, содержащего ионы Cu^{+2} , применяется реактив Фелинга. Реактив Фелинга готовят перед употреблением, смешивая два раствора: раствор сульфата меди (+2) и щелочной раствор сегнетовой соли (калиево-натриевой соли винной кислоты). При сливании растворов образуется гидроксид меди (+2), которая с сегнетовой солью дает комплексное соединение типа глюконата меди:

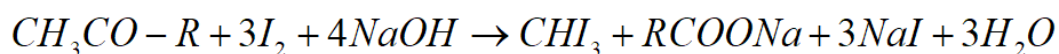


Ароматические альдегиды эту реакцию не дают!

Альдегиды дают цветную реакцию с раствором фуксинсернистой кислоты (реактив Шиффа). Бесцветный реактив, приготовленный из фуксина действием сернистого ангидрида, в присутствии альдегидов приобретает фиолетово-пурпурную окраску. Образующиеся окрашенные соединения обесцвечиваются при добавлении избытка минеральной кислоты, за исключением более устойчивого производного формальдегида.

Некоторые кетоны и ненасыщенные соединения вызывают частичное восстановление первоначальной окраски фуксина. Поэтому возникновение слабой розовой окраски не считается положительной пробой. Некоторые ароматические альдегиды не дают положительной пробы.

Эту реакцию дают метилкетоны и вещества, способные при окислении образовывать ацетильную группу:



Указания по технике безопасности

При проведении работы необходимо выполнять требования работы в химической лаборатории, приведенные в приложении 1 к лабораторной работе № 1.

Оборудование и материалы

1. Раствор хлорида 2,4-динитрофенилгидразиния;
2. Ацетон;
3. Метилэтилкетон;
4. Формалин;
5. Раствор хлорида гидроксилamina $\square = 2\%$;
6. Индикатор метиловый оранжевый;
7. Бензальдегид;
8. Гидросульфит натрия;
9. Реактив Фелинга;
10. Сульфат меди (+2) ;
11. Щелочной раствор сегнетовой соли ;
12. Раствора глюкозы $\square = 1\%$;
13. Раствор фуксинсернистой кислоты;
14. Концентрированный раствор йода в КJ;
15. Раствор NaOH ($\square = 10\%$);
16. Уксуснокислый натрий;
17. Раствор нитропрусида натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$;
18. Раствор уксусной кислоты с $\text{C}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2$ моль/дм³;
19. Пробирки;
20. Ложечка;

21. Газовая горелка;
22. Воронка;
23. Дистиллированная вода;
24. Пробирка с газоотводной трубкой.

Задания к работе

1. Реакция с 2,4-динитрофенилгидразином

Алгоритм измерений. Наливают в три пробирки по 1 см³ солянокислого раствора 2,4-динитрофенилгидразина и добавляют по 1-2 капли: в первую – ацетона, во вторую – метилэтилкетона, в третью – формалина. Наблюдают выделение желтых осадков.

2. Реакции с солянокислым гидроксиламином

Алгоритм измерений. В пробирку наливают 2 см³ раствора хлорида гидроксиламины, добавляют 1 см³ ацетона, затем несколько капель метилового оранжевого. Сравнивают окраску раствора с окраской метилового оранжевого в растворе хлорида гидроксиламины. Опыт повторяют с метилэтилкетонном и бензальдегидом.

3. Реакции с гидросульфитом натрия

Алгоритм измерений. В пробирку наливают 1 см³ ацетона, прибавляют 1 см³ насыщенного раствора гидросульфита натрия и взбалтывают. Вскоре появляются бесцветные кристаллы гидросульфитного производного. Опыт повторяют с бензальдегидом.

4. Реакция с аммиачным раствором оксида серебра

Алгоритм измерений. В тщательно промытую пробирку с 5 см³ комплекса гидроксид диамина серебра (+1) добавляют 5 капель формалина и смесь осторожно нагревают на водяной бане до 60-70⁰С. Выделяющееся металлическое серебро оседает на стенках пробирки в виде металлического зеркала.

5. Реакция с реактивом Фелинга

Алгоритм измерений. Приготавливают в пробирке реактив Фелинга, сливая по 1 см³ исходных растворов и прибавляют 2 см³ раствора глюкозы ($\omega = 1\%$). Верхнюю часть содержимого пробирки нагревают в пламени горелки до начала кипения и наблюдают появление желтого или красного осадка Cu₂O. Параллельно проводят реакции с формалином и бензальдегидом, прибавляем к 2 см³ реактива Фелинга (по отдельности) по 2-3 капли формалина и 1-2 капли бензальдегида. Наблюдают происходящие изменения.

6. Реакция с фуксинсернистой кислотой

Алгоритм измерений. В три пробирки наливают по 1 см³ бесцветного раствора фуксинсернистой кислоты и добавляют в одну из них несколько капель водного раствора формальдегида (формалина), в другую бензальдегида, в третью – несколько капель ацетона. К реакционным смесям, содержащим альдегиды, прибавляют затем по 0,5 см³ концентрированной соляной кислоты и наблюдают происходящие изменения.

