МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДРАЦИИ

Федеральное агентство по образованию Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «ГОРНО-АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВРСИТЕТ» Биолого-химический факультет Кафедра органической, биологической химии и методики преподавания

химии

Учебное пособие по органической химии

Алифатические и ароматические углеводороды

Составитель д.х.н., профессор кафедры органической, биологической химии и методики преподавания химии

Н.А.Анисимова

Горно-Алтайск РИО Горно-Алтайского госуниверситета 2009

Печатается по решению методического совета Горно-Алтайского государственного университета

ББК К

Анисимова Н.А. Алифатические и ароматические углеводороды: учебное пособие (для студентов, обучающихся по специальности «химия»). – Горно-Алтайск: РИО ГАГУ, 2009. 53с

Составитель:

Анисимова Н.А., д.х.н., профессор

Репензенты:

Новикова Т.А., к.х.н., доцент РГПУ им. А.И.Герцена

В работе представлены учебно-методические материалы по дисциплине «Органическая химия», в том числе рабочая программа, методические указания студентам по самостоятельной работе, содержание лабораторного практикума, контрольно-измерительные материалы по темам курса, глоссарий, основная и дополнительная литература, темы рефератов и вопросы, выносимые на семестровые экзамены. Дисциплина «Органическая химия» является дисциплиной федерального компонента для студентов 3 курса специальности «химия».

СОДЕРЖАНИЕ

Пояснительная записка	4
Занятие № 1. Введение в органическую химию	5
Занятие № 2. Номенклатура органических соединений	6
Занятие № 3. Алканы	6
Занятие № 4. Лабораторная работа 1. Получение, физические и	
химические свойства предельных углеводородов	7
Занятие № 5. Алкены	19
Занятие № 6. Диеновые углеводороды	19
Занятие № 7. Алкины	20
Занятие № 8. Лабораторная работа 2. Получение и свойства этилена	20
Лабораторная работа 3. Диеновые углеводороды	26
Лабораторная работа 4. Получение и свойства ацетиленовых	
углеводородов	
Занятие № 9. Алициклические соединения	
Занятие № 10. Ароматические соединения. Бензол	32
Занятие № 11. Алкилбензолы	33
Занятие № 12. Лабораторная работа 5. Получение и свойства бензола.	
и алкилбензолов	34
Занятие № 13. Арены с конденсированными ядрами	40
Занятие № 14. Арены с неконденсированными ядрами	40
Занятие № 15. Лабораторная работа 6. Соединения ряда трифенил	
на	41
Лабораторная работа 7. Ароматические углеводороды с конденсир	рован-
ными ядрами	43
Глоссарий	
Рекомендуемая литература	51
Вопросы для подготовки к экзамену	52

Пояснительная записка

Учебно-методическое пособие предназначено для проведения лабораторно-практических занятий по органической химии для студентов, обучающихся специальности - химия 020101.

Предлагаемое учебно-методическое пособие базируется на типовой программе по дисциплине «Органическая химия», разработанной академиком Зефировым Н.С., профессором Курцем А.Л. и профессором Лукашевым Н.В. рекомендованной в 2004 г. УМО для проведения курса органической химии. Пособие рассчитано на 300 аудиторных часов (110 ч лекций, 190 ч лабораторно-практических занятий) и состоит из двух частей. Разделение материала соответствует рабочей программе дисциплины. В основу деления материала положен принцип его освоения в 5 и 6 семестрах. В конце каждой части проводится семестровый экзамен.

Обе части пособия включают в себя план необходимых теоретических вопросов и лабораторные работы, соответствующие основным классам органических соединений. Такое построение материала позволяет экспериментально закрепить лабораторные методы получения, а также некоторые физические и химические свойства изучаемых классов органических соединений.

По мере освоения теоретического материала предполагается, что часть его студенты готовят самостоятельно. Вопросы самостоятельной работы указаны в конце каждой темы. После освоения вопросов, касающихся вводной части органической химии, а также углеводородов (алифатические, ароматические) предполагается проведение семестрового экзамена, позволяющего показать степень усвоения пройденного материала.

Примерные экзаменационные вопросы приводятся в конце каждой части пособия.

Занятие № 1. Тема «Введение в органическую химию»

<u>План семинарского занятия.</u> Предмет и задачи органической химии; ее место среди других химических и естественнонаучных дисциплин.

Основные понятия в органической химии. Органические соединения - их состав и строение. Способы изображения органических соединений. Структурные, эмпирические, электронные и брутто-формулы. Молекулярные модели (тетраэдрические, шаро-стержневые, Стюарта-Бриглеба). Изомерия: структурные и стереоизомеры. Гомология. Понятие о функциональной группе. Классификация органических соединений по скелету, функциональным группам, степени насыщенности.

Электронные представления в органической химии. Химическая связь (σ -и π -связи). Типы химической связи: ионная, ковалентная, водородная. Основные характеристики ковалентной связи (длина, валентный угол, дипольный момент, энергия, полярность, поляризуемость, насыщаемость). Механизмы образования ковалентной связи (обменный, донорно-акцепторный) и ее виды (полярная, неполярная, семиполярная).

Методы описания ковалентной связи: метод молекулярных орбиталей (МО ЛКАО), валентных связей (ВС) и теории резонанса.

Типы гибридизации атома углерода в органических соединениях (sp-, sp^2 -, sp^3). Связь валентного состояния атомов углерода с его электроотрицательностью и реакционной способностью. Зависимость свойств С-Н связи от доли s-орбиталей в гибридной АО.

Основные положения теории строения органических соединений А.М. Бутлерова. Взаимное влияние атомов в молекуле. Электронные эффекты: индуктивный ($J_{3\phi}$), мезомерный ($M_{3\phi}$, σ - π , p- π ; π - π ; d- π сопряжение), резонанса (резонансные структуры и правила их построения), сверхсопряжения (гиперконьюгации), эффект поля. Влияние электронных эффектов на стабильность и реакционную способность органических соединений и промежуточных частиц (радикалов, карбкатионов, карбанионов). Молекулярные диаграммы (индекс свободной валентности, порядок связи, частичные эффективные заряды, σ -скелет).

Реакционная способность органических соединений. Статический и динамический подход в изучении электронного строения и реакционной способности молекул. Понятие о субстрате и реагенте, исходных и конечных соединениях, механизме реакции. Способы разрыва ковалентной связи: гомолиз и гетеролиз. Промежуточные частицы (интермедиаты): радикалы, карбкатионы, карбанионы, карбены и другие. Классификация реагентов (нуклеофильные и электрофильные). Классификация органических реакций: а) по направлению реакций (замещения – S, присоединения – A, отщепления – E, перегруппировки); δ) по типу разрыва ковалентной связи или по характеру реагирующих частиц (радикальные и ионные реакции – нуклеофильные и электрофильные); δ) по количеству молекул, участвующих в стадии, определяющей скорость реакции (лимитирующая стадия). Моно- и бимолекулярные реакции. Энергетический профиль реакции (E активации, энергетический барьер). Экзо- и эндотермические реакции. Влияние различных факторов на скорость

и направление реакции. Кинетический и термодинамический контроль за ходом реакции. Катализ, его виды и значение.

<u>Самостоятельная работа.</u> История развития органической химии. Роль русских ученых в создании и развитии органической химии. (А.М. Бутлеров, В.В. Морковников, Н.Н. Зинин, М.И. Коновалов, М.Г. Кучеров, А.Е. Фаворский, Н.Д. Зелинский, Б.А. Казанский, С.В. Лебедев, П.П. Шорыгин, А.С. Арбузов, Н.Н. Несмеянов, П.Г. Сергеев, А.В. Топчиев, А.И. Титов и др.). Катализ.

Занятие № 2. Тема *«Номенклатура органических соединений»*

<u>План семинарского занятия.</u> История создания номенклатуры органических соединений. Понятие о видах номенклатуры: рациональная, систематическая, ИЮПАК. Основные принципы построения названий органических соединений, родоначальная структура, характеристические группы. Название предельных и непредельных радикалов, функциональных групп и нефункциональных заместителей. Понятие о старшинстве функциональных групп. Основные правила составления заместительных названий органических соединений, выбор и нумерация главной цепи, правило наименьших локантов. Название основных классов органических соединений, сложных поли- и гетерофункциональных соединений.

<u>Самостоятельная работа.</u> Основные правила Льежской, Женевской номенклатуры (схема построения названия органического соединения ациклического ряда). Понятие о тривиальной номенклатуре; её роль и значение. Важнейшие приставки (префиксы) и окончания (суффиксы) органических соединений.

Занятие № 3. Тема *«Алканы»*

<u>План семинарского занятия.</u> Электронное и пространственное строение алканов (гибридизация, валентный угол, длина и энергия С–С и С–Н связей).

Изомерия. Пространственная и конформационная изомерия (причины их возникновения). Способы изображения пространственного строения молекул с sp^3 -гибридным атомом углерода: клиновидные проекции, «лесопильные козлы», проекции Ньюмена. Заслоненные и заторможенные, *гош*- и *анти*-конформации бутана. Энергетическая диаграмма конформаций этана и бутана (энергетический барьер).

Xимические свойства. Обоснование химических свойств алканов на основании природы С–С и С–Н связей. Причины химической пассивности алканов. Гомолиз и условия его протекания. Свободные радикалы и их устойчивость. Реакции радикального замещения (S_R): галогенирование (хлорирование, бромирование, фторирование, иодирование) алканов и его селективность; механизм реакции и факторы, влияющие на скорость галогенирования (природа субстрата и реагента, условия реакции). Энергетика цепных свободнорадикальных реакций галогенирования. Сульфохлорирование и сульфоокисление. Нитрование алканов по Коновалову и Титову. Окисление алканов.

Гетеролиз алканов. Карбкатионы, их устойчивость и основные превращения.

<u>Самостоятельная работа.</u> Гомологический ряд алканов. Закономерности изменения физических свойств алканов. Промышленные (гидрирование каменного угля, газификация углекислого газа, алкилирование алкенов) и лабораторные (восстановление алкенов, галогеналканов, взаимодействие галогеналканов с металлическим натрием, электролиз и щелочное плавление солей карбоновых кислот, через магнийорганические соединения) методы синтеза алканов. Крекинг (термический, каталитический).

Нефть. Ароматизация нефтепродуктов. Важнейшие нефтепродукты: бензин, дизельное и реактивное топливо, керосин, смазочные масла, смазки, битум. Антидетонаторы. Природный газ. Значение предельных углеводородов.

Занятие № 4.

Лабораторная работа 1. **Получение, физические и химические свойства** предельных углеводородов (алканов)

Правила техники безопасности при работе в химической лаборатории и оказание первой помощи

Работа в химической лаборатории связана с некоторой опасностью, т.к. многие вещества в той или иной степени ядовиты, огне- и взрывоопасны.

Возможность несчастных случаев может быть исключена при выполнении всех мер предосторожности. Однако существуют общие правила, выполнение которых обязательно для каждого работающего в лаборатории независимо от того, какой эксперимент он выполняет.

Общие правила:

- 1. Работать одному в лаборатории категорически запрещается, так как в случае несчастного случая будет некому оказать помощь пострадавшему и ликвидировать последствия аварии.
- 2. Во время работы в лаборатории необходимо соблюдать чистоту, тишину, порядок и правила техники безопасности, так как поспешность, неряшливость часто приводят к несчастным случаям с тяжелыми последствиями.
- 3. Каждый работающий должен знать, где находятся в лаборатории средства противопожарной защиты и аптечка, содержащая все необходимое для оказания первой помощи.
- 4. Запрещается в лаборатории курить, принимать пищу, пить воду.
- 5. Нельзя приступать к работе, пока учащиеся не усвоят всей техники её выполнения.
- 6. Опыты следует проводить только в чистой посуде. После окончания эксперимента посуду следует ополоснуть сразу же.
- 7. В процессе работы необходимо соблюдать чистоту, аккуратность. Следить, чтобы вещества не попадали на кожу лица, рук, так как многие вещества (галогенпроизводные, фенолы, нитросоединения, непредельные соединения и др.) вызывают раздражение кожи и слизистых оболочек.

- 8. Никаких веществ в лаборатории не пробовать на вкус. Нюхать вещества можно, лишь осторожно направляя на себя пары или газы легким движением руки, а не наклоняясь к сосуду и не вдыхая полной грудью.
- 9. На всех банках, склянках и другой посуде, где хранятся реактивы, должны быть этикетки с указанием названия веществ.
- 10. Склянки с веществами или растворами необходимо брать одной рукой за горлышко, а другой снизу поддерживать за дно.
- 11. Категорически запрещается затягивать ртом в пипетки органические вещества и их растворы.
- 12. Во время нагревания жидких и твердых веществ в пробирках и колбах нельзя направлять их отверстие на себя и на соседей. Нельзя также заглядывать сверху в открыто нагреваемые сосуды во избежание возможного поражения при выбросе горячей массы.
- 13. После окончания работы необходимо выключить воду, электроэнергию. Категорически запрещается выливать в раковины концентрированные растворы кислот и щелочей, а также различные органические растворители, сильно пахнущие и огнеопасные вещества.
- 14. В каждом помещении необходимо иметь средства противопожарной защиты: ящик с просеянным песком, противопожарное одеяло, заряженные огнетушители.
- 15. На доступном месте должны находиться медикаменты для оказания первой помощи: растворы перманганата калия, борной кислоты, гидрокарбоната натрия, иодная настойка, вата, бинты, пластырь, мази от ожогов.

Правила работы с кислотами и щелочами

- 1. Кислоты и щелочи нельзя затягивать ртом в пипетки.
- 2. Разбавлять серную кислоту можно, только добавляя её к воде в жаростойкой посуде, а не наоборот.
- 3. Растворение гидроксидов натрия и калия проводить прибавляя к воде небольшие порции щелочи. Щелочь брать только щипцами, а не руками.
- 4. Запрещается применять серную кислоту в вакуум-эксикаторах в качестве водопоглащающего средства, так как в случае взрыва эксикатора вылив-шаяся кислота может попасть на работающего и вызвать сильный ожог.