7. Йодоформная проба

Алгоритм измерений. К 1 см³ воды, содержащему 1 каплю ацетона, прибавляют сначала 2 капли концентрированного раствора J₂ в КJ и затем по каплям раствор NaOH ($\omega = 10\%$). Окраска йода исчезает и одновременно выделяется обильный осадок CHJ₃. Образование осадка на холоду характерно для ацетона, для других соединений требуется выдержка или нагревание реакционной смеси.

8. Получение ацетона из уксуснокислого натрия

Алгоритм измерений. В сухую пробирку, снабженную газоотводной трубкой поместите около 0,1 г, обезвоженного, путем сплавления, уксуснокислого натрия. Высота слоя должна быть 6-8 мм. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Нижний конец трубки опустите в пробирку с 10 каплями воды. Нагрейте пробирку с CH₃COONa в пламени горелки. Уксуснокислый натрий сначала плавится, потом начинает вспучиваться от паров ацетона, которые перегоняются, а затем конденсируются в воде. Через несколько секунд реакция прекращается. После остывания реакционной пробирки добавьте в нее 1

каплю концентрированной HCl. Наблюдается сильное вспенивание от выделения двуокиси углерода.

9. Цветная реакция на ацетон с нитропруссидом натрия

Алгоритм измерений. Поместите в пробирку 1 каплю раствора нитропрусида натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ 5 капель воды и 1 каплю водного раствора ацетона. При добавлении 1 капли NaOH появляется красное окрашивание, которое от добавления 1 капли раствора CH_3COOH , принимает вишнево-красный оттенок.

10. Альдольная и кротоновая конденсации этанала

Алгоритм измерений. К 1-2 см³ ацетала (уксусного альдегида) добавляют половинный объем раствора щелочи и смесь медленно нагревают до начала кипения. Жидкость постепенно приобретает резкий запах, желтеет и бурет. На дне пробирки выделяется полужидкая «альдегидная смола».

Напишите реакции последовательного превращения этанала в альдоль, затем в кротоновый альдегид.

11. Синтез уротропина

Алгоритм измерений. В тарированную фарфоровую чашку помещают 5-7 см³ формалина и взвешивают (на технических весах). Затем добавляют в чашку при перемешивании концентрированный раствор аммиака до появления его устойчивого запаха. Смесь выпаривают на сетке при перемешивании до небольшого объема, а затем полностью, но на водяной бане. Чашку с сухим остатком снова взвешивают. Сухой кристаллический уротропин образуется с практически количественным выходом.

Рассчитайте по массе полученного уротропина содержание (в %) в исходном формалине.

Отношение уротропина к кислотам и щелочам. Кристаллы уротропина (0,2- 0,5 г) нагревают с 1 см³ разбавленной серной кислоты. Ощущается резкий запах. Какое вещество является источником этого запаха?

Затем полученную жидкость охлаждают и осторожно добавляют к ней 1 см³ концентрированного раствора щелочи и снова нагревают до кипения. Какой запах при этом ощущается?

Напишите уравнения реакций уротропина с серной кислотой и щелочью.

Содержание отчета

Отчет по лабораторной работе выполняется в тетради и должен содержать:

- название работы;
- цель;
- реактивы и оборудование;
- описание проведения опытов и наблюдения по каждому из них;
- реакции, протекающие в ходе проведения эксперимента.

Контрольные вопросы

1. Являются ли альдегиды и кетоны реакционноспособными соединениями?
2. Как называют продукты реакций альдегидов и кетонов с растворами 2,4-динитрофенилгидразина, п-нитрофенилгидразином и п-карбокситолилгидразином?
3. Какого цвета осадки фенилгидразонов? Напишите уравнения реакций их образования, если в реакцию введены 2,4-динитрофенилгидразин и:
1) формальдегид; 2) ацетон; 3) бутанон.
4. Как называют продукты реакций альдегидов и кетонов с солянокислыми растворами гидросиламина? В реакцию введены гидросиламин и: 1) этаналь; 2) ацетон; 3) бутанон. Напишите уравнения реакций.

5. Какого цвета осадки, образующиеся при взаимодействии гидросульфита натрия с этаналем и диметилкетонем? Напишите уравнения реакций.
6. Как реагирует этаналь с аммиачным раствором оксида серебра и с реактивом Фелинга? Напишите уравнения реакций. Вступают ли в эти реакции кетоны?
7. Как можно получить йодоформ? Опишите последовательно протекающие при этом реакции.
8. Можно ли получить ацетон прокаливанием CH_3COONa ? Как выглядит соответствующее уравнение реакции?
9. Что такое уротропин? Каков алгоритм его синтеза?
10. Какие процессы протекают при обработке раствора уротропина концентрированными растворами серной кислоты и гидроксида натрия? Напишите уравнения протекающих при этом реакций.

Список рекомендуемой литературы

1. Соколов В.И. Органическая химия. Электронный учебный курс. Невинномысск, 2006 (тема 1; тесты для самоконтроля к теме 1).
2. Петров А. А., Бальян Х.В., Троценко А.Т. Органическая химия: учеб. для хим.-технол. вузов и фак. /под ред. М. Д. Стадничука. – СПб.: Иван Федоров, 2008. – 621 с.
3. Лабораторные работы по органической химии. Изд. 4-е, под ред. О.Ф. Гинзбурга и А.А. Петрова. М.: Высш. школа, 1982.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

Тема: ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАСЫЩЕННЫХ КИСЛОТ

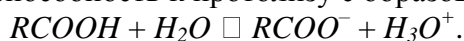
Цель работы: Изучение карбоновых кислот и их основных свойств

Приобретаемые компетенции образовательной программы при изучении материала раздела – ОПК-1, ОПК-3, ПК-23.

После освоения материала бакалавр будет способен и готов использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности (ОПК-1); сможет использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире (ОПК-3); способен использовать знание свойств химических элементов, соединений и материалов на их основе для решения задач профессиональной деятельности (ПК-23).

Теоретическая часть

Общая формула карбоновых кислот алифатического ряда $C_nH_{2n+1}COOH$ или. В качественном анализе карбоновых кислот используют их кислотные свойства, то есть их способность к протолиту с образованием катиона гидроксония H_3O^+ :



Для получения производных важны реакции замещения водорода или гидроксила в группе $-COOH$.

Указания по технике безопасности

При проведении работы необходимо выполнять требования работы в химической лаборатории, приведенные в приложении 1 к лабораторной работе № 1.

Оборудование и материалы

1. Раствор уксусной кислоты;
2. Индикатор (фенолфталеин) ;
3. Цинк металлический;
4. Железо металлическое;
5. Медная проволока;
6. Карбонат натрия (порошок).

Задания к работе

1. Действие кислот на индикаторы

К растворам органических кислот (муравьиной, уксусной) приливают немного индикатора – лакмуса (можно взять лакмусовую бумагу). Наблюдается изменение окраски индикатора.

2. Взаимодействие кислот с металлами

Алгоритм измерений. В три пробирки наливают равное количество раствора органической кислоты (муравьиной). В первую пробирку бросают кусочек цинка, во вторую – железа и в третью медную проволоку. Как идут реакции с металлами, и сделать вывод о силе этих кислот (сравнить их с минеральными кислотами).

3. Взаимодействие кислот с основаниями

Алгоритм измерений. К раствору щелочи, подкрашенному фенолфталеином добавляют по каплям раствор уксусной кислоты, пока не обесцветится фенолфталеин. Составить уравнение реакции.

4. Взаимодействие кислот с солями

Алгоритм измерений. В пробирку с отводной трубкой помещают 1-2 г карбоната натрия и приливают 4-5 см³ раствора уксусной кислоты. Пробирку закрывают пробкой и отводную трубку помещают в пробирку с известковой водой. Что наблюдают? Сделать вывод. Записать уравнение реакции.

5. Окисление муравьиной кислоты

Алгоритм измерений. В пробирку с газоотводной трубкой вливают 0,5 см³ муравьиной кислоты, 1 см³ разбавленной серной кислоты, 1-2 см³ разбавленного раствора КМnO₄. Осторожно нагревают смесь до начала кипения, погрузив конец газоотводной трубки в пробирку с известковой водой. Что происходит? Написать уравнение реакции.

6. Окисление муравьиной кислоты аммиачным раствором гидроксида серебра.

Реакция серебряного зеркала

Алгоритм измерений. В пробирку с аммиачным раствором гидроксида серебра добавляют 0,6 см³ муравьиной кислоты, нагревают пробирку. Что наблюдаете? Написать уравнение реакции.

Примечание. Иногда вместо зеркала образуется черный осадок!

7. Получение ацетата железа и его протолиз

Алгоритм измерений. В пробирку наливают 2-3 см³ раствора ацетата натрия и приливают несколько капель раствора хлорида железа (+3). Получают темно-красный раствор – результат образования ацетата железа (+3). Содержимое пробирки нагревают, наблюдают выпадение хлопьевидный осадок. Что это за осадок? Записать уравнение реакции протолиза ацетата железа.

8. Синтез и реакции уксуснокислого эфира

Алгоритм измерений. В пробирку наливают по 2 см³ уксусной кислоты и этилового спирта, около 0,5 см³ концентрированной серной кислоты – катализатор. Смесь нагревают, затем вливают в холодную воду. Определяют запах продукта реакции. Записать уравнение этерификации.