Правила работы с особо опасными и токсичными веществами <u>Работа с бромом.</u>

- 1. Держать бром можно только в толстостенных склянках с притертыми пробками. Склянки с бромом должны стоять в вытяжном шкафу в металлических ящиках.
- 2. Бром сильно действует на слизистые оболочки и при попадании на кожу дает трудно заживающие ожоги. Все работы с бромом следует проводить в вытяжном шкафу с полуспущенными створками в резиновых перчатках.

Работа с металлическим натрием.

1. При работе с металлическим натрием и калием необходимо соблюдать особую осторожность. Не допускать соприкосновения их с водой и галогеносодержащими соединениями.

- 2. Хранить металлический натрий можно в толстостенной стеклянной или жестяной таре под слоем обезвоженного керосина, гексана.
- 3. Вынимают металлический натрий для работы только пинцетом или щипцами. Отрезают ножом необходимое количество натрия только на сухой фильтровальной бумаге и сразу же помещают в пробирку.
- 4. Категорически запрещается выбрасывать остатки натрия в раковины и мусорные ящики.
- 5. При нагревании реакционных сосудов, содержащих натрий, необходимо пользоваться только воздушными или песчаными банями.
- 6. Нельзя оставлять кусочки натрия в пустых колбах и склянках. Натрий, покрытый сверху белым налетом, легко можно спутать по внешнему виду с хлоридом кальция (осторожно!).

Работа с токсичными веществами.

1. При работе с фенолами, галогено-, нитросоединениями, непредельными карбонильными соединениями, гидразинами и т.д., нужно работать осторожно, так как многие из этих веществ вызывают ожоги кожи и раздражение слизистых оболочек.

Правила работы с огнеопасными веществами

- 1. Опыты с легковоспламеняющимися веществами (эфир, ацетон, бензол и т.д.) проводить вдали от огня и включенных электроплиток. Нагревать легковоспламеняющиеся жидкости можно только на предварительно нагретой водяной бане в колбе, снабженной водяным холодильником, вдали от нагревательных приборов.
- 2. Нельзя упаривать горючие жидкости в открытых сосудах.
- 3. Приборы, в которых содержатся легковоспламеняющиеся вещества, следует разбирать после того, как будут выключены электроприборы, находящиеся поблизости.
- 4. Не выливать воспламеняющиеся вещества в канализацию, ведра и ящики для мусора во избежание пожара от случайно брошенной спички.

Первая помощь при ожогах и отравлениях

- 1. При термических ожогах немедленно делают обильные примочки этиловым спиртом или перманганатом калия.
- 2. При ожогах кислотами необходимо сразу же промыть пораженное место большим количеством воды, а затем 3% раствором карбоната натрия и опять водой.
- 3. При ожогах едкими щелочами хорошо и обильно промыть пораженное место проточной водой, затем разбавленным раствором уксусной кислоты, а после этого опять большим количеством воды.
- 4. При попадании кислоты или щелочи в глаза следует сразу же их промыть. Для этого направляют струю воды то в один, то в другой глаз в течение 3-5 мин. Затем глаза необходимо промыть раствором гидрокарбоната натрия (в случае попадания кислоты), или раствором борной кислоты (в случае попадания щелочи). После этого нужно немедленно обратиться к врачу.
- 5. При ожогах фенолом пораженное место обрабатывают спиртом.

6. При ожогах кожи бромом его быстро смывают спиртом или разбавленным раствором щелочи. После этого пораженное место смазывают специальной мазью от ожогов. При вдыхании паров брома нужно глубоко дышать спиртом, а затем выпить молоко и выйти на свежий воздух.

Тушение местного пожара и горящей одежды

- 1. При возникновении пожара немедленно отключить электроприборы по всей лаборатории. Быстро убрать все горючие вещества подальше от огня, а пламя тушить огнетушителем, песком или используя противопожарное одеяло. Не следует заливать пламя водой, во многих случаях это приводит лишь к большему распространению пламени и расширению очага пожара.
- 2. Если на ком-либо загорелась одежда, нужно пострадавшего повалить на пол и быстро покрыть войлочным одеялом. Ни в коем случае нельзя бежать, так как в этом случае пламя только усилится. Можно потушить на себе одежду обливанием водой или быстрым перекатыванием на полу.

Оборудование: фарфоровая ступка с пестиком, фарфоровая чашка, стеклянные палочки, газоотводные трубки, зажимы, пробирки, лучина (спички), тигли, пипетки, синяя лакмусовая бумага.

Реактивы: кислоты: серная (концентрированная), соляная (конц); натронная известь (смесь гидроксида натрия с оксидом кальция), гидроксид натрия, мыльный раствор (1 г мыла на 30-40 мл воды с добавлением 4-5 мл глицерина), 5% бром в четыреххлористом углероде, бромная вода, перманганат калия (водный 5% и кристаллический), карбонат натрия (5%), известковая (баритовая) вода, раствор аммиака (25%), ацетат натрия (калия или кальция), жидкие углеводороды (гексан, пентан), смесь жидких углеводородов бензин (C_5 - C_{11}) или керосин (C_{12} - C_{18}), парафин (C_{16} - C_{40}).

Опыт 1. Получение метана

Наиболее удобный лабораторный метод получения метана — взаимодействие ацетата натрия * (калия или кальция) с натронной известью ** .

Щелочное плавление солей карбоновых кислот является общим способом получения предельных углеводородов. Образующиеся при этом углеводороды содержат в молекуле на один атом углерода меньше, чем исходная соль карбоновой кислоты. Запишите уравнение реакции получения метана из ацетата натрия и натронной извести:

Реакция получения метана требует сильного нагревания. Однако чрезмерный нагрев смеси ведет к побочным реакциям и получению нежелательных продуктов – ацетона, этилена, углекислого газа, водорода и др. Например:

^{*} Ацетат натрия сплавляют в железном сосуде до начала повторного расплавления затвердевшей при потере воды соли. При использовании ацетата калия метан образуется более быстро и практически без побочных реакций. Ацетат калия кристаллизуется безводным и не требует высушивания.

^{**} Натронную известь перед использованием прокаливают и хранят в эксикаторе.

1)
$$CH_3$$
-COONa \longrightarrow CH_3 -CO- CH_3 + Na_2CO_3

2)
$$2CH_4 \longrightarrow CH_2 = CH_2 + H_2$$

Предельные углеводороды можно получать двумя способами: в пробирке с газоотводной трубкой или в колбе Вюрца (если необходимо получить большое количество алкана). При использовании метана для следующих опытов его желательно очищать от примесей, которые могут привести к нехарактерным реакциям*.

Для получения метана предварительно в ступке готовят смесь ацетата натрия и натронной извести (в объемном отношении 1:3 соответственно); эту смесь тщательно перемешивают и растирают в ступке. Затем этой смесью наполняют половину сухой пробирки, плотно закрывают газоотводной трубкой (рис. 1) и начинают нагревать на пламени**. Через 1-2 мин образующийся

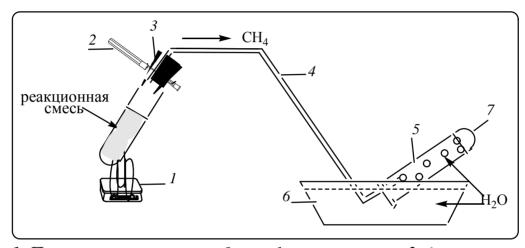


Рис.1. Получение метана в пробирке. 1- сухое горючее, 2- держатель, 3- резиновая пробка, 4- газоотводная трубка, 5- наполненная водой пробирка, 6- кристаллизатор с водой, 7- собирающийся в пробирке метан

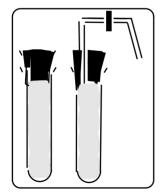


Рис.2. Пробирки, заполненные метаном

метан частично собирают (методом вытеснения воды) в две пробирки и закрывают их; первую – резиновой пробкой, а вторую пробкой с газоотводной трубкой, снабженную зажимом (рис. 2) (впоследствии первую используют для взаимодействия с хлором *Опыт*. 6, а вторую для получения взрывоопасной смеси *Опыт* 8).

Образующийся метан в пробирке с реакционной смесью используют для изучения его физических свойств.

Опыт 2. Определение физических свойств метана

Собрав метан в пробирку, делают заключение об его агрегатном состоянии, определяют цвет, растворимость в воде. Собирание метана по способу

^{*} C целью очистки метан предварительно пропускают через склянки Тищенко, заполненные серной кислотой и раствором щелочи.

^{**} Предварительно прогревают всю пробирку, а затем нагревают только ту часть, где находится реакционная смесь.

вытеснения воды дает основание предположить, что этот газ нерастворим в воде. Для определения веса метана газоотводную трубку опускают в чашку с теплым раствором мыла и пускают не очень сильный ток метана. После того как в чашке образуется обильная пена, поднимают трубку с пузырьком газа, дают ему увеличиться в объеме и слегка встряхивают трубкубоковым движе

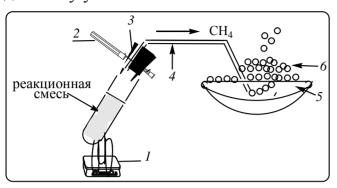


Рис. 3. Пропускание метана через мыльный раствор. 1-сухое горючее, 2-держатель, 3-резиновая пробка, 4-газоотводная трубка, 5-мыльный растор, 6-пузырьки метана

нием руки. Мыльный пузырь отрывается и улетает вверх. Опыт повторяют 2-3 раза (рис. 3). Образующуюся обильную пену поджигают, она вспыхивает и моментально сгорает. Полученные данные о физических свойствах метана записывают.

Me	тан з	то:	агрегат	ное	сост	-RO
ние	_		,	Ц	вет	_
		,	запах-			
раств	орим	ості	ь в воде			
			, вес			

, несветящимся пламе-

Опыт 3. Горение метана

Метан поджигают у конца газоотводной трубки (рис. 4.). Он горит

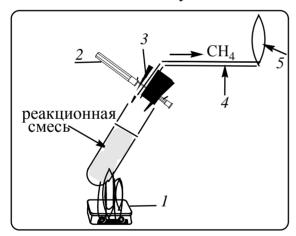


Рис. 4. Горение метана. 1-сухое горю-
чее, 2-держатель, 3-резиновая пробка,
4-газоотводная трубка, 5-пламя горя-
щего метана.

<u>2</u> — CH ₄ 5 реакционная смесь	нем. Вносят в пламя горящего метана фарфоровую крышку от тигля. Почему на крышке не образуется черного пятна сажи? (причина
	Напишите уравнение горения метана.
Рис. 4. Горение метана. 1-сухое горючее, 2-держатель, 3-резиновая пробка, 4-газоотводная трубка, 5-пламя горящего метана.	Исходя из уравнения горения метана, продуктами этой реакции являются и
Образованиесвидетельствует не, а образование о наличии _	го наличии в мета-

Опыт 4. Определение качественного состава метана

Над пламенем горящего метана держат повернутый вверх дном чистый и сухой химический стакан (рис. 5.). Стенки стакана становятся влажными, что свидетельствует о содержании в метане ______. После этого

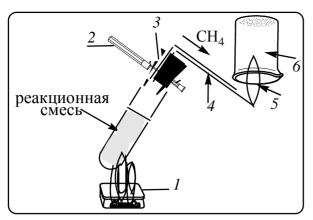


Рис. 5. Определение состава метана. 1-сухое горючее, 2-держатель, 3-резиновая пробка, 4-газоотводная трубка, 5-пламя горящего метана, 6-химический стакан.

ополаскивают стакан известковой (баритовой) водой. На стенках стакана появляются белые пятна и полосы образующегося нерастворимого карбоната кальция (бария), что свидетельствует о содержании в метане .

Уравнения реакций образования карбонатов запишите:

$$Ba(OH)_2 + \longrightarrow$$

$$Ca(OH)_2 + \longrightarrow$$

Опыт 5. Горение метана в хлоре

Горение метана в хлоре выражается уравнением реакции:

$$CH_4 + 2C1_2 \longrightarrow C + 4HC1$$

Выделение углерода при горении метана в хлоре дает возможность отличить метан от водорода (характер пламени при горении этих веществ в воздухе примерно одинаков). Хлор для сжигания метана получают в той же пробирке, в которой проводят опыт^{*}. Для этого в нее помещают немного кристаллического перманганата калия и приливают несколько капель соляной кислоты концентрированной.

$$2 \text{ KMnO}_4 + 16 \text{ HC1} \longrightarrow 2 \text{ KC1} + 2 \text{ MnC1}_2 + 5 \text{ C1}_2 + 8 \text{ H}_2\text{O}$$

Реакция проходит бурно. Хлор получают в двух пробирках. Одну из них закрывают пробкой с газоотводной трубкой и зажимом, а другую резиновой пробкой (как показано на рис. 2). Первую пробирку с хлором оставляют для реакции взаимодействия с метаном (см. следующий опыт). Вторую (с пробкой

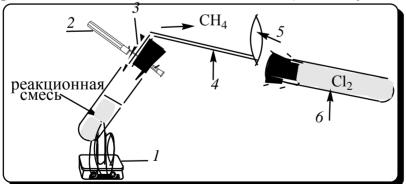


Рис. 6. Определение состава метана. 1-сухое горючее, 2-держатель, 3-резиновая пробка, 4-газоотводная трубка, 5-пламя горящего метана, 6-пробирка с хлором.

без газоотводной трубки) используют для сжигания метана в хлоре. Для этого горящий метан, подожженный на кончике газоотводной трубки помещают в пробирку с хлором, которую открывают непосредственно перед внесением в нее горящего метана (рис. 6). Пламя приобретает характерный

^{*} Так как хлор быстро улетучивается, то его по возможности получают непосредственно перед реакцией.