Содержание отчета

Отчет по лабораторной работе выполняется в тетради и должен содержать:

- название работы;
- цель;
- реактивы и оборудование;
- описание проведения опытов и наблюдения по каждому из них;
- реакции, протекающие в ходе проведения эксперимента.

Контрольные вопросы

1. Каковы формулы масляной, щавелевой и янтарной кислот? Назовите эти кислоты по международной и рациональной номенклатурам. Приведите уравнения их протолиза.
2. Какую формулу имеет метановая кислота. Укажите её специфические свойства. Почему степень протолиза этой кислоты на порядок превышает степени протолиза других монокарбоновых кислот?
3. Какие реакции называют реакциями этерификации? Напишите уравнение реакции этерификации для изомасляной кислоты и пропанола-2. Каков механизм этого процесса?
4. Как из метанола двумя способами можно получить этановую кислоту?
5. Как превратить 3-метилбутанол-1 в изобутиламин? Напишите соответствующие уравнения реакций.
6. По какому механизму протекает реакция уксусной кислоты и этилового спирта?

Список рекомендуемой литературы

- 1 Соколов В.И. Органическая химия. Электронный учебный курс. Невинномысск, 2006 (тема 1; тесты для самоконтроля к теме 1).
- 3 Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия. Санкт-Петербург: Иван Федоров, 2002.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10

Тема: АЦИЛИРОВАНИЕ. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ИЗОАМИЛАЦЕТАТА

Цель работы: Изучение реакции ацилирования одноатомных спиртов

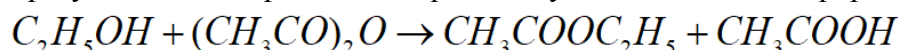
Приобретаемые компетенции образовательной программы при изучении материала раздела – ОПК-1, ОПК-3, ПК-23.

После освоения материала бакалавр будет способен и готов использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности (ОПК-1); сможет использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире (ОПК-3); способен использовать знание свойств химических элементов, соединений и материалов на их основе для решения задач профессиональной деятельности (ПК-23).

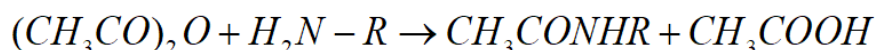
Теоретическая часть

Ацилированием называют реакции замещения водорода спиртовой или аминогруппы на остаток карбоновой кислоты или ацил R-C=O .

В результате ацилирования спиртов получают сложные эфиры:



При ацилировании аминов образуются одно- и двузамещённые амины:



Кроме ангидридов кислот, в качестве ацилирующих агентов применяют непосредственно карбоновые кислоты или их хлорангидриды.

Из алифатического ряда наиболее часто для ацилирования применяют уксусный ангидрид или хлористый ацетил, из алифатического – хлористый бензоил $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$.

Введение ацильного остатка R-C=O позволяет получать ряд ценных препаратов или же применяется для защиты аминогруппы от окисления.

Указания по технике безопасности

При проведении работы необходимо выполнять требования работы в химической лаборатории, приведенные в приложении 1 к лабораторной работе № 1.

Оборудование и материалы

Колба круглодонная на 100 см³; водоотделитель; холодильник Либиха; мерный цилиндр на 10 см³; установка для фракционной перегонки; делительная воронка; термометр; уксусная кислота (ледяная; $\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$) 15 г; изоамиловый спирт 22,5 г ($\rho = 0,81 \text{ г/см}^3$); серная кислота ($\rho = 1,83 \text{ г/см}^3$).

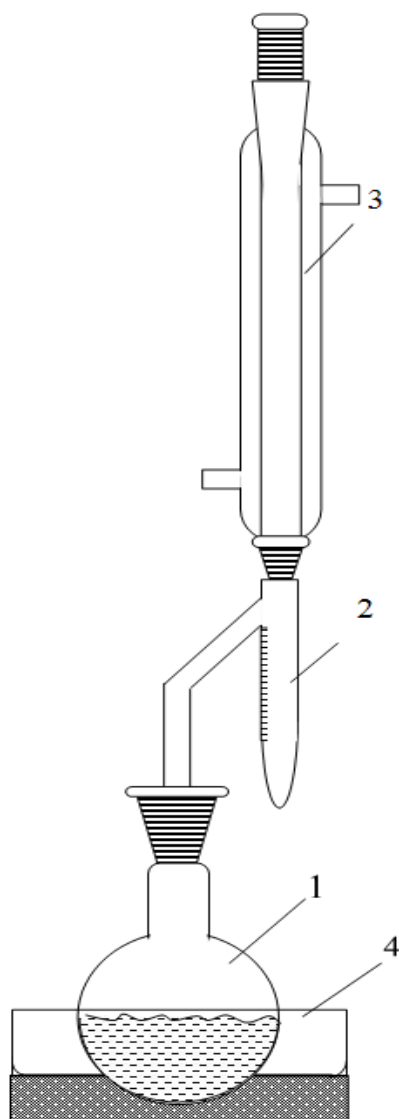
Задания к работе

Алгоритм проведения синтеза. В круглодонную колбу с водоотделителем и обратным холодильником (рисунок 6) помещают смесь ледяной уксусной кислоты и изоамилового спирта. Прибавляют 2-4 капли концентрированной серной кислоты и бросают несколько «кипелок». Смесь кипятят на песчаной бане. Постепенно в ловушку собирается вода. Реакцию заканчивают, когда выделится количество воды, примерно равное рассчитанному.

Отделение и очистка. Полученный эфир переносят в делительную воронку, промывают водой, 5%-ным раствором соды и вновь водой (до нейтральной реакции) и сушат безводным сульфатом натрия или магния. Затем продукт перегоняют из колбы, снабженной дефлегматором. Основная фракция отгоняется при 138-1420С. Выход 60-65%.

Выход эфира определяют сразу после сушки безводным сульфатом натрия, замеряя его объём мерным цилиндром ($\rho = 0,87 \text{ г/см}^3$).

Аналогично синтезируется уксуснобутиловый эфир. Основная фракция отгоняется при 124-125⁰С.



1 – колба; 2 – ловушка Дина-Старка; 3 – холодильник; 4 – песчаная баня

Рисунок 6 – Установка для получения изоамилацетата

Примечание. Для проведения реакции можно использовать 80%-ную уксусную кислоту.

Меры предосторожности

Помните! Уксусный ангидрид обладает лакриматорным действием (вызывает слезотечение)! При попадании на кожу быстро смыть сильной струёй воды. Ацилирование можно проводить лишь в лаборатории с хорошо действующей вентиляцией.

Содержание отчета

Отчет по лабораторной работе выполняется на листах формата А4 и должен содержать:

- название работы;
- цель;
- реактивы и оборудование;
- описание проведения опытов и наблюдения по каждому из них;
- реакции, протекающие в ходе проведения эксперимента.

Его форма приведена в приложении 7.

Контрольные вопросы

1. Какова схема реакции синтеза изоамилацетата? Назовите этот эфир строго соблюдая правила номенклатуры ИЮПАК.
2. Для чего служит насадка Дина-Старка?
3. Какое теоретическое количество воды должно выделиться при данной загрузке реактивов? Почему практически оно может оказаться большим?
4. С какой целью ацилируют изоамиловый спирт и где используется полученный продукт?
5. Почему ацилирование изоамилового спирта ведут в присутствии серной кислоты? Приведите соответствующие уравнения реакций.
6. Как выглядит схема механизма ацилирования изоамилового спирта уксусным ангидридом?
7. Скаким выходом (в %) образуется изоамилацетат, если выделено $13,5 \text{ см}^3$ этого эфира (количества реагентов см. выше)?
8. Какие ацилирующие агенты применяют в органическом синтезе? Напишите уравнения реакций ацилирования изоамилового спирта: 1) хлористым ацетилом; 2) ледяной уксусной кислотой. Какой из ацилирующих агентов является наиболее активным?

Список рекомендуемой литературы

- 1 Соколов В.И. Органическая химия. Электронный учебный курс. Невинномысск, 2006 (тема 1; тесты для самоконтроля к теме 1).
- 2 Петров А. А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: учеб. для хим.-технол. вузов и фак. /под ред. М. Д. Стадничука. – СПб.: Иван Федоров, 2008. – 621 с.
- 3 Лабораторные работы по органической химии. Изд. 4-е, под ред. О.Ф. Гинзбурга и А.А. Петрова. М.: Высш. школа, 1982.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11

Тема: АСПИРИН

Цель работы: Изучение реакции ацилирования ароматических кислот

Приобретаемые компетенции образовательной программы при изучении материала раздела – ОПК-1, ОПК-3, ПК-23.

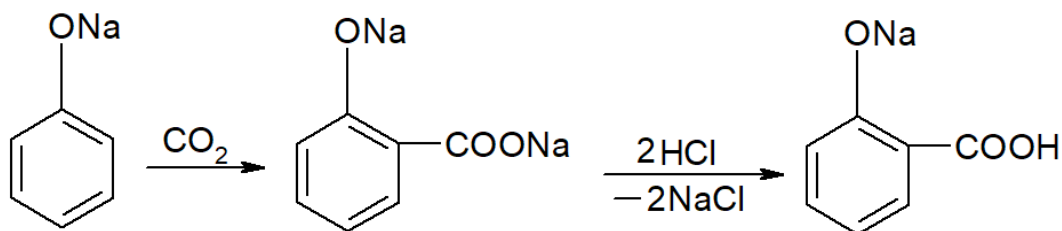
После освоения материала бакалавр будет способен и готов использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности (ОПК-1); сможет использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире (ОПК-3); способен использовать знание свойств химических элементов, соединений и материалов на их основе для решения задач профессиональной деятельности (ПК-23).