для галогенов желтоватый или зеленоватый оттенок. Образуется хлороводород и облако копоти. Копоть свидетельствует о горении органического вещества. Влажная синяя лакмусовая бумажка над пламенем горящего метана краснеет, что является результатом образования

Опыт 6. Взаимодействие метана с хлором

Хлор при смешивании с метаном на рассеяном свету постепенно замещает в метане водород, образуя, в конечном счете, четыреххлористый углерод

$$CH_4 + 2C1_2 \longrightarrow CC1_4 + 2H_2$$

В результате реакции образуется смесь продуктов (хлористый метил CH_3C1 , хлористый метилен CH_2C1_2 , хлороформ $CHC1_3$, четыреххлористый углерод $CC1_4$). Напишите механизм этой реакции: I стадия зарождение цепи -

II стадия рост цепи -

III стадия обрыв цепи -

Пробирку заполненную метаном (приготовлена в первом опыте) соединяют с пробиркой, содержащей хлор (описание в предыдущем опыте) и перемешивают поочередно поднимая и переворачивая пробирки.



Рис. 7. Взаимодействие метана с хлором.

В пробирке отмечается ослабление окраски хлора вследствие реакции его с метаном и иногда образование жидких веществ в виде маслянистых капелек на стенках пробирок.

В таком состоянии пробирки можно оставить до конца лабораторной работы (или до следующего занятия) для дальнейшего протекания реакции. При открывании пробирок появляется легкий туман, что подтверждает образование хлороводорода при реакции хлорирования метана.

Опыт 7. Отношение метана к бромной воде и водному раствору перманганата калия

В одну пробирку наливают 4-5 мл бромной воды, а в другую такое же количество раствора перманганата калия (растворы должны быть светлорозовым и светло-желтым).

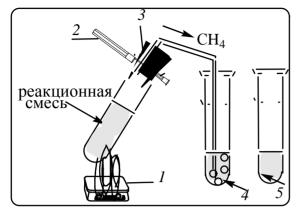
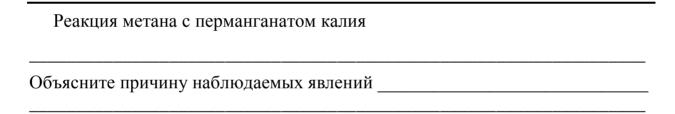


Рис. 8. Отношение метана к бромной воде и раствору перманганата калия. 1-сухое горючее, 2-держатель, 3-резиновая пробка, 4-раствор бромной воды, 5-раствор перманганата калия.

Реакция метана с бромной водой

Газоотводную трубку с выделяющимся метаном опускают поочередно в эти пробирки так, чтобы газ пробулькивал через весь раствор (рис. 8). Устанавливают, изменяется ли окраска этих растворов, выделяющимся метаном, т.е. происходит ли бромирование или окисление (при комнатной температуре). Результат наблюдения запишите в виде уравнения реакций взаимодействия метана с бромной водой и перманганатом калия при нормальных условиях.



Опыт 8. Взрыв смеси метана с кислородом (воздухом)

Метан, пропан, бутан могут давать взрывчатые смеси с кислородом и с воздухом. Наиболее сильный взрыв наблюдается в том случае, когда газы смешаны в тех же объемных отношениях, в которых они вступают в реакцию полного сгорания. Для метана взрывоопасной является смесь метана с кислородом в соотношении метан: кислород 1:2 соответственно (метан: воздух 1:10).

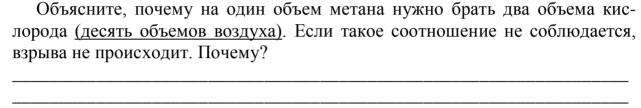
Следует знать, что у каждого горючего газа есть нижний и верхний пределы взрываемости или воспламеняемости. Газовоздушная смесь, в которой содержание газа меньше нижнего предела, не горит и не взрывается; смесь, в которой содержание газа больше верхнего предела, тоже не горит (может гореть при подогревании смеси) и не взрывается. Данные о пределах взрываемости указаны в таблице № 1.

Таблица 1. Пределы воспламеняемости (взрываемости) углеводородов в смеси с воздухом в %

Газы	Нижний	Верхний
Метан	5.0	15.0
Пропан	2.0	9.5
Бутан	1.7	8.5

Этилен	3.0	28.5
Ацетилен	2.5	80.0

Метан из газоотводной трубки собирают в пробирку, наполненную доверху водой, и вытесняют воду из 1/3 (или 1/11 в случае использования воздуха). Остальные 2/3 оъема (или 10/11) пробирки заполняют кислородом из газометра (кислородной подушки) или воздухом, задувая его в пробирку грушей. Затем отверстие пробирки плотно закрывают большим пальцем и смешивают метан с кислородом (воздухом), медленно переворачивая пробирку несколько раз. После этого пробирку завертывают в полотенце и подносят её к пламени. Происходит взрыв (быстрое сгорание метана в кислороде).



Опыт 9. Получение бутана по методу Вюрца

В сухую колбу с газоотводной трубкой помещают 20-30 мл иодистого этила (C_2H_5J) и свеженарезанные тонкие листочки металлического натрия (высущенные фильтровальной бумагой). (Для ускорения процесса реакции в колбу добавляют 2-3 мл ацетонитрила CH_3CN). Смесь нагревают, когда реакция начнется, прекращают нагрев и по вытеснении воздуха из прибора собирают бутан в пробирку (по способу вытеснения воды). Затем закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой и поджигают ее на конце. Отмечают характер пламени. Запишите уравнение реакции получения бутана по методу Вюрца.

	В чем заключаются недостатки этого метода? Приведите пример.		

Опыт 10. Реакции с жидкими насыщенными углеводородами

В качестве жидких насыщенных углеводородов используют очищенные гексан (или пентан), бензин (керосин).

а) Отношение жидких алканов к водному раствору перманганата калия. В пробирку наливают 1 мл насыщенных углеводородов и 1 мл 5% раствора карбоната натрия, затем по каплям при встряхивании добавляют раствор

отношению алканов к водному раствору п Жидкие углеводороды	_
б) Бромирование алканов. К 1 мл насыв несколько капель 5% раствора брома в держимое пробирки перемешивают и отменатной температуре. Затем смесь нагревая постепенно исчезает, одновременно образ Его обнаруживают по изменению цвета влянесенной пинцетом в верхнюю часть при который получается при внесении стеклян вором аммиака, в пары, выделяющиеся из Напишите уравнение реакции на прим (получение монобромпроизводного).	четыреххлористом углероде. Со- ечают исчезает ли окраска при ком- ют на водяной бане. Окраска брома вуется газообразный бромоводород. пажной синей лакмусовой бумажки, робирки и по образованию тумана, нной палочки, смоченной 25% раст- пробирки.
Укажите условия этой реакции. По каком модействие алканов с бромом?	лу механизму осуществляется взаи-
в) Отношение жидких алканов к минераль алканов приливают 1 мл концентрирован пробирки взбалтывают в течение 2-3 минеразогревается ли смесь?	нной серной кислоты. Содержимое
Аналогично проводят реакцию с кон Сделайте вывод на основании опыта. Уках Жидкие углеводороды в реакцию с кон , что	ките условия проведения реакции.
г) Горение жидких алканов. В фарфоровы алканов гексана (пентана), бензина (соде сина (содержит углеводороды C_{12} - C_{18}) и ется гексан и бензин и лишь значительно щим пламенем продукты прикройте стекл	ержит углеводороды C_5 - C_{11}), кероподжигают. При этом сразу загораю позже - керосин. Горящие коптя-

Объясните, почему в отличие от метана жидкие алканы горят коптящим пламенем для этого вычислите процентное содержание водорода и углерода в метане, гексане.

Содержание водорода в метане	%, углерода _	%).
Содержание водорода в гексане			6 .
Напишите уравнение реакций горени вывод о продуктах реакции горения ал	•	сана, октана.	Сделайте
Жидкие алканы (,) горят	МИДИВТПОЯ	пламенем
Опыт 11. Качественный сог		высших преде	2льных
Твердые насыщенные углеводород	цы, как и газооб	5разные , име	ют тот же
качественный состав.			
а) В пробирке с газоотводной труб	*		
ного парафина (парафиновой свечи)	· ·		
рошком окиси меди (II). Выделяющийс			-
вестковую воду. Наблюдают помутне		_	
пелек влаги на стенках пробирки и поя		-	•
ди. Образование углекислого газа и в			•
личии углерода и водорода в парафи	_		
ментов доставляется окисью меди, в ре	•		
б) В фарфоровую чашку поместит			
несите к нему зажженную лучину.			
парафин - он плавится, закипает. Пери			
лучину, пока парафин не загорится прикройте стеклянной пластинкой. Ср			
на, бензина, керосина и парафина. От	_		•
чия в реакции горения этих углеводоре		акономерное	ти и отли-
чил в реакции горения этих углеводоро	одов.		
			
После завершения лабораторной работ	гы делают вывод	цо том, что:	

- 1) Алканы с увеличением массы изменяют агрегатное состояние (метан, этан, пропан, бутан газы; пентан, гексан жидкости; высшие алканы (парафины) находятся в твердом состоянии.
- 2) При нормальных условиях алканы не реагируют с окислителями, растворами кислот, щелочей.
- 3) Алканы вступают только в реакции замещения (S) при нагревании, облучении. Таким образом, алканы являются нереакционноспособными соединениями.

Занятие № 5. Тема «Алкены»

<u>План семинарского занятия.</u> Электронное строение алкенов. Структурные и энергетические параметры молекул алкенов (на примере пропена). Природа двойной связи. *Изомерия и номенклатура*. Виды и причины возникновения структурной и геометрической изомерии (*цис-, транс-, Z-, Е-*изомерия). Относительная стабильность структурных и геометрических изомеров. Особенности названий органических соединений, содержащих кратную связь. Непредельные радикалы.

Xимические свойства. Общая характеристика химических свойств алкенов исходя из их электронного строения. Гетерогенное и гомогенное гидрирование. Электрофильное присоединение (Ad_E). Общее представление о механизме реакций, σ - и π -комплексы, ониевые ионы. Стерео- и региоселективность. Галогенирование: механизм, стереохимия. Процессы, сопутствующие Ad_E — реакциям: сопряженное присоединение, гидрогалогенирование, правило Морковникова, статический и динамический факторы. Гидратация, промышленный синтез этанола и пропанола-2. Регио- и стереоселективное присоединение гидридов бора, синтез на их основе алканов и спиртов.

Окислительные превращения алкенов: гидроксилирование (реакция Вагнера), эпоксидирование (реакция Прилежаева), озонирование (реакция Гарриеса), расщепление углеродного скелета с помощью перманганата калия.

Радикальные реакции: присоединение бромистого водорода по Харашу (механизм) к алкенам и аллильное галогенирование по Циглеру.

<u>Самостоятельная работа.</u> Гомологический ряд и физические свойства алкенов. Основные методы получения алкенов (дегидрирование алканов, дегидратация спиртов – правило Зайцева, термическое расщепление четвертичных аммониевых оснований - реакция Гофмана, замещение карбонильного атома кислорода на метиленовую группу при помощи фосфинметиленов - реакция Виттига). Алкены – сырье в промышленной органической химии и важные объекты в тонком органическом синтезе (синтез акрилонитрила и хлористого винила).

Занятие № 6. Тема *«Диеновые углеводороды»*

Вопросы семинарского занятия. Классификация диенов (кумулированные, сопряженные и изолированные). Особенности строения диенов. Сопряжение и его влияние на структурные и энергетические параметры диенов (π -молекулярные орбитали). *Изомерия*. Виды изомерии диенов. Причины возникновения *s-цис-* и *s-транс-* изомерии для сопряженных диенов. Конфигурационные (E,E;Z,Z;Z,E) изомеры.

Химические свойства. Свойства кумулированных диенов. Реакции гидрирования, изомеризации, димеризации (Лебедев). Превращения сопряженных диенов. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения (кинетический и термодинамический контроль). Ионный и радикальный механизмы реакций присоединения. Реакции Дильса-Альдера, стереохимия и ее применение в органическом синтезе.

<u>Самостоятельная работа.</u> Гомологический ряд и физические свойства алкадиенов. Способы получения сопряжённых диенов (дегидрирование алкенов – реакция Баландина, Богданова; дегидратация; димеризация уксусного альдегида – реакция Лебедева; из ацетилена и ацетона – реакция Фаворского). Природный и синтетический каучук. Гуттаперча. Полиеновые системы в природе.

Занятие № 7. Тема *«Алкины»*

<u>План семинарского занятия.</u> Пространственное строение алкинов (на примере ацетилена и пропина). Причины укорочения, упрочнения и увеличения дипольного момента С≡С связи. Сравнительная характеристика С–С; С=С и С≡С связи (длина, валентный угол, энергия связи, электроотрицательность, энергия диссоциации связи С–С–Н; С=С–Н и С≡С–Н). *Изомерия*. Виды изомерии ацетиленовых углеводородов.

Xимические свойства. Реакции электрофильного присоединения (A_E) к С \equiv С связи алкинов: гидрирование (стереонаправленные превращения в *цис*и *транс*-замещенные этилена), галогенирование, гидратация (реакция Кучерова, правило Эльтекова-Эрленмейера). Стереохимия реакций присоединения к С \equiv С связи (регио- и стереоселективность). Присоединение карбоновых кислот. Взаимодействие алкинов с соединениями, содержащими подвижный атом водорода: спиртами, тиолами, карбоновыми кислотами.

Реакции замещения. Сопряженные кислоты и основания. Сравнительная характеристика кислотности сопряженных кислот (СН₄; СН₂=СН₂; НС≡СН). Причины протонной подвижности у *sp*-гибридного атома углерода (СН-кислотность). Металлирование алкинов, реактивы Иоцыча, ацетилениды. Реакции Фаворского, Реппе и их значение в органическом синтезе (конденсация с карбонильными соединениями).

Ацетилен-, алленовая изомеризация. Смещение тройной связи в терминальное положение. Окислительные превращения ацетиленовых углеводородов в щелочной, кислой и нейтральной средах. Озонирование.