Теоретическая часть

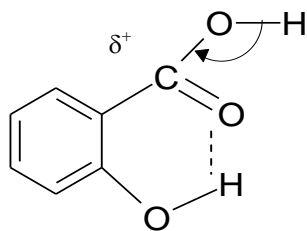
Аренкарбоксылы – это вещества, содержащие в качестве функциональных одну или несколько карбоксильных $-COOH$ групп.

Этот класс соединений чрезвычайно многообразен – это ди- и полиаренкарбоксылы, их функциональные производные: эфиры, ангидриды, амиды, ароилгалиды и др.

Салициловая кислота или *о-гидроксибензойная* получается путем насыщения щелочного раствора фенолята натрия CO_2 при давлении 4-7 атм и нагревании до $125^\circ C$. Водный раствор подкисляют и выделяют с почти количественным выходом салициловую кислоту:

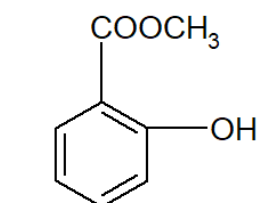


Салициловая кислота значительно сильнее бензойной и *m*- и *p*-изомеров. Орто-эффект *ОН*-группы объясняют наложением на индукционный и сопряжения эффекты пространственного влияния, а именно – образованием водородной связи между функциональными группами, что значительно увеличивает δ^+ -заряд на карбоксильном углероде:

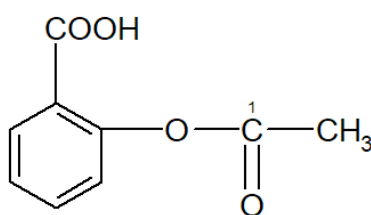


Сама салициловая кислота – сильное дезинфицирующее средство; её натриевая соль применяется как лекарство при суставном ревматизме.

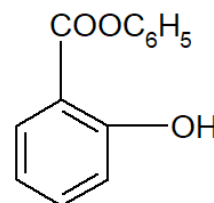
Эфиры салициловой кислоты хорошие антисептики:



метилсалицилат

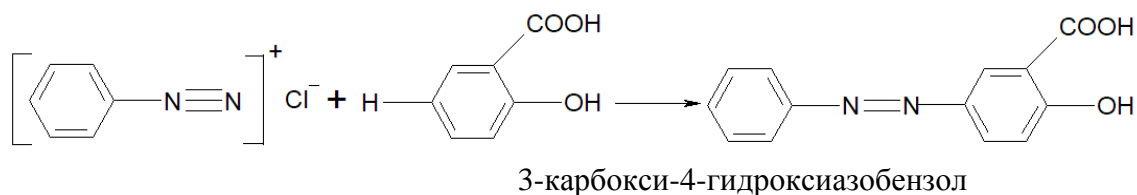


аспирин



салол

В значительных количествах аспириновую кислоту применяют для синтеза красителей (дiazosотавляющая). Один из таких примеров:



Указания по технике безопасности

При проведении работы необходимо выполнять требования работы в химической лаборатории, приведенные в приложении 1 к лабораторной работе № 1.

Оборудование и материалы

Коническая колба на 250 см³; термометр до 100°C; колба Бунзена; воронка Бюхнера; салициловая кислота 5 г; уксусный ангидрид (ρ = 1.08) 8 г; серная кислота (ρ = 1.84 г/см³) 0.3 – 0.5 см³.

Задания к работе

В коническую колбу помещают 5 г салициловой кислоты, 8 г уксусного ангидрида, 7-8 капель концентрированной серной кислоты. Смесь тщательно перемешивают, нагревают на водяной бане до 60°C (температура реакционной смеси) и выдерживают при этой температуре 20 минут, перемешивая жидкость термометром. Дают жидкости остыть, перемешивая её ещё некоторое время.

По охлаждении жидкость выливают в 100 см³ воды, хорошо перемешивают и отсасывают выделившуюся ацетилсалициловую кислоту на воронке Бюхнера. Сырой продукт перекристаллизовывают из разбавленной (1:1) уксусной кислоты. Высушивают и взвешивают, вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

Аспирин должен давать отрицательную реакцию на хлорное железо.

Содержание отчета

Отчет по лабораторной работе выполняется на листах формата А4 и должен содержать:

- название работы;
- цель;
- реактивы и оборудование;
- описание проведения опытов и наблюдения по каждому из них;
- реакции, протекающие в ходе проведения эксперимента.

Его форма приведена в приложении 7.

Контрольные вопросы

1 Напишите структурные формулы следующих ареновых кислот и приведите их названия по номенклатуре ИЮПАК:

1) о-толуиловая; 2) салициловая; 3) антралиловая; 4) анисовая; 5) фенилуксусная; 6) фталевая; 7) коричная.

3 Какие ароматические кислоты могут быть получены при окислении следующих веществ:

- 1) м-нитробензальдегид; 2) 3-гидроксипропилбензол;
- 3) 1,3-диметил-5-этилбензол; 4) о-, м- и п-ксилолы?