Применение алкинов. Использование ацетилена для синтеза алкилвиниловых эфиров, винилацетата, трихлорэтилена, акрилонитрила, хлоропрена поливинилхлорида, заменителя плазмы крови (поливинилпирромидон) и др.

<u>Самостоятельная работа.</u> Гомологический ряд и физические свойства алкинов. Получение ацетилена в промышленном масштабе (карбидный метод, электрокрекинг, из водорода и углекислого газа) и его производных (элиминирование дигалогеналканов). Реакции изомеризации (Фаворского) и винилирования. Значение ацетиленовых углеводородов.

Занятие № 8.

Лабораторная работа 2. Получение и свойства этилена

<u>Оборудование:</u> фарфоровая чашка, штатив, конические колбы, стеклянные палочки, плитка, газоотводные трубки, зажимы, пробирки, лучина (спички), тигли, пипетки, синяя лакмусовая бумага.

Реактивы: этиловый и амиловый спирты, кислоты: серная (конц, 1:1), соляная (конц), азотная (конц); гидроксид натрия (10%, конц), мыльный раствор, бром (3% в четыреххлористом углероде), бромная вода, перманганат калия (кристаллический и 1%, 2%, 5% водный раствор), раствор карбоната натрия (10%), баритовая (известковая) вода, сухой хлорид кальция, раствор аммиака (25%), цинк, смесь жидких углеводородов бензин (C_5 - C_{11}) или керосин (C_{12} - C_{18}), раствор индиго (фуксина).

Опыт 1. Получение этилена

Наиболее доступный и распространенный способ получения этилена - нагревание смеси этилового спирта с концентрированной серной кислотой. Этилен получают в пробирке с газоотводной трубкой (рис. 1).

Этиловый спирт и серная кислота образуют эфир (этилсерную кислоту)

$$CH_3$$
- CH_2 - $OH + HOSO_3H \longrightarrow CH_3$ - CH_2 - O - $SO_3H + H_2O$

Он при нагревании (160-170°C) распадается на этилен и серную кислоту

$$CH_3$$
- CH_2 - $OSO_3H \longrightarrow CH_2$ = $CH_2 + H_2SO_4$

Серная кислота выходит из реакции и, таким образом, играет здесь роль катализатора. Реакция этерификации обратима, и при эквимолекулярном соотношении спирта и серной кислоты (1:1), кроме эфира в реакционной смеси будет содержаться некоторое количество спирта и кислоты. Чтобы сдвинуть равновесие в сторону образования эфира и полнее использовать спирт, следует увеличить содержание серной кислоты (в соотношении спирт : кислота 1:4). В этом случае спирт будет этерифицирован почти полностью, потери его будут невелики и выход этилена возрастает.

Реакция этерификации сопровождается образованием побочных продуктов (диэтиловый эфир, окись углерода (I,II), сернистый газ).

В пробирку наливают 4-5 мл готовой смеси для получения этилена (этиловый спирт : серная кислота в соотношении 1:4) туда же помещают кипятильный камешек и нагревают в пламени спиртовки. Часть, образующегося этилена собирают в пробирки (как показано на рис. 1,2), а с другой частью проводят исследование физических и химических свойств.

Опыт 2. Определение физических свойств

Струю, образующегося этилена г	пропускают через мыльный раствор (рис.
3). Образующуюся (обильную) пену	поджигают и отмечают цвет пламени.
Делают заключение о физических	к свойствах этилена:
агрегатное состояние	_, цвет
ησοτροημμοστί η ροπα	прат пламани

Опыт 3. Качественный состав этилена

Опыт проводят аналогично определению качественного состава метана (см. $\mbox{\it Лабораторную работу}\ \mbox{\it №}\ 1$, опыт 4, рис 5). Полученные результаты кратко отмечают:

Опыт 4 . Горение этилена и горение этилена в хлоре Осуществляют по методике, описанной в лаб. работе № 1, опыт 3,5 (рт 4, 6). Запишите уравнения этих реакций. Сделайте вывод о характере плам
ни при горении этилена на воздухе и в хлоре.
а) Горение на воздухе. При горении этилена на воздухе наблюдается
пламя, на фарфоровой пластинке
Причиной этого является
Напишите уравнение горения этилена.
Исходя из уравнения горения этилена, сделайте вывод о продуктах этой ракции: Образование свидетельствует
наличии углерода в этилене, а образование о наличии водорода.
б) Горение в хлоре. При горении этилена в хлоре наблюдается
Процесс горения этилена в хлоре можно выразить уравнением реакции:
Опыт 5. Отношение этилена к бромной воде. Окисление растворов перманганата калия в водной и кислой среде (реакция Вагнера) В три пробирки наливают по 3-4 мл: в первую бромной воды; во втору 2% водный раствор перманганата калия и добавляют в нее 0.5 мл 10% расвора соды; в третью 1% раствор перманганата калия с добавлением 1 кап серной кислоты (конц). Поочередно через каждую пробирку пропускают этилен (см. рис. 8). На людают происходящие изменения. Запишите уравнения реакций. Отметн особенности каждой из них. а) Взаимодействие с бромной водой СН₂=СН₂ + НВг + НОВг →
тротекание этой реакции сопровождается, т.к. в результате реакции происход
б) Взаимодействие с водным раствором перманганата калия
$CH_2=CH_2 + KMnO_4 + H_2O + NaHCO_3 \longrightarrow$
Реакция сопровождается
вспелствие

Опыт 8. Взрыв смеси этилена с кислородом (воздухом)

Реакцию ведут аналогично реакции с метаном (см. *лаб. раб.* № 1, опыт 8). Соотношение этилена с кислородом составляет 1:3 (с воздухом 1:15). Взрыв можно пронаблюдать при пропускании газовой смеси в мыльную воду (в железной чашке!).

Опыт 9. Свойства жидких непредельных углеводородов ряда этилена а) Бромирование (тяга!). В сухую пробирку наливают 1 мл непредельных углеводородов и добавляют по каплям при встряхивании 3% раствор брома в четыреххлористом углероде. Если желтая окраска исчезает медленно, смесь осторожно подогревают в бане с горячей водой. К отверстию пробирки подносят влажную синию лакмусовую бумагу, убеждаются, что цвет ее не меняется.

Напишите уравнение реакции присоединения брома к 2-метилбутену-2 и рассмотрите ее механизм (A_E). Рассчитайте, сколько граммов 3% раствора брома потребуется для бромирования 1г 2-метилбутена-2. *Схема реакции:*

Механизм реакции:			
Расчет	 	,	

б) Окисление водным раствором перманганата калия (реакция Вагнера)

В пробирку наливают 1 мл ненасыщенных углеводородов, добавляют 1 мл 10% раствора соды, затем по каплям при встряхивании - 2% раствор перманганата калия. Фиолетовая окраска раствора исчезает, появляется хлопьевидный осадок бурого цвета. Если исчезновение фиолетовой окраски заметить трудно, в смесь опускают полоску фильтровальной бумаги, которая впитывает лишь раствор, но не осадок. Окраска раствора на фильтровальной бумаге видна отчетливо.

Напишите уравнение реакции окисления 2-метилбутена-2 водным раствором перманганата калия и подберите коэффициенты.

в) Взаимодействие с серной кислотой (конц). В сухую пробирку наливают 1 мл непредельных углеводородов, добавляют 1 мл конц. серной кислоты и взбалтывают смесь в течение нескольких минут. (Вначале осторожно!) Если смесь сильно разогревается, пробирку охлаждают водой. Слой алкена исчезает, смесь приобретает бурую окраску. Напишите уравнение реакции обра-

метилоутена-2. (Эта реакция используется для очистки предельных углеводородов от примесей непредельных углеводородов.)				
Схема реакции:				
Механизм:				
<i>г) Взаимодействие с азотной кислотой</i> . В сухую пробирку наливают 1 мл ненасыщенных углеводородов, добавляют 1 мл конц. азотной кислоты и остарожно неромения в промения в пром				
торожно перемешивают смесь. Когда реакция замедлится, реакционную смесь энергично встряхивают в течение нескольких минут. Смесь разогре-				
вается и становится бурой. Происходит образование сложной смеси продук-				
тов осмоления. Запишите реакцию взаимодействия с азотной кислотой.				
Схема реакции:				
Реакция проходит по правилу:				
Опыт 10. Свойства полиэтилена				
а) Полиэтилен в виде гранулы или кусочка трубки опускают в стакан с				
водой. Он плавает на поверхности, так как				
<i>б)</i> В три пробирки наливают по 2 мл концентрированных кислот: в первук серной, во вторую азотной, в третью гидроксида натрия и помещают в них по				
кусочку полиэтилена. Через 2-3 минуты осторожно вынимают полиэтилен из				
пробирок, промывают водой и убеждаются в том, что он не изменился Почему?				
г) Кусочек полиэтилена помещают на асбестовую сетку и нагревают до				
тех пор, пока он станет мягким. Стеклянной палочкой придают ему какую-				
нибудь форму и охлаждают. В охлажденном виде полиэтилен сохраняет форму. Почему?				
После проведения лабораторной работы № 2 делают вывод о том, что:				

1) Алкены при нормальных условиях реагируют с кислотами, галогенами, перманганатом калия. Следовательно, они являются реакционно-

способными соединениями.

зования алкилсерной кислоты и рассмотрите ее механизм (A_E) на примере 2-

25

- 2) Для алкенов наиболее характерными являются реакции присоединения A_E .
- 3) Реакции алкенов с бромной водой и перманганатом калия являются качественными реакциями на С=С двойную связь.

Лабораторная работа 3. Диеновые углеводороды

Оборудование: конические колбы, стеклянные палочки, часовые стекла, пинцет, корковые пробки, стаканы, плитка, водяная баня, зажимы, пробирки, лучина (спички), пипетки.

Реактивы: фикус (1-2 шт. листа с черешками), кальций хлористый (крист) или сернокислый аммоний, спирт, бензол, бензин, хлороформ, бромная вода, раствор перманганата калия (3%), раствор брома в бензине, невулканизированный и вулканизированный каучук, резиновый клей (4% в бензоле или бензине), нитрат или ацетат свинца.

Опыт 1. Извлечение млечного сока из растений

Каучук содержится в ряде растений и легко может быть извлечен из них. Для извлечения каучука из фикуса отрезают 1-2 листа и собирают в пробирку выделяющийся из черешков млечный сок. К собранным каплям сока приливают немного воды и вносят 0,5 г хлорида кальция или сернокислого аммония. Смесь встряхивают. Затем по каплям добавляют спирт, пока каучук не начнет выделяться на поверхности раствора.

1. Хло	пья ка	учука	перенос	ят стеклянной	пал	ЮЧКОЙ	в пробирь	cy c 2-3	ΜЛ
растворит	геля (б	бензол	і, бензин	і, хлороформ).	К	части	раствора	прилива	ают
бромную	воду	ИЛИ	раствор	перманганата	кал	тия. И	[счезновен	ие окра	ски
указывает	г на								

Другую часть раствора осторожно выпаривают на часовом стекле. После удаления растворителя обнаруживается эластичная пленка каучука, что свидетельствует о

2. Хлопья каучука, извлеченные из раствора стеклянной палочкой, растягивают при помощи пинцета. Образуются тонкие длинные нити каучука.

Опыт 2. Свойства каучука. Непредельный характер каучука

В пробирку наливают 2 мл раствора каучука (или резинового клея – 5% раствора каучука в бензоле) и пипеткой приливают по каплям 3% раствор брома в бензине. После добавления каждой порции раствора брома пробирку энергично встряхивают. Происходит обесцвечивание брома. (Непредельность каучука можно также проверить раствором перманганата калия или бромной водой). Уравнение проведенной реакции запишите

Опыт 3. Отношение каучука и резины к растворителям

Невулканизированный каучук растворяется во многих органических растворителях, вулканизированный каучук (резина) в той или иной степени растворяет в себе эти вещества, от чего увеличивается в объеме (как говорят «набухает»).

В 2 пробирки с бензином или бензолом помещают по кусочку сырого (не
вулканизированного) каучука и резины (от резиновой пробки или галоши)
Пробирки закрывают корковыми пробками и ставят для дальнейшего наб
людения. Через некоторое время обнаруживают, что в одной пробирке каучун
растворяется, а в другой - набухает. Этим опытом доказывают, что

Опыт 4. Взаимодействие с бромом

Вследствие наличия двойных связей каучук легко присоединяет галогены. Этим объясняется, например, затвердение каучуковых пробок и трубок при работе с галогенами.

Готовят раствор сырого (невулканизированного) каучука в бензине (свободного от непредельных соединений) или в бензоле (что удобнее, т.к. он обычно не требует предварительной очистки). Это может быть достигнуто кипячением тонко нарезанных кусочков каучука с растворителем в колбе с обратным холодильником или настаиванием (без нагревания) в течение нескольких суток. В пробирку с раствором каучука приливают раствор брома в бензоле. При встряхивании смеси окраска брома исчезает. (Для опыта можно использовать также бромную воду). Уравнение (механизм) реакции запишите

Объясните причину исчезновения окраски. Отметьте скорость ее протекания				
по сравнению с аналогичной реакцией для этилена.				

Опыт 5. Разложение каучука при нагревании

Каучук при нагревании разлагается на продукты с меньшим молекулярным весом. Образующиеся вещества обладают свойствами непредельных соединений. Основной продукт разложения каучука – изопрен.

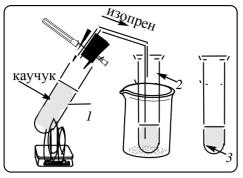


Рис. 9. Разложение каучука

В пробирке (I) с отводной трубкой нагревают немного каучука. Образующиеся парообразные продукты отводят в пробирку (2), охлаждаемую в стакане с водой, где они конденсируются. В пробирку (3) налейте 1.5-2 мл бромной воды (или раствор перманганата калия) и периодически пропускайте через неё выделяющийся при разложении изопрен (рис. 9). Когда соберется немного конденсата в пробирке (2) и произойдет обесцвечивание

жидкости в пробирке (3) прекратите нагревание. Объясните происходящие явления и запишите соответствующее уравнение реакции, начиная с разложения каучука

неё на 5 мил полоску рез Полоска кау	е водяную (н полоски в ины и быст учука посл	баню до кип каучука и ре гро растянит ве размягчен	пения и, проезины. Зателения Сожения сильно	и резины к нагревать одолжая нагревать м выньте тигельны проделайте с поло растягивается, тей. Объясните прич	ь, поместите и ыми щипцами оской каучука ряет эластич

Опыт 7. Открытие серы в вулканизированном каучуке

При сильном нагревании вулканизированного каучука сера выделяется из него в виде сероводорода и может быть обнаружена солями свинца. В пробирке нагревают несколько кусочков резины. В выделяющиеся пары вносят бумажку, смоченную раствором азотнокислого или уксуснокислого свинца. Бумажка чернеет. Продукты термического разложения резины можно пропустить также в раствор соли свинца. Образуется черный осадок. Что является причиной почернения бумажки или выпадения черного осадка?

X7

Уравнение реакции запишите:

Невулканизированный каучук (если он не загрязнен) в подобных условиях не образует осадка сернистого свинца. Почему ?
Опыт 8. Выделение каучука из резинового клея Резиновый клей представляет собой раствор каучука в бензине (4% раст-
вор каучука в бензине).
В пробирку наливают 1 мл раствора брома в бензине (или бензоле) и прибавляют 1 мл резинового клея. Исчезновение окраски указывает на непредельный характер каучука. (Аналогично можно провести опыт с раствором перманганата калия).
На стеклянную пластинку тонким слоем налейте резиновый клей и нагрейте её на кипящей водяной бане. При этом бензин испаряется и на стекле остается желтая пленка каучука, которая легко скатывается в стерженек. С выделенным каучуком можно провести опыты на эластичность, растворимость в органических растворителях, термопластичность. Опыты с этим каучуком проходят быстрее, чем с обычным натуральным.
Лабораторная работа 4.
Получение и свойства ацетиленовых углеводородов
Оборудование: конические колбы, плитка, зажимы, пробирки, лучина (спички), пипетки, капельная воронка, цилиндр, фильтровальная бумага, фарфоровые чашки, клеенка.
Реактивы: кислоты: азотная (конц), соляная (конц); карбид кальция, раствор хлорида натрия, хлорид меди, бромная вода, перманганат калия (раствор, крист), аммиак (конц), раствор нитрата серебра (1%), ацетон, солянокислый гидроксиламин (крист), этиловый спирт.
Опыт 1. Получение ацетилена
В пробирку с газоотводной трубкой поместите несколько кусочков карбида кальция и 1 мл воды. Реакция проходит быстро. Выделяющийся ацетилен используют для изучения его свойств.
Опыт 2. Физические свойства ацетилена
Агрегатное состояние, цвет, запах
Растворение ацетилена в воде. Ацетилен пропускают через воду в пробирке в течение нескольких минут. После этого нагревают воду до кипения и к отверстию пробирки подносят зажженную лучинку. Выделяющийся из воды ацетилен вспыхивает. Цилиндр или пробирку с чистым (без воздуха) ацетиленом опрокидывают отверстием в стакан с подкрашенной холодной водой. При покачивании

цилиндра (пробирки) уровень воды в нем заметно поднимается.

метан и этан. Укажите причину _____

Растворение ацетилена в ацетоне. Ацетилен хорошо растворяется в ацетоне. В виде такого раствора он и хранится в стальных баллонах (с пористым наполнителем). В пробирку с ацетиленом наливают 3-4 мл ацетона. Пробирку закрывают пробкой, встряхивают несколько раз и опрокидывают в ванну с подкрашенной водой. При опрокидывании и открывании пробки вода поднимается в пробирку.

Опыт 3. Горение ацетилена

А. Для сжигания ацетилен получают отдельно в пробирке. На конце га-

зоотводной трубки поджигают выделяющийся ацетилен, он горит сильным коптящим пламенем. Если в коптящее пламя ацетилена направить струю воздуха или кислорода из газометра пламя становится ярким, копоть исчезает. Уравнение горения ацетилена:				
Объясните причину коптящего пламени ацетилена и подтвердите ее расчетом процентного содержания в нем углерода и водорода.				
Б. <i>Горение ацетилена в хлоре</i> . Описание опыта смотри в <i>лаб. работе № 1. Опыт 5</i> . Наблюдаемые явления запишите.				
Уравнение горения ацетилена в хлоре:				
В. Воспламенение ацетилена в атмосфере хлора. Проводят опыт аналогично предыдущему. Только в пробирку с хлором вводят конец газоотводной трубки с выделяющимся ацетиленом (не поджигают!). Ацетилен быстро вспыхивает и загорается пламенем, при этом выделяется много копоти. Объясните причину самовоспламенения ацетилена.				
Опыт 4. Взаимодействие ацетилена с бромной водой и раствором перманганата калия В одну пробирку налейте 4-5 мл бромной воды, в другую – столько же раствора перманганата калия. Пропускайте через эти растворы ацетилен (рис. 8). Опишите наблюдаемые явления				

Ацетиленид меди отфильтровывают и промывают осадок несколькими каплями спирта, переносят влажный фильтр с осадком на другой, большой листок фильтровальной бумаги и осторожно подсушивают в чашке на водяной бане. Если внести щипцами сухой фильтр с ацетиленидом в пламя, то происходит громкий, но безопасный взрыв.

б) ацетиленида серебра

Ацетиленид серебра более опасен в обращении и отфильтровывать его не следует.

После опыта немедленно уничтожают остатки ацетиленидов, для чего помещают их (вместе с фильтрами) в стаканчик с водой и добавляют концентрированную соляную или азотную кислоту (1/4 - 1/5 объема воды).

Опыт 6. Опыты с полихлорвинилом

А. Кусочки винипласта или полихлорвиниловой пленки (клеенки, изоляции) нагревают осторожно в пробирке или фарфоровой чашке.

Убеждаются в том, что полимер не переходит в жидкое состояние, а разлагается. К выделяющимся газообразным продуктам разложения подносят влажную лакмусовую бумажку и затем палочку, смоченную раствором аммиака. Наблюдают покраснение бумажки в первом случае и в образовании

белого дымка во втором случае. Делают вывод о выделении хлороводорода при разложении полихлорвинила.

Б. Кусочки полихлорвинила нагревают в пробирке, закрытой пробкой с отводной трубкой. Газообразные продукты разложения отводят в пробирку с водой (рис.8). К полученному водному раствору приливают немного раствора азотнокислого серебра и 1-2 капли азотной кислоты. Наблюдают образование осадка хлорида серебра, что говорит о выделении хлороводорода при разложении полимера.

После проведения лабораторной работы № 4 делают вывод о том, что:

- 1) Алкины при нормальных условиях реагируют с кислотами, галогенами, перманганатом калия. Следовательно, они являются реакционноспособными соединениями.
 - 2) Для алкинов характерными являются реакции присоединения $A_{E_{0}}$ S.
- 3) Реакции алкинов с бромной водой и перманганатом калия являются качественными реакциями на тройную связь.

Занятие № 9. Тема «Алициклические соединения»

План семинарского занятия. Классификация и номенклатура алициклов. Подразделение циклов на малые, средние и макроциклы. Напряженность циклов: теория напряжения Байера и другие типы напряжения в циклоалканах. Количественная оценка напряжённости циклов на основании сравнения теплот образования и теплот сгорания циклоалканов и соответствующих алканов. Малые циклы: особенности строения циклопропана и циклобутана. Реакции гидрирования, галогенирования, дегидрирования, взаимные переходы циклобутанов и циклопропанов.

Средние циклы: строение циклопентана и циклогексана. Конформационный анализ циклогексана. Аксиальные и экваториальные связи в конформации «кресло» циклогексана. Конформации моно- и дизамещенных производных циклогексана. Влияние конформационного положения функциональных групп на их реакционную способность. Реакции расширения и сужения цикла при дезаминировании первичных аминов (реакция Демьянова). Реакции окисления и восстановления. Трансаннулярные реакции.

Макроциклы: особенности упаковки, методы синтеза.

Самостоятельная работа. Методы синтеза малых (циклизация дигалогеналканов), средних (гидролиз кальциевых солей дикарбоновых кислот, внутримолекулярная сложноэфирная конденсация эфиров дикарбоновых кислот, гидрирование ароматических углеводородов, циклизация непредельных соединений, диеновый синтез) и макроциклов. Природные циклические соединения (α -пинен, камфора, борнеол, витамины группы A и D, стероиды и стероидные алкалоиды, желчные кислоты, каротиноиды).

Занятие № 10. Тема *«Ароматические соединения. Бензол»*

<u>План семинарского занятия.</u> *Концепция ароматичности*. Строение бензола (гипотеза осциляции Кекуле, делимости химического сродства Ильинс-

кого; формулы Дьюара, Клауса, Ландебурга, Армстронга и др.). Правила ароматичности и их обоснование. Энергия стабилизации (резонанса). Ароматичность с точки зрения молекулярных орбиталей. Круг Фроста. Ароматические катионы и анионы (циклопропильный, циклопентадиенильный, циклогептатриенильный и другие ионы). Антиароматичность на примере циклобутадиена, циклопропильного аниона, катиона циклопентадиенилия).

Изомерия и номенклатура: моно-, ди-, три- и тетрапроизводные бензола, ароматические радикалы (фенил, толил, ксилил).

Химические свойства бензола: обоснование протекания реакций присоединения и замещения. Реакции присоединения водорода (реакция Берча), хлора, озона (реакция Гарриеса). Реакции замещения (классификация). Представление о механизме реакции S_E -2-аром. (σ - и π -комплексы, структура переходного состояния). Изотопный обмен водорода как простейшая реакция S_E -2-аром. Аренониевые ионы в реакциях S_E -2-аром.

Нитрование. Нитрующие агенты. Генерирование катиона нитрония. Механизм реакций нитрования. Нитрование бензола. Получение полинитросоединений.

Галогенирование. Галогенирующие агенты (генерирование катиона хлора). Механизм реакции галогенирования аренов.

Сульфирование. Сульфирующие агенты. Механизм реакции сульфирования. Превращения сульфогруппы.

Алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Алкилирующие агенты. Механизм реакции.

Ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования. Реакции изомеризации бензола.

Влияние природы заместителя на ориентацию и скорость реакции S_E -2-аром. Заместители I и II рода: объяснение ориентации заместителей действием статического и динамического факторов. Согласованная и несогласованная ориентация двух или нескольких заместителей в ароматическом кольце.

<u>Самостоятельная работа</u>. Методы синтеза бензола (*промышленные методы*: риформинг нефти, переработка коксового газа и каменноугольной смолы; *пабораторные методы синтеза*: реакция Вюрца-Фиттига, декарбоксилирование бензойной кислоты, восстановление кетонов - реакция Кижнера-Вольфа, реакция Клеменсена. Особенности физических свойств бензола и меры безопасности при работе с ним. Бензольное кольцо как составная часть природных соединений (витамины группы K, красители, аминокислоты, ферменты и др).

Занятие № 11. Тема *«Алкилбензолы»*

<u>План семинарского занятия.</u> Номенклатура алкилбензолов. Особенности строения алкилбензолов (эффект гиперконьюгации, σ - π сопряжение).

Xимические свойства: Особенности реакций S_E -2 для алкилбензола. Эффект Беккера-Натана. Галогенирование (моно-, ди- и триалкилбензолов, введение в кольцо хлора, брома, иода). Нитрование (эффект накопления алкиль-

ных групп, введение нескольких нитрогрупп, *unco*-замещение, явление дезалкилирования). Алкилирование (протонирование, арилониевые ионы и их значение, анион-радикалы). Реакции радикального замещения: (галогенирование, нитрование, металлирование).

Реакции изомеризации. Диспропорционирование и окисление.

<u>Самостоятельная работа</u>. Методы синтеза алкилбензолов (построение бензольного кольца: ароматизация парафинов по Зелинскому, кротоновая циклическая конденсация; на основе готового бензольного кольца: алкилирование бензола галогеналканами, алкенами, алифатическими спиртами, из галогенаренов, восстановление ароматических кетонов по Клеменсену) и их физические свойства. Стирол. Использование бензола и алкилбензолов.

Занятие № 12.

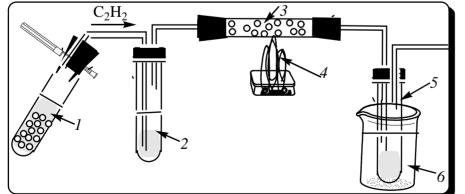
Лабораторная работа 5. Получение и свойства бензола и алкилбензолов

Оборудование: стаканы, плитка, газоотводные трубки, лед, фильтровальная бумага, тигель, термометр, пробки со стеклянными трубками, водяная баня, хлоркальцевая трубка, синяя лакмусовая бумажка.

Реактивы: кислоты: азотная (конц), серная (конц, 2н), соляная (10%), бензойная; активированный уголь, карбид кальция, натронная известь (смесь гидроксида натрия и оксида кальция), хлорид кальция (гранулы), хлорид алюминия (крист, безв), бромная вода, перманганат калия (раствор), йод (крист), алюминий (кусочки проволоки), железные опилки, формалин, жир или растительное масло; растворители: спирт, эфир, бензол, толуол, ксилол, стирол, хлороформ.

Опыт 1 (демонстрационный)*. Получение бензола из ацетилена

Для получения бензола из ацетилена собирают прибор, изображённый на рис. 10. В пробирку (1) помещают карбид кальция и воду, образующийся ацетилен по газоотводной трубке пропускают через пробирку с конц. серной кислотой (2) (для регулирования подачи и сушки ацетилена). В течение 1 мин пропускают слабый ток ацетилена, затем нагревают реакционную трубку (3)



бензола из ацетилена.
1) пробирка с карбидом кальция и водой, 2) пробирка с серной кислотой, 3) трубка с активированным углем, 4) сухое горючее,

Рис. 10. Получение

5) пробирка-приёмник, 6) стакан с водой.

над пламенем (4). Образующиеся пары бензола конденсируются в пробиркуприемник (5), охлаждаемый в стакане с водой (6).

_

^{*} Демонстрационный опыт проводится в единственном экземпляре.

При нагревании ацетилен частично разлагается с выделением сажи (она является также катализатором). Для доказательства образования бензола в пробирку с жидким продуктом прилейте 0.5 мл формалина и 1 мл конц. серной кислоты; на стенках пробирки образуются красные полосы (опыт длится несколько мин).

Запишите уравнение получения бензола, укажите условия реакции:

Опыт 2. Получение бензола из бензойной кислоты

Тщательно растирают в ступке 5 г бензойной кислоты с 10 г натронной извести и пересыпают смесь в пробирку, которую затем закрывают пробкой с длиной отводной трубкой; нижний конец последней опускают в пробиркуприемник, охлаждаемую водой со льдом (рис.11).

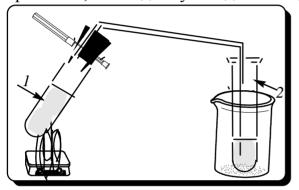


Рис. 11. Получение бензола из бензойной кислоты. 1) пробирка с реакционной смесью, 2) пробирка-приёмник в стакане с охладительной смесью.

Пробирку с сухой смесью нагревают пламенем горелки сначала осторожно, затем сильно. Смесь слегка темнеет и оседает. Когда исчезнут белые участки на поверхности смеси, нагревание прекращают. Полученный отгон в приемнике разделяется на два слоя; верхний из них представляет собой ______, который обычно кристаллизуется. Необходимо следить, чтобы эти кристаллы не забили отверстие отводной трубки. Верхний слой отгона отделяют, су шат кусочком хлорида кальция и пере

гоняют; он перегоняется полностью при $79-80^{0}$ С. Запишите уравнение проделанной реакции:

Физические свойства бензола

Опыт 3. Растворимость бензола

В три различные пробирки наливают по 1-2 мл воды, спирта, эфира. К жидкостям добавляют по равному числу капель бензола. Пробирки встряхивают и ставят в штатив. Отмечают где он растворяется:

в воде	
в спирте	
в эфире	

Опыт 4. Бензол как растворитель

В одну пробирку наливают 1 мл бензола, в другую столько же воды. В пробирки помещают по маленькому кусочку жира (или растительного масла), взбалтывают и наблюдают, где растворился жир. На лист фильтровальной бумаги наносят каплю чистого бензола и рядом каплю раствора жира в бензоле. Бензол испаряется полностью, от капли раствора остается жирное пятно.

Опыт 5. Горение бензола

В тигель (фарфоровую чашку) налейте по 1 мл бензола и подожгите его. Появляется коптящее пламя. Рассчитайте элементный состав бензола (углерод составляет ____ %, водород ____%) и используйте его для объяснения коптящего пламени. Запишите уравнение горения бензола.

Опыт 6. Кристаллизация бензола

В пробирку налейте 2 мл бензола и поставьте её в чашку со льдом (для контроля используйте вторую пробирку с водой); через несколько минут бензол кристаллизуется. Измерьте температуру замерзания бензола: она составляет ${}^{\circ}$ С.

Пробирку с кристаллическим бензолом ставят в штатив, постепенно он переходит в жидкое состояние при температуре ____ °С. Бензол используется для дальнейших опытов.

Химические свойства бензола

Опыт 7. Отношение бензола к бромной воде и раствору перманганата калия Исходя из структурной формулы бензола можно предположить, что он будет обесцвечивать бромную воду и перманганат калия. В пробирку наливают 1-2 мл бензола и затем немного бромной воды. Смесь взбалтывают. Обесцвечивания не происходит. (Почему? Запишите.) Бром переходит в верхний слой бензола и окрашивает его.

Аналогично проходит опыт с перманганатом калия.

Опыт 8. Влияние катализаторов на ход бромирования

А. Опыт проводят параллельно с бензолом и толуолом. В сухой пробирке смешивают 2-3 мл исследуемого углеводорода с равным объемом раствора брома и делят смесь на четыре части, примерно одинаковые по объему. К трем порциям добавляют катализаторы: в первую — несколько кристаллов йода, во вторую — кусочек алюминия и в третью — маленькую щепотку железных опилок. В четвертую порцию катализатора не добавляют.

Смеси, содержащие толуол, оставляют при комнатной температуре, часто взбалтывая их. Смеси, содержащие бензол, нагревают до начала кипения (лучше на водяной бане), затем пробирки также ставят в штатив.

Наблюдая различие в быстроте и интенсивности выделения бромистого водорода, отмечают, какой из двух углеводородов бромируется быстрее и как влияют различные катализаторы на скорость бромирования.

Д ензил	
1 пробирка (иод)	
2 пробирка (Al)	
3 пробирка (Fe)	
4 пробирка	
Схема реакции взаимодействия бензола с бромом	
Torus	
Толуол	
1 пробирка (иод)	
2 пробирка (Al)	
3 пробирка (Fe)	
4 пробирка	
Схема реакции взаимодействия толуола с бромом	

Б. Для обнаружения влияния катализатора не только на скорость, но и на направление бромирования толуола нагревают смеси без катализатора и с катализатором — железом — до начала кипения. Энергичное бромирование наблюдается в обоих случаях. Затем охлаждают обе пробирки и погружают в каждую из них конец полоски фильтровальной бумаги, свернутой жгутом, так, чтобы жидкость смочила бумагу. Вынув обе бумажки, слегка подсушивают их над электроплиткой или просто на воздухе (время от времени определяют запах смоченной части бумаги) результаты записывают

Бромистый водород и растворитель улетучиваются очень быстро, затем испаряется и взятый в избытке толуол. После этого можно установить резкое различие запаха обеих бумажек. После опыта пробирки ополаскивают теплым раствором щелочи.

Опыт 9. Влияние света на ход бромирования

Опыт проводят в узких пробирках. В две пробирки помещают примерно одинаковый объем ароматических углеводородов (бензол, толуол); высота столба жидкости должна составлять не менее 7-8см. Затем на каждую пробирку надевают кольцо из полоски черной бумаги (закрепив скотчем) так, чтобы часть столба жидкости (не менее 3-4 см) была закрыта от прямого света.

Приливают в каждую пробирку по 5-10 капель раствора брома, встряхивают их и оставляют на рассеянном дневном свете, освещенность всех про-

оирок должна оыть примерно одинаковои. Отмечают по часам время начала
опыта
Через 5-10 мин (в зависимости от толщины стенок пробирок и интенсив ности освещения) видимая часть раствора обесцвечивается сначала в одной из пробирок, затем в другой. Записав время, потребовавшееся для обесц вечивания жидкости в каждой пробирке
же открывают затемненную часть слоя данной жидкости и отмечают, исчезлали окраска брома и в этой части

У отверстия пробирок, в которых наблюдается обесцвечивание, выделяется дымящийся на воздухе газ, иногда и в жидкости заметны пузырьки. Испытывают на бумажках, какой запах имеют продукты реакции в обесцвечивающихся растворах после испарения более летучих веществ.

В одной из пробирок жидкость остается окрашенной бромом длительное время.

Опыт 11. Получение нитробензола

Готовят нитрующую смесь, для чего в широкой пробирке или маленькой колбочке смешивают 1.5 мл концентрированной азотной кислоты и 2 мл концентрированной серной кислоты и охлаждают в воде разогревшуюся смесь кислот. В полученную смесь добавляют по каплям 1 мл бензола при сильном, но осторожном встряхивании и охлаждении в воде. Наблюдается значительное разогревание. Постоянно встряхивая пробирку, заставляют отделяющийся верхний слой вновь эмульгироваться в нижнем. Через 3-5 мин реакционную смесь выливают в стаканчик с 20-30 мл воды, встряхивают её и дают отстояться. Нитробензол выделяется в виде тяжелого желтоватого масла, мутного от капелек воды. Напишите механизм данной реакции:

Опыт 12. Нитрование толуола

А. Для введения в бензольное ядро толуола одной нитрогруппы готовят нитрующую смесь из 1.5 мл конц. азотной кислоты и 2 мл конц. серной кислоты и вводят в неё по каплям 1 мл толуола при хорошем охлаждении и встряхивании реакционной смеси. Все дальнейшие операции проводят так же, как при нитровании бензола. Покажите распределение электронной плотности в толуоле и напишите уравнение реакции нитрования толуола.

Б. Для введения второй нитрогруппы снова готовят нитрующую смесь из тех же объемов серной и азотной кислот и добавляют к ней полученную в

опыте ${\bf A}$ смесь нитротолуолов. Все дальнейшие операции проводят аналогично. Сравните протекание реакций ${\bf A}$ и ${\bf F}$
Опыт 13. Алкилирование бензола В пробирку наливают 1 мл бензола, добавляют 0,5 мл хлорида алюминия, затем при встряхивании к смеси приливают 1 мл хлороформа. Пробирку закрывают пробкой с трубкой и слегка нагревают. При этом начинается энергичная реакция с выделением хлороводорода. Смесь окрашивается в краснобурый цвет. Образуется маслообразный продукт реакции. Напишите уравнение алкилирования бензола.
Объясните механизм реакции.
Какова роль хлорида алюминия при алкилировании
Опыт 14. Окисление бензола В две пробирки помещают по 1 мл раствора перманганата калия (5%) и по 1 мл серной кислоты (2 н). Затем в одну из них добавляют бензол, а в другую – толуол. Пробирки закрывают пробками с вертикальными стеклянными трубками и нагревают на водяной бане. В пробирке с наблюдается побурение и выпадение осадка, а с никаких изменений не происходит. Запишите уравнение реакции перманганата калия с толуолом. Объясните причину различного отношения бензола и толуола к перманганату калия.

Опыт 15. Взаимодействие ароматических углеводородов с азотной кислотой

Опыт следует проводить **в вытяжном шкафу.** Работу проводят параллельно с тремя веществами. В три пробирки помещают по 2 мл концентрированной азотной кислоты, добавляют в них соответственно по 5-7 капель одного из углеводородов и сильно встряхивают. Жидкости во всех пробирках образуют нестойкую, быстро расслаивающуюся эмульсию. Продолжая часто встряхивать, нагревают смеси почти до кипения. Отмечают различие хода процесса в разных пробирках; эмульсии во всех случаях постепенно становятся все более стойкими.

I пробирка
2 пробирка
3 пробирка
После 5-10 мин нагревания со встряхиванием охлаждают пробирки и
приливают в каждую по 6-7 мл холодной воды. Отмечают характерный запах
продуктов реакции. В двух пробирках выделяются продукты реакции в виде
гяжелого окрашенного масла.
l пробирка
2 пробирка
3 пробирка

Занятие № 13. Тема *«Арены с конденсированными ядрами»*

<u>План семинарского занятия.</u> Классификация ароматических полиядерных систем (конденсированные, неконденсированные, спиросоединения).

Основные представители конденсированных систем (нафталин, антрацен) и их молекулярные диаграммы.

Haфmaлин. Изомерия и номенклатура. Строение, ароматичность и причины реакционной способности. Методы синтеза. Xumuveckue csoйcmsa: реакции S_E -2 apom (правила ориентации вновь вводимого заместителя). Предельные структуры α - и β -замещений в нафталине. Особенности реакций галогенирования, нитрования, сульфирования. Нафталинсульфокислоты. Реакции присоединения: галогена, водорода (диалин, тетралин, декалин, декагидронафталин). Диеновый синтез. Реакции окисления. Получение анион-радикалов и дианионов.

Антрацен: ароматичность, энергия стабилизации, строение, изомерия и причины наибольшей реакционной активности γ -положений антрацена. Методы синтеза.

Химические свойства: Реакции S_{E} -2, присоединения, окисления, диенового синтеза. Получение анион-радикала и дианиона. Субстативное крашение. Скорость реакций S_{E} -2 аром в ряду: бензол, нафталин, фенантрен, антрацен.

<u>Самостоятельная работа.</u> Представители конденсированных ароматических систем фенантрен, триптицен их свойства и значение. Представление о методах синтеза нафталина, антрацена, фенантрена. Представители природных соединений, содержащих систему конденсированных ароматических колец (9,10-антрахиноны, нафтахиноны, стероидные алкалоиды, углеводороды Дильса и Джекобса).

Занятие № 14. Тема *«Арены с неконденсированными ядрами»*

<u>План семинарского занятия.</u> Дифенил и его производные. Строение, изомерия и номенклатура. Атропоизомерия и её значение. *Методы синтеза:* построение бензольного кольца через диазосоединения, сшивание бензольных ядер.

Xимические свойства. Сравнительная характеристика скорости реакций S_E -2 бензола и дифенила. Предельные структуры. Ориентация вновь вводимых заместителей в реакциях S_E -2.

Ди- и трифенилметаны. Строение и реакционная способность. Предельные структуры. *Химические свойства*. СН-Кислотность: трифенилметановый катион, анион, радикал (их устойчивость и значение). Причины СН-кислотности и гидридной подвижности. Бензофенон, флуорен, кетон Михлера.

Трифенилметановые красители. Бриллиантовый зеленый. Причины и интенсивность окраски на примере фиолетового кристаллического. Особенности трифенилметановых красителей. Амино- и окси- формы. Фталеины (фенолфталеин, флюоресцеин).

Полифенилметаны. Стильбен, толан, ДДТ. Значение ароматических соединений с неконденсированными ядрами.

<u>Самостоятельная работа</u>. Методы синтеза дифенила (сшивание бензольных ядер, построение одного из бензольных колец), ди- и трифенилметанов (конденсацией бензола с алифатическими и ароматическими карбонильными соединениями, производными бензила, дихлорэтаном, хлороформом). Стильбен. Толан. Красители трифенилметанового ряда (малахитовый зелёный, эозин, аурин).

Занятие № 15.

Лабораторная работа 6*. Соединения ряда трифенилметана

Оборудование: фарфоровые ступки с пестиками, стаканы, плитка.

Реактивы: кислоты: серная (конц), соляная (2н), щавелевая (крист); цинк (порошок), бромная вода, гидроксид натрия (разб, 2н), фталиевый ангидрид (крист), резорцин (крист), фенол (крист), фенолфталеин (спирт. раствор), этиловый спирт.

Получение трифенилметановых красителей

Опыт 1. Получение фенолфталеина

В пробирке смешивают при встряхивании 0,05-0,1 г тонкорастертого фталевого ангидрида с двойным количеством фенола, а затем к смеси добавляют 1-2 капли серной кислоты конц. Содержимое пробирки осторожно нагревают на пламени горелки в течение 2-3 мин до расплавления смеси и образования темно-красного окрашивания. К остывшей массе, содержащей фенолфталеин, приливают при встряхивании 5 мл горячей воды.

К 3-5 каплям водного раствора (кислого) фенолфталеина, помещенным в пробирку приливают 2н раствор гидроксида натрия. Появляется малиновая окраска. При добавлении избытка гидроксида натрия окраска исчезает. К полученной сильнощелочной бесцветной жидкости добавляют по каплям

41

^{*} Если лабораторные работы № 6 и № 7 проводятся на одном занятии, то самым первым следует поставить демонстрационный *опыт 2* из *лаб. раб. № 7*, т.к. он требует длительного времени (3 ч).

соляную кислоту (2н). Раствор сначала становится малиновым, а при избытке кислоты обесцвечивается.

Напишите уравнение реакции конденсации фталевого ангидрида с фенолом.

Опыт 2. Получение флуоресцеина

В пробирке смешивают 0,05-0,1 г тонкорастертого фталевого ангидрида с двойным количеством резорцина и добавляют 3-4 капли серной кислоты конц. Полученную смесь осторожно нагревают на пламени 2-3 мин до сплавления и появления темно-красного окрашивания. При нагревании смеси необходимо время от времени выводить пробирку из пламени, чтобы обуглить содержимое. К остывшей массе, содержащей флуоресцеин, приливают 5-6 мл воды и пробирку слегка нагревают. Одну-две капли полученного раствора приливают к 10-15 мл воды и добавляют несколько капель раствора гидроксида натрия или аммиака. В жидкости появляется флуоресценция, имеющая желтую окраску в проходящем свете и зеленую в отраженном.

Напишите уравнение реакции получения флуоресциина.

Опыт 3. Получение аурина

В пробирке нагревают смесь 0,03-0,05 г щавелевой кислоты, двойного количества фенола с 1-2 каплями серной кислоты концентрированной до образования плава. К содержимому пробирки при встряхивании добавляют 5 мл воды, образуется желтый раствор аурина.

Напишите уравнение реакции конденсации фенола со щавелевой кислотой.

к раствору аури	на добавля	яют нескольн	ю капель к	онцентрирова	інного ра	ест-		
вора гидроксида натрия. Окраска раствора аурина изменилась на								
	окраску.	Объясните	действие	гидроксида	натрия	на		
аурин								

Напишите структурные формулы аурина в кислой и щелочной среде.

Опыт 3. Образование щелочных солей фенолфталеина

К 2-3 мл воды добавляют 2 капли спиртового раствора фенолфталеина; образуется слабая муть. При введении 1 капли разбавленного раствора щелочи муть исчезает и жидкость окрашивается в малиновый цвет. Если прибавить еще 0,5-1 мл раствора щелочи, то смесь постепенно снова обесцвечивается.

К полученной бесцветной сильнощелочной жидкости добавляют по каплям серную кислоту. Раствор окрашивается в малиновый цвет и затем вновь обесцвечивается.

Опыт 4. Бромирование флуоресцеина

Несколько крупинок флуоресцеина растворяют в 2-3 мл спирта при слабом нагревании. Желтый, почти не флуоресцирующий раствор делят на две примерно равные части; к одной из них добавляют 4-5 мл воды, к другой — 2-3 мл бромной воды. В обоих случаях раствор мутнеет. Затем добавляют по каплям к обеим смесям разбавленный раствор щелочи до прекращения изменения окраски: в одной пробирке образуется ярко-зеленый флуоресциирующий раствор, а в другой — красный раствор соли эозина.

Опыт 3. Восстановление фталеинов

К 2-3 мл разбавленного раствора щелочи добавляют раствор исследуемого фталеина и затем немного цинка (или алюминия). При встряхивании без нагревания наблюдается выделение водорода и интенсивно окрашенная жидкость обесцвечивается.

Часть бесцветной жидкости сливают на часовое стекло или фарфоровую чашку; при стоянии на воздухе жидкость постепенно принимает первоначальную окраску. Другую часть раствора переливают в пробирку и добавляют по каплям разбавленную серную кислоту; в этом случае первоначальная окраска появляется гораздо быстрее.

Пабораторная работа № 7. Ароматические углеводороды с конденсированными ядрами

Оборудование: плитка, водяная баня, стаканы, воронка с вкладышем, асбестовая сетка, штатив, круглодонные и конические колбы, стаканы, ветки древесины (березы), хлопчатобумажная ткань.

Реактивы: бромная вода, гидроксид натрия (10%), карбонат натрия (раствор), перманганат калия (раствор), нитрат аммония (20%) в серной кислоте (конц), оксид хрома (VI) в ледяной уксусной кислоте, аммиак (конц); кислоты: серная (конц), уксусная (конц), азотная (конц), соляная (1:1), пикриновая (крист); малеиновый ангидрид (крист), нафталин (крист), этиловый спирт, фенол (крист), α - и β -нафтолы (крист), хлороформ, антрацен (крист), конго красный, бензол.

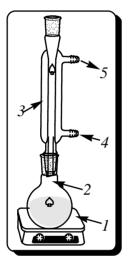
Химические свойства нафталина и его производных. Реакции S_E2.

Опыт 1. Бромирование ароматических углеводородов

Опыт следует проводить в **вытяжном шкафу**. В три сухие пробирки помещают 1 мл бензола, 1 мл толуола и 0,5-1 г нафталина. В каждую пробирку добавляют по 1 мл раствора брома и встряхивают. Затем делят каждую смесь на две части, отливая половину её объема в чистую сухую пробирку. Одну часть каждой смеси с раствором брома оставляют стоять в штативе, другую часть нагревают до кипения, после чего также ставят пробирку в штатив.

Признаками реакции бромирования является исчезновение окраски брома и выделение дымящего на воздухе бромистого водорода.

Опыт 2 (демонстрационный). Конденсация антрацена с малеиновым ангидридом



В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 1 г антрацена, 0.75 г малеинового ангидрида и 10 мл бензола (рис. 12). Полученную смесь нагревают 3 ч при температуре кипения. После охлаждения продукт конденсации выпадает в осадок.

Запишите уравнение реакции.

Рис. 12. Прибор для конденсации антрацена с малеиновым ангидридом.

1) плитка, 2) круглодонная колба, 3) обратный холодильник, 3,4) направление тока воды.

Опыт 3. Сульфирование ароматических углеводородов

В пробирку помещают по 0.5-1 мл каждого из углеводородов (бензол, толуол, ксилол) и добавляют по 4 мл конц. серной кислоты, затем нагревают пробирки до 80° С на водяной бане при частом и сильном встряхивании. Пробирку, содержащую бензол, нагревают осторожно, чтобы бензол не улетучился.

Углеводороды при встряхивании образуют с кислотой эмульсию и постепенно растворяются. Отмечают различие во времени, которое потребовалось для полного растворения исследуемых углеводородов при одинаковом режиме нагревания и встряхивания.

	_		_				дают все				
			_			_	обирки в		=		
ной в	зоды	и от	мечаю	т, выде	ляется	ЛИ	исходный	і углев	одород	ИЛИ	продук
реакц	ции.										
-											
Напи	шите	меха	низм р	еакции	сульфи	иров	ания для	голуола	•		

Опыт 4. Получение β-нафталинсульфокислоты

Около 1 г нафталина нагревают в сухой пробирке до плавления, затем охлаждают и добавляют к затвердевшему нафталину равный объем (около 1 мл) конц. серной кислоты. Очень осторожно нагревают смесь на пламени горелки 1-2 мин при встряхивании до получения однородной жидкости. После охлаждения добавляют к полученной густой темной жидкости 2 мл воды и снова слегка нагревают смесь. При охлаждении до $15-20^{\circ}$ С выделяются кристаллы β -нафталинсульфокислоты, которые можно отфильтровать на воронке с вкладышем и высушить. При добавлении к смеси, содержащей кристаллы, еще 3-5 мл воды сульфокислота полностью растворяется.

Опыт 5. Получение нитронафталина

К 2 мл конц. азотной кислоты добавляют 0.5 г нафталина; при встряхивании смесь начинает желтеть уже при комнатной температуре. Нагревают смесь на кипящей водяной бане 5 мин при частом встряхивании и затем выливают в четырехкратный объем холодной воды.

Нитронафталин выделяется в виде оранжевого масла, быстро твердеющего при встряхивании. Выход почти теоретический. Уравнение реакции запишите.

Опыт 6 (демонстрационный). Возгонка нафталина

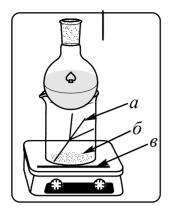


Рис. 13. Прибор для возгонки нафталина: а) ветка, б) нафталин, в) асбестовая сетка

В стакан, установленный на асбестовой сетке, насыпают нафталин, туда же помещают несколько древесных веточек. Сверху стакан накрывают круглодонной колбой наполненной водой (рис. 13). При нагревании происходит возгонка нафталина, пары его конденсируются на ветках и холодном дне колбы в виде красивых блесток. Легко заметить, что сконденсировавшийся нафталин чище исходного.

Опыт 10. Нитрование антрацена

Небольшое количество антрацена растворяют при нагревании в 3-4 мл ледяной уксусной кислоты. К полученному теплому раствору осторожно приливают 1 мл 20 % раствора нитрата аммония в серной кислоте (конц). Смесь перемешивают. Образуется ярко-желтый осадок нитроантрацена. Если осадок плохо выделяется, то смесь выливают в холодную воду.

Напишите уравнение реакции нитрования антрацена.

Опыт 11. Окисление антрацена

В пробирке растворяют 0,1 г антрацена в 3 мл ледяной уксусной кислоте. К раствору прибавляют 2 мл оксида хрома (VI) в ледяной уксусной кислоте. Вначале реакция идет бурно, когда реакция замедляется, смесь нагревают 5 мин и выливают в стакан с водой. Выделяется осадок антрахинона. Напишите уравнение окисления антрацена до антрахинона.

Опыт 12. Субстативное крашение

В стакан на 50 мл помещают раствор конго-красного и кусочек хлопчато-бумажной ткани. Смесь нагревают до кипения. Окрашенную в красный цвет ткань промывают водой, а затем погружают в стакан с соляной кислотой (1:1). Ткань окрашивается в синий цвет. При погружении ткани в раствор карбоната натрия снова появляется красная окраска.

Напишите уравнение реакции получения конго-красного и структурные формулы его в кислой и щелочной средах.

VI. Глоссарий

Антиподы (энантиомеры) — оптические (зеркальные) изомеры, обладающие одинаковыми физическими и химическими свойствами, но отличающиеся знаком вращения (противополжные по значению + или —) плоскости поляризованного света.

Аномерный эффект – аномальное преобладание циклической α-формы гексоз.

Ароматические соединения – органические соединения, подчиняющиеся правилам ароматичности.

Атропоизомерия – пространственная изомерия, вызванная отсутствием свободного вращения вокруг одинарной связи.

Водородная связь — связь между атомом водорода и другими электроотрицательными атомами (кислород, азот, галоген).

Гетеролиз – неравномерный разрыв ковалентной связи (характерен для ионных реакций).

Гибридизация — выравнивание электронных облаков по форме и энергии. Гибридизация определяет геометрию молекулы.

Гомолиз – равномерный разрыв ковалентной связи (характерен для радикальных реакций).

Гомологи – соединения сходные по химическим свойствам и отличающиеся друг от друга на CH_2 группу (гомологическую разность). Гомологи, расположенные в порядке возрастания их относительной молекулярной массы, образуют гомологические ряды. Состав членов гомологического ряда может быть выражен общей формулой и наличием функциональной группы.

Диастереомеры – устойчивые, изолируемые в индивидуальном состоянии пространственные изомеры, различающиеся физическими (а в какой-то мере и химическими) свойствами.

Изомеры – соединения имеющие одинаковый состав и молекулярную массу, но различное строение, а следовательно различные физические и химические свойства. Изомерия может быть обусловлена изменением структуры углеродного скелета (структурная) или пространственным строением (стереоизомерия).

Индуктивный эффект – смещение электронной плотности к наиболее электроотрицательному атому вдоль сигма связи.

Инверсия цикла (конверсия) – переход конформации кресла I циклогексанового кольца через ряд последовательных стадий в конформацию кресла II, при этом все аксиальные заместители становятся экваториальными и наоборот. Процесс инверсии осуществляется при 25°C с частотой 100 000 превращений в секунду.

Инверсный сахар — изменение значения и знака угла вращения плоскости поляризованного света сахарозы после её гидролиза.

Интермедиат (промежуточное соединение) – соединение, образующееся на промежуточной стадии (в определённых условиях оно может быть выделено в индивидуальном виде).

Ионная связь (электровалентная, гетропполярная) — обусловлена образованием общих электронных пар за счёт перехода валентных электронов от одного атома к другому.

Ковалентная связь (гомеополярная) — обусловлена обобщением неспаренных валентных электронов с противоположными спинами.

Контроль за ходом реакции — зависимость соотношения альтернирующих (конкурирующих) продуктов от кинетических (кинетический контроль) или термодинамических (термодинамический контроль) факторов.

кинетический контроль соотношение альтернирующих продуктов определяется скоростью их образования,

термодинамический контроль - соотношение альтернирующих продуктов определяется их термодинамической устойчивостью.

Крекинг – высокотемпературный разрыв С-С связи в молекулах алканов с длинными цепями и образование менее крупных молекул углеводородов.

Кинетический контроль – см. контроль за ходом реакции.

Конфигурация — закреплённое (кратная связь, цикл) расположение атомов в пространстве без учёта различий, возникающих вследствие вращения вокруг одинарных связей. Как правило, конфигурации имеют большую энергию активации и не могут самопроизвольно (при нормальных условиях) переходить друг в друга. Поэтому конфигурационные изомеры можно выделить в индивидуальном виде, например, *цис-* и *транс-* изомеры малеиновой кислоты.

Конформация — одна из многочисленных пространственных (геометрических) форм, которую молекула может принимать в результате вращения вокруг простых (одинарных) связей и других внутримолекулярных движений, проходящих без нарушения целостности молекулы, т.е. без разрыва химических связей. Как правило, конформации имеют небольшую энергию активации и самопроизвольно (при нормальных условиях) переходят друг в друга. По этой причине конформация не может быть выделена в индивидуальном состоянии. Конформации молекулы называют поворотными изомерами.

Механизм реакции – способ нарушения ковалентной связи как совокупность последовательно осуществляющихся стадий, через которые проходит система «реагент-субстрат», превращаясь в продукты реакции.

Мезомерный эффект — передача электронного влияния заместителя (X) по сопряжённой системе CH_2 =CH-X. При этом заместитель (X) является участником сопряжённой системы.

Механизм образования ковалентной связи — способ образования химической связи (общей пары электронов); различают донорно-акцепторный и обменный механизмы.

Донорно-акцепторный механизм — для образования химической связи один из взаимодействующих атомов предоставляет пару электронов (донор), а другой — свободную орбиталь (акцептор).

Обменный механизм— для образования химической связи каждый из взаимодействующих атомов предоставляет по одному электрону.

Мутаратация — взаимное превращение циклических α - и β -форм углеводов через раскрытие цикла.

Напряжение цикла — термодинамическая характеристика устойчивости цикла; возникает в результате отклонения от стандартных характеристик ковалентной связи и приводит к его меньшей устойчивости. Различают нескольвидов напряжения в цикле:

Байеровское (угловое) — возникает из-за отклонения от стандартного валентного угла ($109^{\circ}28$); характерно для малых циклов,

Питиеровское (торсионное) — возникает вследствие энергетически невыгодной заслонённой конформации двух связанных друг с другом атомов (например, в молекуле циклопропана, в конформации ванна циклогексанового кольца); наиболее характерно для объёмных заместителей,

Прелоговское (трансаннулярное) — возникает при взаимодействии в пространстве двух и более атомов водорода при атомах углерода на противополжных концах средних циклов (C_8 - C_{11}); является причиной трансаннулярных реакций.

Насыщенные (предельные) углеводороды – см. угеводороды.

Ненасыщенные (непредельные) углеводороды – см. углеводороды.

Нуклеофильные реагенты (Nu) – реагенты, которые отдают свою пару электронов (доноры) для образования новой σ-связи; они могут быть нейтральными молекулами, содержащими свободную пару электронов (вода, спирт, аммиак, амины, сероводород, меркаптаны и др.) или отрицательно заряженными частицами (H, BF, HSO₃, OH, RO, RS, CN, RCOO и др.)

Переходное состояние — состояние через которое может проходить система «реагент-субстрат» превращаясь в продукт реакции; его образование является гипотетическим, т.к. до настоящего времени оно не выделено в индивидуальном виде.

Реагирующие органические частицы – химически активные частицы, образующиеся в ходе реакции; они могут быть нейтральными (радикалы, бирадикалы, карбены, нитрены, илиды, диазены, диазосоединения и др.) и заряженными (карбкатионы, катионы оксения, иммония, имения, диазония, катион-радикалы; карбанионы, оксанионы, амиданионы, иминанионы, енаминанионы, диазоанионы, анионрадикалы, дианионы).

Стереоселективность – преимуществнное образование одного из нескольких возможных продуктов реакции.

Стереоизомерия (пространственная изомерия) – вид изомерии, обусловленный различиями в пространственном расположении отдельных групп и атомов в молекулах при одном и том же порядке их связей между собой.

Стереоизомеры (пространственные изомеры) – соединения, молекулы которых при одинаковом составе и одинаковом порядке химической связи

атомов (одинаковом строении) имеют различное пространственное строение, проявляющееся в различии физических и химических свойств. Различают *геометрические* (*цис-* и *транс-*) и *оптические* (зеркальные) изомеры.

Стереохимия – наука о прастранственном строении молекул. Особенности пространственного строения обнаруживаются в появлении стереоизомеров; эти особенности влияют на скорость и направление химических превращений, на физические свойства веществ, на характер их физиологического действия.

Термодинамический контроль – см. контроль за ходом реакции.

Типы реакций: 1) по способу разрыва связи подразделяются на ионные и радикальные; 2) по характеру субстрата — замещения (S), присоединения (Ad), элиминирования (E) и перегруппировки; 3) по характеру действующего реагента — электрофильные и нуклеофильные, 4) по количеству участвующих частиц на скоростьопределяющей (лимитирующей) стадии — моно- и бимолекулярные. 5) по характеру вновь вводимого атома или группы атомов в молекулу исходного соединения:

```
алкилирование — введение алкильной группы (Alk), ацилирование — введение ацильной группы (Ac), галогенирование — введение атома галогена (Hal), нитрование - введение нитрогруппы (NO<sub>2</sub>), сульфирование - введение сульфогруппы (SO<sub>3</sub>H),
```

Углеводороды — органические соединения, состоящие только из атомов углерода и водорода. Различают насыщенные, ненасыщенные, алициклические и ароматические углеводороды:

насыщенные (предельные) — молекулы органических соединений, в которых атомы углерода затрачивают все свои валентности на соединение с другими атомами или группами атомов,

ненасыщенные (непредельные) – молекулы органических соединений, в которых имеются кратные связи,

алициклические — молекулы органических соединений, в основе которых лежит карбоцикл,

ароматические — молекулы органических соединений, подчиняющиеся правилам ароматичности.

Уравнение реакции – показывает химический процесс и характеризуется изображением исходных соединений (в левой части уравнения) и продуктов реакции (в правой части уравнения).

Химическая активность (реакционная способность) — способность вступать в химические реакции. Она определяется строением соединения (наличием кратных связей, функциональных групп).

Химическая связь — перекрывание электронных облаков между реагирующими атомами, сопровождающееся выигрышем энергии.

Химическое строение — определённая последовательность атомов в молекуле (порядок связи) в соответствии с их валентностью.

Электронные эффекты — взаимное влияние заместителей друг на друга. К ним относятся индуктивный, мезомерный и эффект резонанса и поля.

Электрофильные реагенты (E) — реагенты, которые не дают пары электронов для образования новой связи; они отнимают (акцепторы) эти электроны от атома углерода. В качестве электрофилов могут выступать нейтральные молекулы (BF_3 , $AlCl_3$, JCl, O_3 и др.) или положительно заряженные частицы (H, H_3O , NO_2 , NO, PhN_2 , R_3C , SO_3 и др.).

Экзотермическая реакция – реакция, протекающая с выделением энергии (тепловой эффект реакции отрицательный).

Энантиомеры – см. антиподы

Эндотермическая реакция – реакция, сопровождающаяся поглощением энергии (тепловой эффект реакции положительный).

Энергетический профиль реакции - энергетическая диаграмма, позволяющая показать энергетические затраты (эндо- и экзотермичность реакции) и путь (с образованием переходного состояния или промежуточных соединений) исследуемой реакции.

Эпимеры – стереоизомеры, отличающиеся друг от друга различным расположением заместителей у одного из асимметрических атомов углерода, как правило, у второго (например глюкоза и манноза).

Эффект поля – передача электронного влияния удалённых друг от друга заместителей через пространство.

VI. Рекомендуемая литература

Основная:

Шабаров Ю.С. Органическая химия. М: Химия, 1994 г, В 2 томах.

Реутов Органическая химия. 2004 г, В 4 томах.

Иванов В.Г. Органическая химия.

Тюкавкина Н.А. Биоорганическая химия. 2008.

Дополнительная:

- 1. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А.Начала органической химии. М: Мир, 1974 г, Т 1-2
- 2. Физер Л, Физер М. Органическая химия. Изд. М: Химия. 1970 г, Т. 1-2.
- 3. Марч Дж. Органическая химия. В 4 т. М:, 1987-88 гг.
- 4. Терней А. Современная органическая химия. М: Мир. 1981, Т. 1-2.
- 5. Потапов В.М. Стереохимия. М.: Химия, 1988, 463 с.
- 6. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М: Химия, 1991г.
- 7. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988г, в 5 т.
- 8. Яновская Л.А. Современные теоретические основы органической химии. М: Химия. 1978г.
- 9. Шарп Д., Госн И., Раум А.М. Практикум по органической химии. М: Мир. 1993г.
- 10. Кери Ф., Санберг Р. Углубленный курс органической химии. М: Химия. 1981г. Т. 1-2.
- 11. Берлин А.Е. Техника лабораторных работ в органической химии. М: Издво: АН СССР. 1973г.

12. Васильева Н.В., Буховец С.В. Сборник задач и упражнений по органической химии. М: 1975г.

Вопросы для подготовки к экзамену

- 1. Электронные эффекты ($J_{9\varphi}$, $M_{9\varphi}$, эффект поля) в молекулах органических соединений.
- 2. Ковалентная связь, механизмы ее образования и основные характеристики. Эффективный заряд и дипольный момент.
- 3. Методы описания ковалентной связи: метод молекулярных орбиталей (МО), метод валентных связей (ВС) и теория резонанса.
- 4. Схема и механизм реакции. Статический и динамический подход к изучению электронного строения и реакционной способности молекул. (Молекулярные диаграммы).
- 5. Энергетические характеристики реакций (энергетический профиль и барьер реакции, *E*-активации и переходного состояния, тепловой эффект реакции). Направления реакций и факторы их обуславливающие.
- 6. Виды изомерии в органической химии (структурная; геометрическая; *S- цис*, *S-транс*, *Z-* и *E-*; конформационная, оптическая).
- 7. Номенклатура органических соединений.
- 8. Алканы: методы синтеза и их химические свойства.
- 9. Пространственное строение алканов на примере молекул этана и бутана. Виды конформаций.
- 10. Механизм реакции галогенирования алканов (роль субстрата и реагента).
- 11. Химическая активность алкенов с точки зрения их строения. Реакции полимеризации и замещения.
- 12. Сравнительная характеристика, прогнозирование химических свойств алкенов и алкинов на основе их строения. Реакции окисления и полимеризации алкинов.
- 13. Основные типы химических реакций ацетилена и его производных (реакции Кучерова, Фаворского, Реппе). Кислотные свойства ацетилена.
- 14. Сравнительная характеристика реакций присоединения алкенов и алкадиенов. Ионный и радикальный механизм галогенирования диенов.
- 15. Реакции присоединения к алкенам (механизм реакций A_E и A_R) и факторы, влияющие на скорость их протекания (реакции: Сабатье-Сандеран, Брауна и др., правило Марковникова, эффект Хараша).
- 16. Способы образования >C=C< связи алкенов (реакция Гофмана, Виттига и др., правило Зайцева) и >C=CH-CH=C< диенов (реакции Баландина и Багданова, Лебедева, Фаворского и др). Строение двойной связи в алкенах и диенах.
- 17.Окислительные и восстановительные превращения алкенов. (реакции Прилежаева, Вагнера, Шарплеса и др).
- 18. Электронное и пространственное строение сопряженных диенов. Реакции полимеризации и циклоолигомеризации 1,3-диенов и их значение.
- 19. Классификация органических реакций и реагентов.

- 20.Особенности строения и химические свойства циклопропанового кольца.
- 21. Методы синтеза и устойчивость алициклических соединений. Типы напряжений в алициклах.
- 22. Конформационная изомерия алициклических соединений. Природные циклические системы (терпены, каротиноиды, флавоноиды, алкалоиды).
- 23. Реакционная способность циклоалканов. Трансаннулярные реакции.
- 24. Бензол в свете теории ароматичности органических соединений и МО. Ароматические и неароматические циклические системы (катионы, анионы).
- 25. Строение и реакционная способность бензола. Механизм реакции S_{E} -2 ароматического.
- 26. Правило ориентации заместителей в реакциях S_{E} -2 аром. Согласованная и несогласованная ориентация.
- 27.Влияние природы алкильных заместителей на реакционную способность алкилбензолов. Особенности реакций S_{E} -2 алкилбензолов (эффект Бэккера-Натана, unco-замещение, дезалкилирование на примере реакции нитрования).
- 28.Особенности галогенирования алкилбензолов. Механизм реакции радикального замещения (S_R).
- 29. Механизм алкилирования бензола в присутствии алкилгалогенида, олефина, спирта. Исчерпывающее алкилирование, *unco*-замещение.
- 30. Ориентанты I рода. Статический и динамический факторы.
- 31. Фенолфталеин: получение, строение, поведение в кислой и щелочной средах.
- 32. Ориентанты II рода. Статический и динамический факторы.
- 33. Дифенил: строение, изомерия, химические свойства.
- 34. Конденсированные системы. Антрацен и его химические свойства.
- 35. Сравнительная реакционная способность бензола, нафталина, антрацена.
- 36. Фиолетовый кристаллический: получение, строение, причины окраски.
- 37. Трифенилметаны: строение, реакционная способность, использование в качестве индикаторов. Бриллиантовый зеленый.
- 38. Конформационная изомерия циклогексанового кольца.
- 39. Нафталин: строение, получение, химические свойства.