4 Предложите схему синтеза м-аминобензойной кислоты и бромбензола. Все соединения назовите по номенклатуре ИЮПАК.

5 Получите бензойную кислоту из нитробензола.

8 Предложите схемы следующих превращений:

- 1) $C_6H_5 - Br \rightarrow C_6H_5 - CONH_2$;
- 2) $CH_3 - C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 - COOCH_3$;
- 3) $C_6H_5 - Br \rightarrow 2,4,6$ – тринитробензойная кислота.

9 Какими химическими методами можно разделить смеси:

- 1) ацетофенон и бензойная кислота;
- 2) бензойная кислота и фенол;
- 3) бензальдегид, бензиловый спирт и бензойная кислота?

10 Установите строение вещества $C_7H_4OCl_2$, которое легко подвергается протолизу до $C_7H_5O_2Cl$, а при взаимодействии с аммиаком образует вещество C_7H_6NOCl из которого при протолизе получается п-хлорбензойная кислота.

Список рекомендуемой литературы

- 1 Соколов В.И. Органическая химия. Электронный учебный курс. Невинномысск, 2006 (тема 1; тесты для самоконтроля к теме 1).
- 2 Петров А. А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: учеб. для хим.-технол. вузов и фак. /под ред. М. Д. Стадничука. – СПб.: Иван Федоров, 2008. – 621 с.
- 3 Лабораторные работы по органической химии. Изд. 4-е, под ред. О.Ф. Гинзбурга и А.А. Петрова. М.: Высш. школа, 1982.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12

Тема: ДИАЗОТИРОВАНИЕ И АЗОСОЧЕТАНИЕ. МЕТИЛОРАНЖ – СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

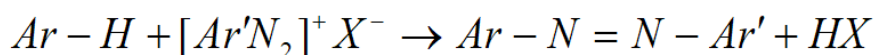
Цель работы: Изучение реакции азосочетания на примере синтеза метилоранжа

Приобретаемые компетенции образовательной программы при изучении материала раздела – ОПК-1, ОПК-3, ПК-23.

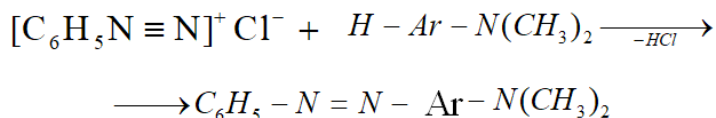
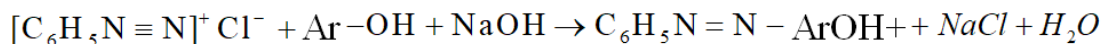
После освоения материала бакалавр будет способен и готов использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности (ОПК-1); сможет использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире (ОПК-3); способен использовать знание свойств химических элементов, соединений и материалов на их основе для решения задач профессиональной деятельности (ПК-23).

Теоретическая часть

Дiazosоединения способны вступать в реакцию азосочетания с ароматическими фенолами, аминами и другими соединениями с образованием азосоединений. Реакцию в общем виде можно представить следующим образом:



Следует отметить, что реакция азосочетания легко идёт при действии солей диазония на фенолы в слабощелочном растворе и ароматические амины в слабокислом растворе:



Амины, применяемые для получения diazosоединений, называются diazosоставляющими. Наиболее важными diazosоставляющими являются сульфаниловая кислота, п-нитроанилин, бензидин и др.

Вещества, с которыми взаимодействуют diazosоединения в реакции азосочетания, называются азосоставляющими. В качестве азосоставляющих применяются диметиланилин, фенол, β-нафтол и др.

Азосочетание – типичная реакция электрофильного замещения. Сочетание всегда идёт в пара-положении, а если это положение занято, то в орто-положении азокомпонента.

Большинство азосоединений являются красителями. В состав их молекул входят такие группировки, как азогруппа или хиноидное кольцо, которые называются хромофорами. Они обуславливают окраску соединения. Кроме хромофор, молекула красителя должна содержать полярные ауксохромные группы: OH⁻, NH₂⁻, NHR⁻, NR₂⁻, SO₃H⁻, COOH⁻ и др., усиливающие окраску и обеспечивающие адсорбцию красителя на ткани.

Указания по технике безопасности

При проведении работы необходимо выполнять требования работы в химической лаборатории, приведенные в приложении 1 к лабораторной работе № 1.

Оборудование и материалы

Стакан на 100 см³; фарфоровый стакан на 250 см³; стеклянная палочка или мешалка; сульфаниловая кислота 5 г; раствор едкого натра (2 моль/дм³) 12,5 см³; соляная кислота (2 моль/дм³) 25 см³; диметиланилин 3 г (3.1 см³); нитрит натрия 2 г.

Примечание. Растворы HCl и NaOH должны иметь концентрацию точно 2 моль/дм³!

Задания к работе

В стакане на 100 см³ растворяют 5 см³ сульфаниловой кислоты в 12,5 см³ 2 М раствора NaOH и прибавляют раствор 2 г нитрита натрия в 25 см³ воды. Охладив раствор льдом, при

тщательном размешивании приливают его к 12,5 см³ охлажденной до 1-2°C 2 М НСl (после сливания раствор должен иметь кислую реакцию на конго красный). При этом образовавшийся диазосульфат – внутренняя соль диазотированной сульфаниловой кислоты – может выделиться в осадок.

Диметиланилин (3 г) растворяют в 12,5 см³ 2 М НСl и при размешивании добавляют к суспензии диазосоединения. Выделившийся фиолетово-красный осадок оставляют стоять около часа при охлаждении, затем подщелачивают раствором NaOH до щелочной реакции. При этом образуется натриевая соль красителя (красивые оранжево-коричневые листочки). Через 1-1,5 часа осадок отфильтровывают и кристаллизуют из небольшого количества воды. Краситель сушат при 30-40 °С. Взвешивают и вычисляют выход от теоретического.

Опыты с гелиантином.

1. К раствору 0,1 г гелиантина в минимальном объеме горячей воды приливают 0,3 г хлорида олова (+2) в 0,6 см³ концентрированной соляной кислоты и осторожно подогревают. Через некоторое время раствор обесцвечивается. После охлаждения при протирании стеклянной палочкой о стенки выпадают кристаллы сульфаниловой кислоты.

2. К раствору 0,1 г метилоранжа в 5 см³ воды приливают несколько капель соляной кислоты. Раствор становится розовым, и выпадает осадок. После добавления раствора гидроксида натрия до щелочной среды вновь образуется желтый раствор.

Приведите объяснения превращений в опытах.

Содержание отчета

Отчет по лабораторной работе выполняется на листах формата А4 и должен содержать:

- название работы;
- цель;
- реактивы и оборудование;
- описание проведения опытов и наблюдения по каждому из них;
- реакции, протекающие в ходе проведения эксперимента.

Его форма приведена в приложении 7.

Контрольные вопросы

1. Какие процессы протекают в ходе синтеза метилоранжа? Напишите схемы превращений.

2. В какой цвет окрашен раствор гелиантина в кислой и щелочной средах? Напишите соответствующие структурные формулы красителя для этих условий.

3. Какие реагенты при синтезе гелиантина относят к диазо- и азосоставляющим? Укажите хромофорные и ауксохромные группы в структуре красителя. Приведите структуры азо- и хиноидхромофорных группировок.

4. В какой среде ведут реакцию азосочетания сульфаниловой кислоты и β-нафтола? Приведите схемы соответствующих превращений.

5. Напишите уравнения реакций хлорида олова (+2) с метилоранжем.

Меры предосторожности.

Помните! Диметиланилин - яд! При работе остерегайтесь попадания его на кожу. При попадании на кожу быстро смыть водой и протереть место попадания ватой, смоченной раствором спирта.

Список рекомендуемой литературы

1 Соколов В.И. Органическая химия. Электронный учебный курс. Невинномысск, 2006 (тема 1; тесты для самоконтроля к теме 1).

2 Петров А. А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: учеб. для хим.-технол. вузов и фак. /под ред. М. Д. Стадничука. – СПб.: Иван Федоров, 2008. – 621 с.

3 Лабораторные работы по органической химии. Изд. 4-е, под ред. О.Ф. Гинзбурга и А.А. Петрова. М.: Высш. школа, 1982.

ФОРМА ОТЧЕТА ПО ОРГАНИЧЕСКОМУ СИНТЕЗУ

СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
НЕВИННОМЫССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Кафедра ХТМиАХП

ОТЧЁТ

Студента _____

Группы _____

По синтезу _____

Работа начата _____ Работа окончена _____

Название _____
руководства _____

1. Уравнение основной реакции:

2. Уравнения побочных реакций:

3. Свойства приготавливаемого вещества по литературным данным:

мол. масса _____ ; темп. кип. _____ ; плотность _____ ;
показатель преломления _____

Особенности препарата и побочных продуктов, которые необходимо учитывать при синтезе (запах, биологическое действие, устойчивость к влаге, кислороду, углекислоте и др.):

4. Свойства исходных веществ, применяемых в синтезе:

Формула	Мол. Масса	Темп. кип.	Темп. плавл.	Плотность	Содерж., %

5. Количество исходных веществ, применяемых в синтезе в соответствии с руководством по синтезу (по усмотрению преподавателя):

6. Схема прибора:

7. Главные этапы синтеза:

8. Описание хода синтеза (описание операций, наблюдений, объяснения):

9. Очистка сырого продукта (перегонка, кристаллизация, возгонка):

10. Константы полученного вещества. Выход (в граммах, в % от теоретического):

11. Примечания к работе:

Подпись преподавателя о зачёте: