

В.А.Винославский  
В.И.Азаров

# ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ЛЕСА»

В. А. Винославский, В. И. Азаров

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Допущено Учебно-методическим объединением по образованию  
в области лесного дела в качестве учебного пособия для студентов  
высших учебных заведений, обучающихся по специальности  
250403 (260200) Технология деревообработки

2-е издание



Москва

Издательство Московского государственного университета леса  
2006

УДК 547(07)  
В49

*Разработано в соответствии с Государственным образовательным стандартом ВПО 2000 г. для направлений подготовки 656300 на основе примерной программы дисциплины «Органическая химия»*

Рецензенты: д.х.н., профессор А. Н. Иванкин, главный научный сотрудник ВНИИ мясной промышленности им. В. М. Горбатова;  
к.х.н., доцент В. Д. Наумов, Московская государственная академия приборостроения и информатики

Работа подготовлена на кафедре химической технологии древесины  
и полимеров

**Винославский, В. А.**

В49 Органическая химия : учеб. пособие / В. А. Винославский, В. И. Азаров. – 2-е изд. – М. : ГОУ ВПО МГУЛ, 2006. – 52 с.

В данном учебном пособии приведены правила построения названий органических соединений различных классов, а также типы реагентов и типы основных органических реакций. Для закрепления материала составлены вопросы и методики проведения лабораторных работ по наиболее важным классам органических соединений.

УДК 547(07)

© В. А. Винославский, В. И. Азаров, 2002  
© ГОУ ВПО МГУЛ, 2006

## Введение

Учебное пособие к лабораторным работам по органической химии предназначено для студентов лесотехнического вуза специальности 2602.00. Оно составлено в соответствии с рабочей программой курса и с учетом материально-технического оснащения лабораторий кафедры.

В методическом пособии включены лабораторные работы и контрольные вопросы, охватывающие наиболее характерные реакции практически всех классов органических соединений. Ввиду расширения химизации деревообрабатывающей промышленности, в частности применения продуктов основного органического синтеза, высокомолекулярных соединений и на их основе клеев, покрытий, пропиточных составов, связующих, композиционных материалов, возникает необходимость технически грамотно и самостоятельно решать в будущем производственные задачи, опираясь на приобретенные знания по органической химии. Органическая химия – это химия функциональных групп, характерных для того или иного класса соединений, по которым лабораторные работы и самостоятельные задания изложены в настоящем пособии.

Выполнение лабораторных работ и заданий ставит цель самостоятельного закрепления студентами основ органической химии и практического их подтверждения.

Во время лабораторных занятий студенты убеждаются также во влиянии условий проведения синтеза – чистоты исходных веществ, температуры, наличия катализатора, продолжительности синтеза, соотношения реагентов и т. п. – на выход целевых продуктов. Правильные ответы на поставленные контрольные вопросы и задания могут быть получены в результате самостоятельной подготовки к выполнению того или иного опыта, опираясь на знания, полученные в результате лекционного слушания курса и проработки рекомендуемой литературы. Выполнению опытов предшествует самостоятельная работа над заданиями по номенклатуре и химическим свойствам органических соединений того или иного класса и их усвоению. Постановка опытов в лабораториях кафедры начинается с заданий, полученных от преподавателя на предыдущем занятии, самостоятельной проработки поставленных задач, внесения в протокол опытов решенных вопросов и дополнения протокола результатами наблюдений, полученными во время проведения опытов по прописям, которые изложены в настоящем практикуме. Допуск к выполнению той или иной лабораторной

работы студенты получают после предоставления преподавателю рабочего журнала с внесенным протоколом в виде таблицы и собеседования с ним по полученному заданию. Преподаватель определяет готовность студентов выполнять работы и дает разрешение на их проведение.

Студенты, выполняющие лабораторные работы на кафедре химической технологии древесины и полимеров, должны соблюдать все правила техники безопасности, которые изложены в практикумах по органической химии и соответствующих кафедральных инструкциях.

Рекомендуется оформлять результаты опытов в рабочем журнале (тетрадь) на двойных развернутых листах в виде нижеследующей таблицы.

### Лабораторная работа 1 УГЛЕВОДОРОДЫ

Название опыта, дата проведения	Уравнение реакции, лежащее в основе опыта	Условия проведения опыта	Результаты наблюдений	Выводы о достижении цели
1	2	3	4	5
Опыт № 1. Получение метана и его свойства. 21.09.99 г.	$\text{CH}_3\text{COONa} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	Натронная известь, равномерное нагревание пробирки с содержимым в пламени газовой горелки. (Недопустимо нагревание вещества до почернения)	Происходит изменение цвета (от белого до коричневого) содержимого пробирки и выделение газообразного вещества, которое способно гореть	Выделение метана косвенно подтверждается его способностью гореть по схеме $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + Q$

#### Примечания:

1. Столбцы 1, 2, 3 заполняются в результате самостоятельной подготовки к занятиям, а столбцы 4, 5 – в результате проведения опытов и наблюдений.
2. Результаты опытов необходимо показать преподавателю.
3. В конце таблицы необходимо привести ответы на вопросы, не вошедшие в столбцы 1, 2, 3.

## НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Система названий органических соединений, применяемых в химической литературе, основана на различных правилах и называется номенклатурой. Для понимания текстов, в которых используются названия химических соединений, полученных с помощью различных номенклатур, необходимо знание правил построения названий в каждой из них. В настоящее время применяются следующие номенклатуры: *тривиальная, рациональная и систематическая* (международная).

**Тривиальные** (обыденные) названия обусловлены случайными обстоятельствами — источниками выделения соединений, характерными свойствами, способами получения, именем первооткрывателя соединения — и никак не отражают химического строения соединения. Например: ацетон, уксусная кислота, формальдегид, кетон Михлера и т. п. Они применяются в технике и для обозначения сложных и вновь открытых соединений.

По **рациональной** номенклатуре названия более сложных веществ основаны на названии первого члена данного гомологического ряда соединений, в котором водородные атомы заменены на различные атомы и атомные группы. Например, в формуле алифатического углеводорода, который необходимо назвать, за основу берут какой-нибудь атом углерода и принимают его как углерод первого члена данного гомологического ряда. Название состоит из наименований соседних с этим углеродным атомом алкильных групп, а в конце ставят слово, обозначающее название первого члена данного гомологического ряда. При этом количество одинаковых алкильных групп обозначают приставкой ди-, три-, тетра-, соответствующих 2, 3 и 4 группам одинакового строения. Например: диметилпропилметан  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ .

Тривиальная и рациональная номенклатуры не позволяют получить название для любого произвольно выбранного соединения. Они применимы для простых и типичных соединений. При названии соединений даже самой сложной структуры необходимо знание правил систематической или **ИЮПАК** (IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry—Международный союз теоретической и прикладной химии) номенклатуры. По правилам систематической номенклатуры определенной структурной формуле соответствует одно и только одно название. Они состоят из более чем 60 правил и основаны на наименовании простейших неразветвленных предельных алифатических углеводородов и незамещенных циклов, в которых один или несколько атомов водорода замещены структурными фрагментами. Местоположение и количество этих заместителей фиксируется с помощью арабских цифр, которыми пронумерован углеродный скелет. Приставки и окончания указывают на характер заместителей. Правила систематической номенклатуры постоянно дополняются соответствующим комитетом IUPAC.

Система номенклатуры IUPAC возникла в 1892 году в Женеве на международном конгрессе химиков. Она базируется на небольшом числе коренных названий, которые дополняются правилами их использования. Первоначальная система изменялась и расширялась по рекомендациям международного союза химиков. Эта система широко распространена в разных странах мира. Она во многом одинакова для всех классов органических соединений. Основные правила системы ИЮПАК, или систематической номенклатуры, следующие:

1. Неразветвленные насыщенные углеводороды формулы  $C_nH_{2n+2}$  называются не парафинами, а **алканами**. Но при этом названия индивидуальных членов ряда сохраняются и соответствуют приведенным в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Парафины и соответствующие им алкильные группы

Название парафина	Формула	Название алкильной группы	Формула
Метан	$CH_4$	Метил	$-CH_3$
Этан	$CH_3CH_3$	Этил	$-CH_2CH_3$
Пропан	$CH_3CH_2CH_3$	Пропил	$-CH_2CH_2CH_3$
<i>n</i> - Бутан	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	<i>n</i> -Бутил	$-CH_2(CH_2)_2CH_3$
Пропан	$CH_3CH_2CH_3$	Изопропил	$CH_3CHCH_3$ 
Изобутан	$(CH_3)_2CHCH_3$	Изобутил	$(CH_3)_2CHCH_2-$
		<i>трет</i> -Бутил	$(CH_3)_3C-$
Бутан	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	<i>втор</i> - Бутил	$CH_3CH_2CHCH_3$ 

2. Названия нормальных алкильных групп получают заменой окончания *-ан* в названии соответствующего алкана на *-ил*. Алкильные группы формулы  $C_nH_{2n+1}$  содержат на один атом водорода меньше, чем исходный алкан  $C_nH_{2n+2}$ . При названии разветвленных групп используют приставки: ***n***- (нормальный), ***втор***- (вторичный), ***изо***- и ***трет***- (третичный). Различие между *n*-бутилом и *втор*-бутилом, и между изобутилом и *трет*-бутилом заключается в месте присоединения алкильной группы к остальной части молекулы (смотри нижнюю часть табл. 1).

Приставка *изо*- используется для обозначения алкильной группы с числом атомов  $C \leq 6$  и имеющей на втором атоме углерода от противоположного конца цепи углеродных атомов метильную группу:  $(CH_3)_2CHCH_2CH_2Cl$  – изопентилхлорид. Приставка *n*- обозначает любую алкильную группу с прямой цепью углеродных атомов, в которой место



5. Тот или иной класс органических соединений характеризуется определенной функциональной группой или главной функциональной группой, обозначение которой ставят в конце названия вещества. Правила номенклатуры при обозначении класса вещества не разрешают использовать несколько главных функциональных групп, присутствующих одновременно в соединении. В названии вещества при наличии конкурирующих двух или более функциональных групп располагают их в порядке старшинства, перечисленного в табл. 2. В таблице эти группы приведены в порядке убывания старшинства. Вначале определяют родоначальную структуру, в которую обязательно должна входить старшая функциональная группа.

Т а б л и ц а 2

Главные функциональные группы

Группа	Название класса	Обычное название	Приставка
-COOH	Алкановая кислота	Карбоновая кислота	Карбокси-
-COOAlk	Алкил...алканоат	Эфир карбоновой кислоты	Алкоксикарбонил-
-SO <sub>3</sub> H	Сульфоновая кислота		Сульфо-
-COX	Алканойлгалогенид	Ацилгалогенид	Галогенкарбонил-
-CONH <sub>2</sub>	Алканамид	Амид	Карбамоил-
-CHO	Алканаль	Альдегид	Формил-
=CO	Алканон	Кетон	Оксо-
-CN	Алканонитрил	Нитрил (цианид)	Циан-
-OH	Алканол	Спирт	Окси-
-NH <sub>2</sub>	Амин		Амино-
-OR	Простые эфиры	Эфир	Алкокси-

Если старшинство одной группы исключает использование второй группы в качестве окончания для названия класса, то соответствующее название второй группы используют в качестве приставки. Например: 4 - окси - 4 - метилпентанон - 2  $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3$ ; этил - 3 - оксо - 2 - метилпентаноат  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}(\text{CH}_3)\text{-COOC}_2\text{H}_5$ ; этил - 3 - окси - 3 - метил - бутаноат  $\text{CH}_3\text{-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$ .

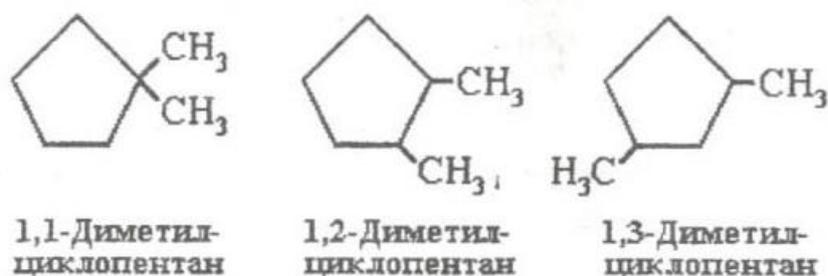
6. Если главная функциональная группа находится в конце цепи, то углеродный атом, у которого она находится, нумеруется цифрой 1. Концевые функциональные группы COOH и CHO, содержащие атом углерода,

нумеруют с этого углеродного атома. В случае нахождения функциональной группы у любого другого углеродного атома главной цепи положение её обозначают цифрой наименьшего значения: нумерацию углеродного скелета делают с того конца цепи, к которому ближе функциональная группа. Например: 2 – метилпропеновая кислота  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ .

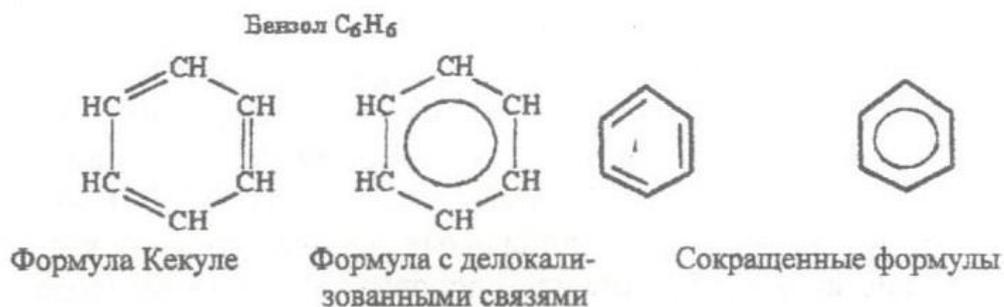
7. Второстепенные функциональные группы, названия которых ставят в виде приставок перед названием основного соединения, содержащего главную функциональную группу, следующие: F – фтор; Cl – хлор; Br – бром; I – йод; H – гидро; O – оксо; N – аза; NO – нитрозо;  $\text{NO}_2$  – нитро;  $\text{NHCH}_3$  – метиламино;  $\text{OCH}_3$  – метокси;  $\text{OC}_2\text{H}_5$  – этокси. Названия заместителей располагают перед названием вещества по алфавиту. Положение этих заместителей обозначают цифрами, которые должны иметь наименьшее значение. Если при одном атоме углерода имеется два или три одинаковых заместителя, то номер этого атома повторяется. Например: 2,6 – дибром-4-нитроанилин; *n* – нитрозо – *N,N* – диметиланилин  $\text{ON-C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ .

8. Если в молекуле имеются функциональная группа и кратная связь, то в названии в первую очередь указывается кратная связь (по старшинству: вначале *-ен*, а потом *-ин*), а при нумерации наименьшие номера дают в порядке убывания старшинства: группы, двойные связи, тройные связи. Например: 2-метилбутен-1-ол-3  $\text{CH}_3\text{-C}(\text{OH})\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ; 4-метилпентен-3-он-2  $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH-CO-CH}_3$  (окись мезитила); пропеннитрил  $\text{CH}_2=\text{CH-CN}$ .

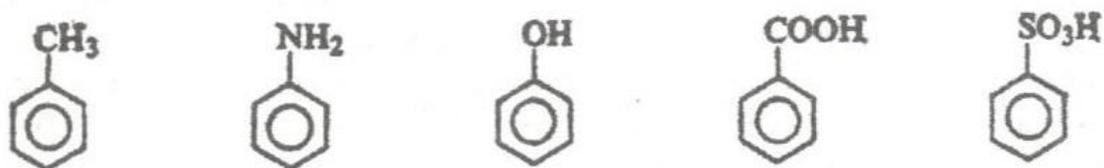
9. Насыщенные циклические углеводороды именуются **циклоалканами**, и их названия производят от названий алканов с тем же числом атомов углерода, используя приставку *цикло-*. Их производные рассматриваются и называются так же, как производные алканов. Например:



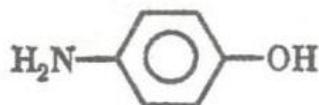
10. При названии ароматических соединений допускается использование в качестве корневых названий тривиальные названия. Производные называют в соответствии с принципами, применяемым к насыщенным углеводородам. Структурную формулу бензола и его производных изображают как формулой Кекуле, так и резонансной.



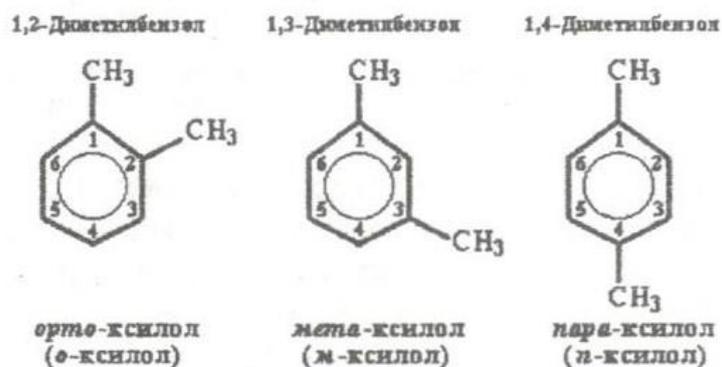
11. Некоторые наиболее важные производные бензола имеют специальные названия – соответственно для нижеприведенных формул: толуол, анилин, фенол, бензойная кислота, бензолсульфокислота.



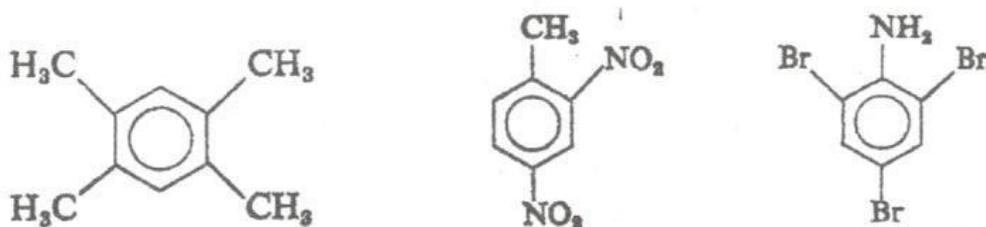
Если в одной и той же молекуле имеется два из этих пяти заместителей, то название составляют исходя из старшинства групп. Например: *n*-аминофенол:



12. Когда две или более главных функциональных или других групп связаны с бензольным кольцом, то необходимо не только их назвать, но и указать относительное положение. Для обозначения взаимного расположения заместителей в кольце используют приставки *орто*- или *о*- (положение 1,2), *мета*- или *м*- (положение 1,3) и *пара*- или *п*- (положение 1,4), например: *м*-дибромбензол.

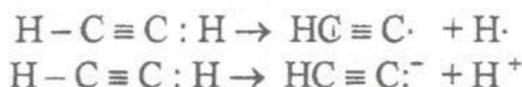


Если с бензольным кольцом связано более двух групп, то для их обозначения положения используют цифры. Например: 1,2,4,5-тетраметилбензол; 2,4-динитротолуол; 2,4,6-триброманилин.



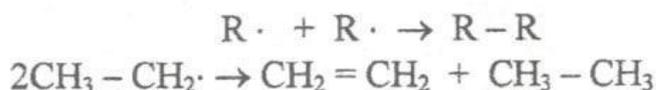
## КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАГЕНТОВ И РЕАКЦИЙ

В органической химии большинство реакций протекает с разрывом ковалентной связи, который может быть либо гомолитическим (один электрон на каждой частице), либо гетеролитическим (оба электрона принадлежат одной частице):



При гомолитических реакциях пара электронов разделяется и образуется два радикала (фрагменты молекулы, каждый из которых имеет неспаренный электрон).

**Радикалом** называют атом или группу атомов с одним неспаренным электроном. Разрыв связи в молекуле происходит при подводе к ней энергии, величина которой должна быть больше или равна энергии диссоциации данной связи. Для образования радикалов используют различные методы: термические, фотохимические и окислительно-восстановительные. Так как в органических пероксидах связь  $-\text{O}-\text{O}-$  имеет низкую энергию диссоциации, то их часто используют в качестве источников радикалов. Например, энергия диссоциации пероксида бензоила составляет 30 ккал/моль. Время жизни и устойчивость радикалов могут быть различными. Радикалы могут либо соединяться (рекомбинация радикалов), либо между ними может происходить диспропорционирование соответственно по схемам:

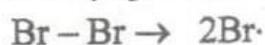


Если радикал отрывает у другого вещества атом и соединяется с ним, а вещество превращается в радикал, то происходит замещение:



Радикалы могут улавливаться *ингибиторами*, которые при этом сами становятся радикалами, но с настолько малой энергией, что уже не могут переносить далее радикальные свойства. Это является очень важным, поскольку радикальные реакции чаще всего представляют собой *цепные* реакции. Примером цепной радикальной реакции может служить галогенирование органических молекул. Оно протекает через следующие стадии:

образование радикала (зарождение цепи)

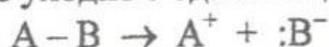


перенос радикальных свойств, замещение (развитие цепи)



Радикальные реакции протекают самопроизвольно, если они приводят к выигрышу энергии, т. е. когда энергии диссоциации  $E$  вновь образующихся связей больше, чем энергии диссоциации связей в исходных веществах. Важными реакциями замещения являются радикальное бромирование и хлорирование. Фторирование проводят редко из-за большой реакционной способности фтора и протекающих в результате этого неконтролируемых побочных реакций. Йод не способен радикально атаковать связи С-Н, так как выигрыш энергии при образовании связи Н-І меньше, чем затрата энергии на разрыв связи С-Н. В технике из-за доступности хлора проводят хлорирование.

Как отмечалось ранее, в результате гетеролитического разрыва ковалентной связи пара электронов уходит с одной из двух частиц



Такие реакции называются гетеролитическими, или ионными. Гетеролитические реакции протекают в растворителях и катализируются кислотами и основаниями. Растворитель создает гомогенную среду для протекания реакции, определяет её полярность и во многих случаях дает неустойчивые сольватированные ионы, способные подвергаться дальнейшим превращениям. Реагенты, участвующие в гетеролитических реакциях, классифицируют, исходя из их электрической природы, на:

- нейтральные вещества со свободными парами электронов;
- соединения, несущие положительный или отрицательный заряд;
- соединения, способные в условиях реакции образовывать положительно или отрицательно заряженные вещества.

Нейтральные молекулы, свободные радикалы, ионы, которые принимают участие в реакции, называются **реагентами**.

**Нуклеофильные реагенты** (нуклеофилы) — это такие реагенты, которые, участвуя в реакциях, отдают свои электроны или разделяют их с другими атомными ядрами. К числу таких реагентов относят реагенты, которые имеют одну или более свободных пар электронов, а также реагенты, несущие избыточный отрицательный заряд, что делает их неустойчивыми, либо реагенты, способные образовывать такие неустойчивые частицы в ходе реакции. При взаимодействии нуклеофильного центра с положительно заряженным центром в продукте реакции образуется ковалентная связь, а электронная пара обобществляется между этими центрами. К числу нуклеофилов относятся следующие реагенты: вода, гидроксил-ион, их алифатические и ароматические производные ( $\text{ROH}$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{ArOH}$ ,  $\text{ArO}^-$ ), аммиак и

его производные ( $\text{RNH}_2$ ,  $\text{R}_2\text{NH}$ ,  $\text{R}_3\text{N}$ ), амид-ион  $\text{NH}_2^-$ , сероводород, бисульфит-ион  $\text{HSO}_3^-$ , галоген-анионы, цианид-ион  $\text{CN}^-$ , карбанионы.

**Электрофильные** реагенты (электрофилы) несут избыточный положительный заряд. Они способны образовывать катионы в ходе реакции и обладают незаполненными валентными оболочками, поэтому они стремятся приобрести электроны, которые ранее принадлежали другой молекуле. Электрофильные реагенты взаимодействуют с отрицательно заряженным центром органической молекулы. При наличии заместителей, оттягивающих электронный заряд от реакционного центра электрофила, происходит увеличение электрофильности реагента. К электрофильным реагентам относят следующие вещества:  $\text{HX}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_2^+$  (нитроний-ион),  $\text{NO}^+$  (нитрозоний-ион),  $\text{X}_2$  (галогены),  $\text{CO}_2$ ,  $\text{ArN}_2^+$  (дiazоний-ион), карбоний-ионы, кислоты Льюиса.

В органической химии реакции классифицируют, исходя либо из природы реагирующих частиц, либо связывания или удаления структурных элементов, либо кинетики реакции и изменения углеродного скелета. В первом случае различают электрофильные, нуклеофильные и свободно-радикальные реакции, название которых определяется характером реагирующих частиц.

Во втором случае различают следующие типа реакций: *замещения*, *присоединения*, *элиминирования (отщепления)* и другие. Реакции присоединения и замещения, как уже было сказано ранее, подразделяют в зависимости от природы реагента на свободнорадикальные, нуклеофильные и электрофильные.

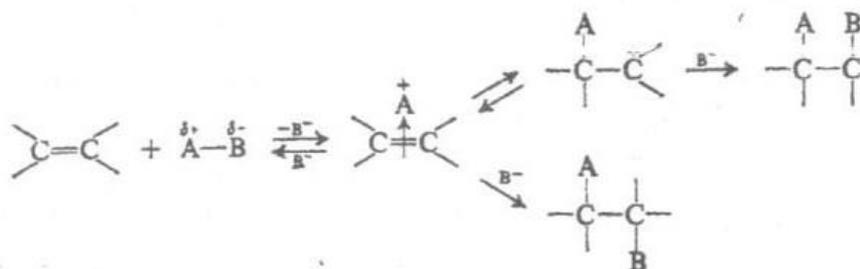
Реакция **замещения** – это такая реакция, в результате которой часть реагента замещается остатком другой органической молекулы. Радикальное замещение рассмотрено выше. При *нуклеофильном замещении* нуклеофильный реагент (нуклеофил, например,  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ ,  $\text{R}-\text{O}-\text{H}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) своей электронной парой атакует атом углерода, соединенный полярной ковалентной связью с заместителем  $\text{X}$ . В результате заместитель  $\text{X}$  вместе со связующими электронами вытесняется, а атакующий нуклеофил образует связь с атомом углерода:



Ароматические соединения благодаря наличию  $\pi$ -электронного облака могут вступать в многочисленные реакции *электрофильного замещения* при действии электрофильных реагентов ( $\text{X}^+$ ). Однако для них реакция нуклеофильного замещения (например, превращение хлорбензола в фенол) либо проходит в жестких условиях, либо вообще неосуществима.

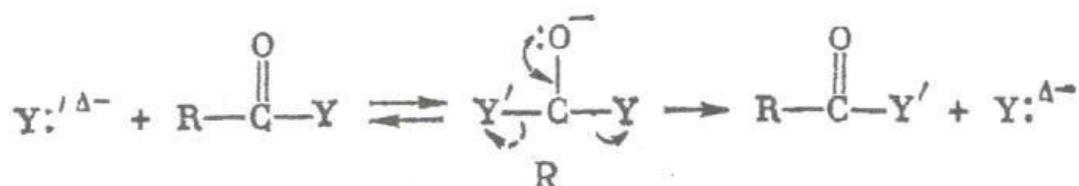
Реакция **присоединения** – это такая реакция, в результате которой две различные молекулы образуют одну молекулу нового вещества. К органическим веществам, способным вступать в реакцию присоединения, относятся соединения, которые содержат одну или несколько ненасыщенных групп или систему делокализованных электронов, либо имеют в

структуре напряженные циклы. При *электрофильном присоединении* атом углерода, который образует кратную (двойную) связь, отдает электронный заряд электрофилу. Это подвижный  $\pi$ -электронный заряд кратных связей одинаковых атомов  $C=C$  и  $C\equiv C$ . Электрофил при этом вызывает поляризацию  $\pi$ -связи при взаимодействии с  $\pi$ -электронами. Изучение большого числа реакций электрофильного присоединения показывает, что они протекают по одному из трёх механизмов: через образование  $\pi$ -комплекса, циклического интермедиата и циклического переходного состояния. По первому механизму электрофильное присоединение в общем виде можно представить следующей схемой:



Под **механизмом** химических реакций подразумевают природу и пути образования промежуточных или параллельно возникающих продуктов, состоящих из стабильных (время "жизни" которых составляет  $10^{-13}$  с.) молекул в виде ионов или свободных радикалов. Для различных электрофилов присоединение к молекуле, имеющей различные заместители, протекает в соответствии с *транс*-ориентацией, когда анион присоединяется со стороны, противоположной вхождению катионного фрагмента. При присоединении реагента  $AB$  к несимметричному алкену или алкину предпочтительным будет присоединение по правилу Марковникова, согласно которому более электроотрицательная часть реагента  $AB$  присоединяется к атому углерода с меньшим числом атомов водорода, тогда как вторая часть (чаще всего атом H) присоединяется к атому углерода, связанному с большим числом атомов водорода. Присоединение против правила Марковникова наблюдается в тех случаях, когда заместитель обладает сильным  $-I$  и  $-M$ -эффектом.

В реакциях *нуклеофильного присоединения* нуклеофил атакует положительно заряженный атом углерода кратной связи. При этом на его вакантных орбиталях размещается электронный заряд нуклеофильного реагента. В отличие от кратных связей  $C=C$  и  $C\equiv C$  нуклеофильное присоединение происходит по кратной связи  $C=O$  или  $C\equiv N$ , в которых атом углерода связан с электроотрицательными атомами. В результате поляризации кратной связи из-за  $-M$ -эффекта атом углерода становится электронодефицитным и поэтому он может вступить во взаимодействие с нуклеофилом, образуя новую связь:



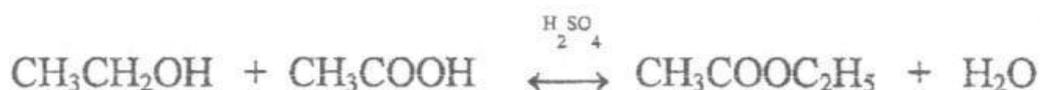
Нуклеофильное присоединение наблюдается для альдегидов и кетон, иминов, нитрилов и ускоряется в присутствии протонных кислот. Способность карбонильной группы к реакциям нуклеофильного присоединения сильно изменяется под влиянием +M-эффекта, вызванного атомами галогенов, окси-, алкокси- и аминогрупп, находящихся у атома углерода карбонильной группы. Нуклеофильное присоединение по C = O группе изменяется также в случае сопряжения её со связью C = C или C ≡ C.

Под реакцией **элиминирования** (E) понимают отщепление двух атомов или атомных групп от органической молекулы без замены их другими атомами или группами атомов. Если оба отщепляющихся атома или группы принадлежат одному атому углерода, то говорят об  $\alpha$ -элиминировании, если они находятся у соседних атомов углерода, процесс называют  $\beta$ -элиминированием.



Реакции  $\alpha$ -элиминирования сравнительно редки. В ходе их образуются карбены, и продукты их превращений. Реакции  $\beta$ -элиминирования встречаются чаще и они приводят к образованию ненасыщенных соединений; например, дегидратация спиртов, дегидрогалогенирование алкилгалогенидов. Одновременно с элиминированием могут протекать конкурирующие реакции нуклеофильного замещения.

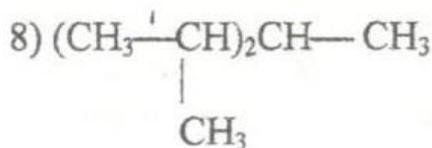
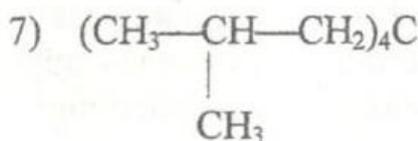
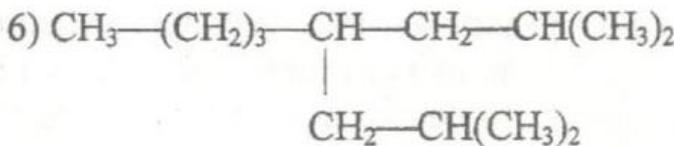
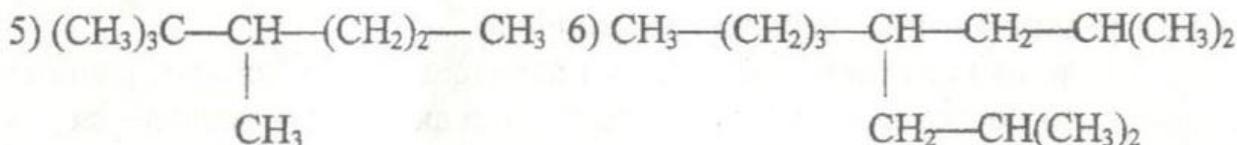
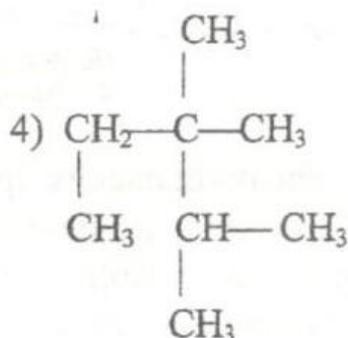
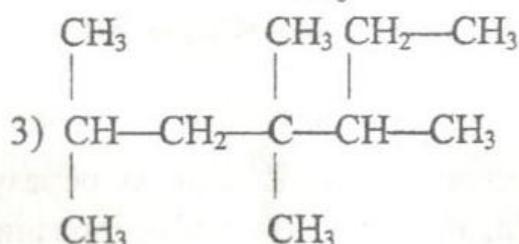
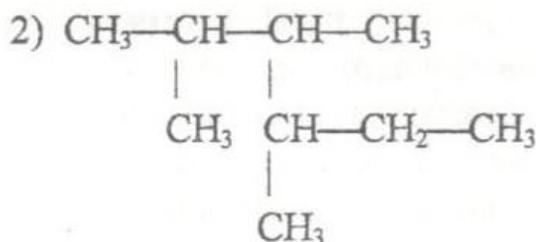
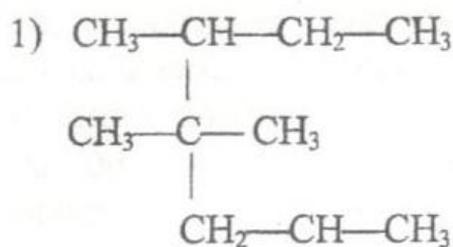
Исходя из кинетики реакций, их подразделяют на цепные, равновесные, реакции первого, второго и третьего порядка. Когда появляется реакционноспособная частица, энергия которой передается от одной молекулы к другой и вызывает превращения большого числа молекул, то такие реакции называют цепными. К равновесным реакциям относят такие реакции, при которых конечные продукты реакции способны реагировать друг с другом, давая исходные соединения; например, реакция этерификации:



## УГЛЕВОДОРОДЫ

### АЛКАНЫ

1. Напишите структурные формулы изомеров пентана (3), гексана (5), гептана (9). Назовите каждый изомер по рациональной и международной номенклатуре. Отметьте в этих формулах первичные, вторичные, третичные и четвертичные атомы углерода.
2. Назовите по международной и рациональной номенклатуре углеводороды, имеющие следующие структурные формулы:



3. Напишите структурные формулы и назовите по международной номенклатуре:
  - а) тетраметилметан;
  - б) метилэтилдиизопропилметан;
  - в) диэтилдивторбутилметан;
  - г) метилэтилизобутил-трет-бутилметан;
  - д) этилпропилизопропилметан;
  - е) изопропилдивторбутил-трет-бутилметан;
  - ж) тетра-трет-бутилметан;
  - з) диизопропилметан;
  - и) метилэтилметан;
  - к) тетра-изобутилметан;
  - л) метилдиизобутилметан.

4. Напишите структурные формулы и назовите по рациональной номенклатуре следующие соединения:
- а) 2-метил-3-этилгептана; б) 2,2-диметил-3-этилгексана; в) 2,5-диметил-3-этил-4-диизопропилгексана; г) 2,4,4,5-тетраметилгептана; д) 2,2,4,4-тетраметил-3,3-диэтилпентана; е) 2,5-диметил-4-пропил-4-изопропилгептана; ж) 3,4-диметил-4-этилгептана; з) 2,4-диметил-4-этилгептана; и) 2,5-диметилгексана; к) 2-метил-3-этилпентана; л) 2,2,4-триметилпентана; м) 2-этилпентана; н) 2,2,4-триметилпентана; о) 2,5,5,6-тетраметил-5-этилоктана. Исходя из написанных структурных формул, скажите, правильно ли названы соединения? Исправьте неверные названия.
5. Отметьте в задачах 2, 3 и 4 соединения, в которых: а) нет третичного атома водорода; б) имеется один третичный атом водорода; в) есть два третичных атома водорода; г) нет вторичного атома водорода; д) имеются два вторичных атома водорода; е) первичных атомов водорода вдвое больше, чем вторичных.
6. Напишите уравнения реакций и назовите все органические соединения<sup>7</sup> в следующих реакциях:
- а) *n*-бутилбромид + Na;                      д) продукт реакции (в) + H<sub>2</sub>O;  
б) *втор*-бутилбромид + Na;                      е) продукт реакции (г) + H<sub>2</sub>O;  
в) *изобутил*бромид + Mg/эфир;                      ж) 2-иодизопропан + Na;  
г) *трет*-бутилбромид + Mg/эфир;                      з) *изопропил*бромид + *трет*-бутилбромид + Na; и) иодистый *изобутил* + иодистый *пропил* + Na.

## АЛКЕНЫ

7. Напишите структурные формулы и назовите по рациональной номенклатуре следующие соединения:
- а) 3-метил-1-бутен; б) 2,3,4-триметил-1-пентен; в) 3,4,4-триметил-2-пентен; г) 3,4-диметил-5-этил-2-гексен; д) 2,4-диметил-3-этил-2-пентен; е) 2,3-диметил-2-бутен; ж) *цис*-2-метил-3-гептен; з) 3,6-диметил-1-октен; и) 2,4,4-триметил-2-пентен; к) *транс*-3,4-диметил-3-гексен; л) *транс*-4-метил-2-гексен; м) *цис*-4-метил-2-пентена; н) *цис*-3-метил-3-гексен.
8. Напишите структурные формулы и назовите по международной системе каждое из следующих соединений:
- а) *симм*-пропилбутилэтилен; б) триметилизопропилэтилен; в) *несим*-метилвторбутилэтилен; г) *симм*-диизопропилэтилен; д) *симм*-дитретбутилэтилен; е) *симм-цис*-диэтилэтилен; ж) *несим*-трет-бутилэтилен; з) *симм-транс*-диизопропилэтилен; и) *несим*-диметилизобутилэтилен; к) *несим*-диэтилэтилен; л) *несим*-диметилэтилен; м) *симм*-диизобутилэтилен; н) *симм-транс*-диэтилэтилен.

Напишите структурные формулы соединений, образование которых можно ожидать при дегидрогалогенировании в спиртовом растворе едкого калия следующих алкилгалогенидов:

- а) 1-бромгексана; б) 2-бромгексана; в) 1-бром-2-метилпентана; г) 2-бром-2-метилпентана; д) 3-бром-2-метилпентана; е) 4-бром-2-метилпентана; ж) 1-бром-4-метилпентана; з) 3-бром-2,3-диметилпентана; и) 2-бром-2-метилбутана; к) 3-иод-2,5,5-триметилгексана; л) 2-иод-2,3-диметилбутана.

Назовите образующиеся продукты.

1. Напишите схемы реакций дегидратации следующих соединений:

- а)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ; б)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ; в)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ ;  
г)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ ; д)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ ;  
е)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ ; ж)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ ;  
з)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ; и)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ ;  
к)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ ; л)  $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ .

Назовите полученные продукты по международной и рациональной номенклатуре.

2. Напишите структурные формулы и назовите продукты, образование которых ожидается в реакциях изобутилена со следующими реагентами:

- а)  $\text{H}_2$ , Ni; б)  $\text{Cl}_2$ ; в)  $\text{Br}_2$ ; г) HBr; д) HI; е)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  
ж)  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$ ; з)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rightarrow\text{C}_8\text{H}_{16}$ ); и) изобутан + HF; к) холодный щелочной раствор  $\text{KMnO}_4$ ; л)  $\text{O}_3$ , затем Zn,  $\text{H}_2\text{O}$ .

3. Напишите структурные формулы и назовите основные продукты, образующиеся в результате присоединения HI к следующим алкенам:

- а) бутену-2; б) пентену-2; в) 2-метилбутену-1; г) 2-метилбутену-2; д) 3-метилбутену-1; е) винилбромиду; ж) 2,3-диметилбутену-1; з) 2,4,4-триметилпентену-2; и) 2,3-диметилбутену-2; к) 2-метилпентену-2.

## АЛКИНЫ И АЛКАДИЕНЫ

1. Напишите структурные формулы и назовите их по рациональной номенклатуре:

- а) 4,4-диметил-2-пентина; б) 3-метил-1-пентина; в) 2,6-диметил-3-гептина; г) 2,2,5,5-тетраметил-3-гексина; д) 3-метил-1-бутина; е) 2-бутина; ж) 2-пентина; з) 3,3-диметил-1-бутина; и) 2-гексина; к) 3-гексина.

2. Напишите структурные формулы соединений и назовите их по международной номенклатуре:

- а) диизобутилацетилен; б) метилэтилацетилен; в) изопропилбутилацетилен; г) этил-втор-бутилацетилен; д) изопропил-треть-бутилацетилен; е) пропилизобутилацетилен; ж) метилизопропилацетилен; з) втор-пропилацетилен; и) диэтилацетилен; к) метилацетилен; л) треть-бутилацетилен; м) диизопропилацетилен.

15. Напишите все стадии синтеза пропина из приведенных ниже соединений, используя любые необходимые органические и неорганические реагенты:
- а) 1,2-дибромпропан; б) пропилен; в) бромистый изопропил; г) пропан; д) *n*-пропиловый спирт; е) 1,1-дихлорпропан; ж) ацетилен; з) 1,1,2,2-тетрабромпропан.
16. Напишите схему синтеза из ацетилена следующих соединений, используя любые органические и неорганические реагенты:
- а) этилена; б) этана; в) бромистого этилидена (1,1-дибромэтана); г) хлористого винила; д) 1,2-дихлорэтана; е) ацетальдегида; ж) пропина; з) бутина-1; и) бутина-2; к) *цис*-бутена-2; л) *транс*-бутена-2; м) пентина-1; н) пентина-2; о) гексина-3.
17. Напишите формулы и названия органических соединений, получающихся при реакции (если она протекает) бутина-1 со следующими соединениями:
- а) 1 моль водорода (Ni); б) 2 моля водорода (Ni); в) 1 моль брома; г) 2 моля брома; д) 1 моль HCl; е) 2 моля HCl; ж) H<sub>2</sub>O; H<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>; з) Ag<sup>+</sup>; и) продукт (з) + HNO<sub>3</sub>; к) NaNH<sub>2</sub>; л) продукт (к) + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br; м) продукт (к) + *трет*-бутилхлорид; н) O<sub>3</sub> и затем H<sub>2</sub>O.
18. Напишите структурные формулы следующих соединений:
- а) 2,3-диметил-1,3-бутадиена; б) 2,4-диметил-2,4-гексадиена; в) 3,4-диметил-1,3-пентадиена; г) 2,3-диметил-2,4-гексадиена; д) 2,3,3-триметил-1,3-пентадиена; е) 2,4-диметил-1,4-пентадиена; ж) 2-метил-1,3-бутадиена; з) 3-метил-1,3-пентадиена; и) 3-метил-1,4-пентадиена.
19. Ответьте на вопросы задачи 17 для бутадиена-1,3.
20. Ответьте на вопросы задачи 17 для пентадиена-1,4.

### АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

21. Напишите структурные формулы перечисленных ниже соединений:
- а) 1,2-диметил-1-этилциклогексана; б) 1-этил-2-изопропилциклобутана; в) 1,1,2,2-тетраметилциклопентана; г) 1-метил-1,3-циклопентадиена; д) 1,2,3-триметилциклопентана; е) 1,3,5-циклопентатриена; ж) метилциклопентана; з) 1-метилциклогексана; и) 3-метилциклопентана; к) 3,5-диметилциклопентен; л) 1-метилциклопентен; м) этилциклооктана.
22. Напишите структурные формулы и названия основных органических соединений, которые получают при следующих реакциях:
- а) циклопропан + Br<sub>2</sub>/CCl<sub>4</sub>; б) циклопропан + Br<sub>2</sub> (300°C); в) циклопентан + Br<sub>2</sub>/CCl<sub>4</sub>; г) циклопентан + Br<sub>2</sub> (300°C); д) циклопентен + Br<sub>2</sub>/CCl<sub>4</sub>; е) циклопентен + Br<sub>2</sub> (300°C); ж) 1-метилциклогексен + HCl; з) 1-метилциклогексен + Br<sub>2</sub> (водн.); и) 1-метилциклогексен + HBr (перекиси); к) циклогексадиен-1,3 + HCl; л) циклопентен + KMnO<sub>4</sub>; м) хлорциклопентан + Na; н) 3-метилциклопентен + O<sub>3</sub>, затем Zn/H<sub>2</sub>O.

## АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)

23. Напишите структурные формулы следующих веществ:
- а) *n*-динитробензола; б) *m*-бромнитробензола; в) *o*-хлорбензойной кислоты; г) *m*-нитротолуола; д) *n*-броманилина; е) *m*-иодфенола; ж) мезитилена (1,3,5-триметилбензола); з) 3,5-динитробензолсульфокислоты; и) 4-хлор-2,3-динитротолуола; к) 2-амино-5-бром-3-нитробензойной кислоты; л) *n*-оксибензойной кислоты; м) 2,4,6-тринитрофенола.
24. Напишите структурные формулы следующих соединений:
- а) *m*-ксилола; б) *o*-этилтолуола; в) *n*-ди-*трет*-бутилбензола; г) 3-фенилпентана; д) изопропилбензола (кумола); е) *транс*-стильбена (*сис*-дифенилэтилен); ж) 1,4-дифенилбутадиена-1,3; з) *n*-дибензилбензола; и) *m*-бромстирола; к) дифенилацетилен; л) 2,4-диметиланилин (2,4-ксилидин); м) 4,5-дифтор-2-нитроанилин; н) циклогексилбензола.
25. Напишите схему синтеза этилбензола из следующих соединений, используя любые необходимые алифатические соединения или неорганические реактивы:
- а) бензола; б) стирола; в) фенилацетилен; г)  $\alpha$ -фенилэтиловый спирт  $C_6H_5CH(OH)CH_3$ ; д)  $\beta$ -фенилэтиловый спирт  $C_6H_5CH_2CH_2OH$ ; е) 1-хлор-1-фенилэтан; ж) 2-хлор-1-фенилэтан; з) *n*-бромэтилбензол; и) ацетофенон  $C_6H_5COCH_3$ ; к) этилена по реакции Фриделя-Крафтса; л) 1-бром-1-фенилэтана; м) 2-бром-1-фенилэтана.
26. Напишите структурные формулы и назовите основные органические соединения, которые получаются при реакции (если она идет) -пропилбензола с перечисленными ниже реагентами:
- а)  $H_2$ , Ni, 200 °С, 100 атм; б) холодный раствор перманганата калия; в)  $K_2Cr_2O_7$ ,  $H_2SO_4$ , нагревание; г)  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ; д)  $H_2SO_4$ ,  $SO_3$ ; е)  $Cl_2$ , Fe; ж)  $Br_2$ , Fe; з)  $Br_2$ , нагревание, освещение; и)  $CH_3Cl$ ,  $AlCl_3$ , 0 °С; к)  $C_6H_5CH_2Cl$ ,  $AlCl_3$ , 0 °С; л) изобутилен, HF; м) *трет*-бутиловый спирт,  $H_2SO_4$ ; о) циклогексен, HF.
27. Напишите структурные формулы и назовите основные органические соединения, которые получаются при реакции (если она идет) *транс*-1-фенилпропена-1 со следующими реагентами:
- а)  $H_2$ , Ni, комнатная температура, низкое давление; б)  $H_2$ , Ni, 200 °С, 200 атм; в)  $Br_2$  в  $CCl_4$ ; г) избыток  $Br_2$ , Fe; д) HCl; е) HBr; ж)  $Br_2$  вода; з) холодный разбавленный перманганат калия; и)  $Br_2$ , 300 °С; к) холодная конц. серная кислота; л)  $O_3$ , затем Zn/ $H_2O$ ; м) продукт (в) и KOH (спирт.).

28. Предложите схемы синтеза приведенных ниже соединений из бензола и (или) толуола, используя необходимые алифатические соединения и неорганические реагенты:

а) этилбензол, б) стирол, в) фенилацетилен, г) изопропилбензол, д) 2-фенилпропен, е) 3-фенилпропен (аллилбензол), ж) 1-фенилпропен (два пути), з) *n*-трет-бутилтолуол, и) *n*-нитростирол, к) *n*-бромбензилбромид, л) *n*-бромбензойная кислота, м) *m*-бромбензойная кислота, н) 1,2-дифенилэтан, о) *n*-нитродифенилметан (*n*-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) см. 26к.

## Лабораторная работа 1

### Опыт № 1. Получение метана и его свойства

**Реактивы:** смесь безводного ацетата натрия и прокаленной натронной извести (1:2), сильно разбавленный раствор перманганата калия, 5 %-й раствор карбоната натрия, бромная вода (насыщенная).

**Оборудование:** пробирки, газоотводная трубка с резиновой пробкой, штатив, газовая горелка.

1. *Получение и горение метана.* В сухую пробирку насыпают смесь безводного ацетата натрия и натронной извести высотой слоя 4 см. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой и закрепляют её в горизонтальном положении при помощи штатива. Вначале равномерно прогревают всю поверхность пробирки пламенем горелки, а затем сильно нагревают дно пробирки и постепенно всю смесь. Метан поджигают у конца газоотводной трубки.

2. *Отношение метана к бромной воде и водному раствору перманганата калия.* Газоотводную трубку с выделяющимся метаном вводят в пробирку с бромной водой (~ 3 мл) и пропускают через неё метан в течение 1 минуты. Затем пропускают метан через смесь ~3 мл разбавленного раствора перманганата калия и ~1 мл 5 %-го раствора карбоната натрия при комнатной температуре. Наблюдающиеся изменения окраски растворов, если они происходят, зафиксируйте в рабочем журнале.

### Опыт № 2. Реакции насыщенных углеводородов

**Реактивы:** один из жидких насыщенных углеводородов (петролейный эфир, пентан, гексан, гептан, октан), концентрированная серная и азотная кислоты, 5 %-й раствор брома в четыреххлористом углероде, синяя лакмусовая бумага.

**Посуда:** пробирки, фарфоровая чашка, водяная баня.

1. *Отношение алканов к концентрированным азотной и серной кислотам.* В две сухие пробирки наливают по ~1 мл какого-либо жидкого на-

сыщенного углеводорода и по ~1 мл в одну пробирку концентрированной серной кислоты, а в другую – азотной кислоты. Содержимое пробирок осторожно взбалтывают в течение 3...5 минут. Отметьте в рабочем журнале происходящие изменения (окраска) и дайте им объяснение.

2. *Бромирование алканов.* В сухую пробирку наливают ~1 мл насыщенного углеводорода и добавляют несколько капель 5 %-го раствора брома в четыреххлористом углероде. Содержимое пробирки перемешивают при комнатной температуре и отмечают происходящие изменения, а затем нагревают на водяной бане. Вносят влажную синюю лакмусовую бумажку в верхнюю часть пробирки и фиксируют в рабочем журнале происходящие изменения.

3. *Горение жидких алканов.* В фарфоровую чашку наливают ~1 мл какого-либо алкана и его поджигают. Объясните наличие коптящего пламени.

### Опыт № 3. Получение этилена и его свойства

**Реактивы:** смесь 96 %-го этилового спирта и концентрированной серной кислоты в объемном отношении 1: 2, бромная вода (насыщенная), 2 %-й раствор перманганата калия, 10 %-й раствор карбоната натрия.

**Оборудование:** пробирки, кипелки (кусочки битого фарфора), газоотводная трубка с хлоркальциевой трубкой, заполненной натронной известью в виде кусочков, чтобы свободно проходил газ, штатив, газовая горелка.

1. *Получение этилена и его горение.* В сухую пробирку наливают ~5 мл этилового спирта и концентрированной серной кислоты. В реакционную смесь помещают несколько кипелок, закрывают пробирку резиновой пробкой с газоотводной трубкой и закрепляют её в штативе. Пробирку со смесью для получения этилена осторожно нагревают, не допуская вспенивания жидкости и переброса её в хлоркальциевую трубку. Выделяющийся этилен поджигают у конца газоотводной трубки. В пламя горящего этилена вносят крышку от тигля. Отметьте в журнале цвет пламени и изменения с крышкой тигля.

2. *Реакция этилена с бромной водой.* В чистую пробирку наливают ~2 мл бромной воды, в которую вводят конец газоотводной трубки, из которой выделяется этилен. Зафиксируйте в рабочем журнале изменение окраски бромной воды и дайте объяснение.

3. *Реакция этилена с водным раствором перманганата калия* (реакция Е.Е.Вагнера). В пробирку наливают ~2 мл 2 %-го раствора перманганата калия, к которому добавляют 0,5 мл 10 %-го раствора соды, и пропускают из газоотводной трубки этилен. Зарегистрируйте в журнале изменения, происходящие с раствором перманганата калия и дайте им объяснения.

### Опыт № 4. Получение и свойства ацетилен

**Реактивы:** карбид кальция (кусочки), бромная вода, (насыщенная ), 1 %-й раствор перманганата калия, 10 %-й раствор карбоната натрия, 1 %-й раствор нитрата серебра, 5 %-й раствор аммиака, аммиачный раствор хлорида меди.

**Оборудование:** пробирки, штатив, изогнутые и прямые газоотводные трубки с оттянутым концом, крышки тигля, фильтровальная бумага.

1. *Получение ацетилена и его горение (в вытяжном шкафу).* В пробирку помещают кусочек карбида кальция, приливают ~1 мл воды и сразу же закрывают её пробкой с газоотводной трубкой, имеющей сттянутый конец. Поджигают выделяющийся ацетилен у конца газоотводной трубки. Затем устанавливают изогнутую газоотводную трубку с широким отверстием вместо прямой трубки. Вносят в пламя крышку тигля. Сопоставьте в двух случаях характер пламени, отметьте в журнале появление окраски на крышке тигля и наличие запаха у ацетилена.

2. *Реакция ацетилена с бромной водой.* Закрывают пробирку с карбидом кальция и водой пробкой с изогнутой газоотводной трубкой и пропускают ацетилен через бромную воду. Объясните, почему обесцвечивание бромной воды значительно медленнее, чем при реакции с этиленом.

3. *Окисление ацетилена перманганатом калия.* В пробирку наливают 1 мл раствора перманганата калия, добавляют такой же объем раствора карбоната натрия и затем пропускают через полученный раствор ацетилен. Отметьте происходящие изменения в рабочем журнале.

4. *Получение ацетиленидов.* Получать в больших количествах и высушивать ацетилениды запрещается! Получение ацетиленида меди (одновалентной) происходит на поверхности полоски фильтровальной бумаги, смоченной аммиачным раствором хлорида меди ( 1 ), которую подносят к отверстию газоотводной трубки, из которой выделяется ацетилен. Отметьте изменение окраски бумаги.

Для получения ацетиленида серебра в пробирку наливают 2 мл 1 %-го раствора нитрата серебра и прибавляют по каплям 5 %-й раствор аммиака до полного растворения осадка оксида серебра. Через полученный бесцветный раствор пропускают ацетилен. Отметьте цвет выпадающего осадка ацетиленида серебра. Осадок уничтожают добавлением к нему концентрированной соляной кислоты.

5. *Растворимость ацетилена в воде и ацетоне.* В одну пробирку наливают ~5 мл ацетона, в другую – ~5 мл воды. В обе пробирки пропускают ацетилен до полного насыщения. Затем в каждую пробирку добавляют по ~0,5 мл аммиачного раствора хлорида меди (1). Объясните полученные результаты.

## Опыт № 5. Свойства $\alpha$ -пинена

**Реактивы:** Скипидар, представляющий собой сложную смесь терпеновых углеводородов формулы  $C_{10}H_{16}$  и состоящий на 60...70 % из  $\alpha$ -пинена (используют свежеперегнанный продукт), 1 %-й раствор перманганата калия, 5 %-й раствор карбоната натрия, 1 %-е растворы иодида калия и крахмала (свежеприготовленный), бромная вода (насыщенная).

**Оборудование:** пробирки, штатив.

1. *Реакция  $\alpha$ -пинена (скипидара) с бромной водой.* В пробирку наливают 0,3...0,5 мл скипидара и добавляют по каплям при встряхивании бромную воду. Зарегистрируйте в журнале наблюдаемые изменения и объясните полученные результаты.

2. *Окисление  $\alpha$ -пинена (скипидара) водным раствором перманганата калия.* В пробирку наливают 1 мл 1 %-го раствора  $KMnO_4$ , добавляют 1 мл 5 %-го раствора  $Na_2CO_3$  и при встряхивании прибавляют 0,5 мл скипидара. Отметьте в журнале, какие происходят изменения с реакционной массой.

3. *Окисление  $\alpha$ -пинена кислородом воздуха.* В пробирку наливают ~1,5 мл 1 %-го раствора  $KI$ , 1...2 капли раствора крахмала и 0,5 мл скипидара. Содержимое пробирки встряхивают и ставят её в штатив. Отметьте время до начала появления синего окрашивания реакционной массы.

### Опыт № 6. Получение бензола и его свойства

**Реактивы:** бензоат натрия, натронная известь, толуол, бензол, ксилол, раствор брома в четыреххлористом углероде (1:5), железные опилки, синяя лакмусовая бумага, хлорид алюминия (безводный), хлороформ, 5 %-й раствор перманганата калия, 2 н раствор серной кислоты.

**Оборудование:** пробирки с пробкой и газоотводной трубкой, ступка, стеклянные палочки, рефрактометр Аббе, водяная баня, штатив, стаканы на 50...100 мл.

1. *Получение бензола.* В ступке тщательно растирают 2...3 г бензоата натрия с 4...5 г натронной извести. Смесь помещают в сухую пробирку, закрывают пробкой с газоотводной трубкой, согнутой под прямым углом. Пробирку горизонтально закрепляют в лапке штатива, нижний конец трубки опускают в пробирку-приемник, охлаждаемую ледяной водой. Пробирку со смесью нагревают пламенем горелки, прогревая сначала всю пробирку, а затем тот её конец, который содержит смесь реагентов. Собирают бензол в приемнике. Определяют его запах и поджигают стеклянную палочку, смоченную конденсатом, отмечая при этом цвет пламени, который сопоставляют с пламенем метана, этилена и ацетилена. Определяют растворимость бензола в воде, спирте и ацетоне, внося по 2...3 капли бензола в вышеперечисленные жидкости, взятые в количестве ~0,3 мл и находящиеся в трех различных пробирках. Определяют показатель преломления бензола и сопоставляют его со справочным значением.

2. *Бромирование толуола.* В две пробирки наливают по 1 мл толуола. В одну пробирку прибавляют ~1 мл раствора брома в четыреххлористом углероде (1:5), а в другую ~ 1,5 мл раствора брома в  $CCl_4$  и железные опилки ~1г. Пробирки закрывают пробкой со вставленной в неё вертикальной трубкой. Первую пробирку нагревают на кипящей водяной бане около 10 минут, а вторую – слегка нагревают на водяной бане до начала реакции, что обнаруживается по выделению пузырьков из реакционной массы через 5...10 минут. К концу трубок подносят влажную синюю лакмусовую бумагу и отмечают изменение окраски индикатора. Затем в первом случае погружают в реакционную смесь полоску фильтровальной бумаги и подсушивают её на воздухе (под тягой). Отметьте запах подсушенной бумажки (раздражающий слизистые оболочки носа) и укажите вещество, к которому он принадлежит. Ту же самую операцию повторяют с содержимым второй пробирки. Отметьте запах подсушенной бумажки, которые отличается от запаха толуола и раздражающего запаха в первом случае.

3. *Сульфирование ароматических углеводородов.* В три пробирки помещают по ~0,5 мл бензола, толуола, ксилола и добавляют 2...4 мл концентрированной серной кислоты. Пробирки закрепляют пробками с трубками и нагревают на кипящей водяной бане, часто встряхивая смесь. Когда в некоторых пробирках произойдет "растворение" углеводородов, тогда их охлаждают и их содержимое выливают в стаканы, содержащие по 10...20 мл воды. Отметьте вид получившейся смеси, и во всех ли стаканчиках с водой произошло растворение продуктов реакции?

4. *Окисление ароматических углеводородов.* В две пробирки помещают по ~1 мл раствора перманганата калия и по ~1 мл разбавленной серной кислоты. Затем в одну из них добавляют бензол, а в другую -толуол. Пробирки закрывают пробками со вставленными вертикально стеклянными трубками и нагревают на водяной бане. Отметьте происходящие изменения в пробирках (побурение и осадок – в одной и никаких изменений в другой).

#### Задания

1. Напишите уравнения реакций получения метана и горения метана.
2. При каких соотношениях метан с воздухом образует взрывоопасные смеси?
3. По какому механизму происходит взаимодействие алканов с бромом?
4. Напишите уравнения реакций полного и неполного сгорания ацетилен. Найдите в справочной литературе теплоту полного сгорания ацетилен.
5. Напишите уравнение реакции окисления ацетилен перманганатом калия до щавелевой кислоты  $HOOC-COOH$ . Подберите коэффициенты.
6. Напишите схему получения аммиачного раствора гидроксида серебра.
7. Найдите в справочной литературе величины растворимости ацетилен в воде, ацетоне, бензоле и других органических растворителях.
8. Объясните наличие озона в воздухе хвойных лесов.

9. Напишите структурные формулы ментана, лимонена, ментола, пинана, камфана,  $\alpha$ -пинена, камфоры и борнеола.
10. Какие изомеры образуются при бромировании толуола в ядро? Объясните влияние катализатора на протекание реакций.
11. Объясните причину различного отношения бензола и толуола к перманганату калия.

## ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

29. Напишите структурные формулы следующих соединений:  
а) 1-йодпропана; б) 2-бром-3,3-диметилгексана; в) 1-йод-2,3-диметилбутана; г) 2-хлор-2,3,4-триметилгептана; д) *n*-хлортолуола; е) бромистого бензилидена; ж) (*n*-бромфенил)-дибромметана; з) (*o*-хлорфенил)-трихлорметана; и)  $\alpha$ -фенилэтилхлорида; к)  $\beta$ -фенилэтилбромида; л) дифенилметилхлорида; м) 3-хлорпропена; н) хлористого винила.
30. Напишите схемы реакций получения: а) вторичного хлористого бутила; б) *трет*-бутилхлорида; в) 2,3-дибромпентана; г) 2,2-дихлорбутана; д) хлористого винила; е) 2-хлорпропена; ж) 2-йод-2-хлорпропана; з) 1,2-дибромпропена; и) 1,1,2,2-тетрабромпропана; к) 2-йодпропана из соответствующего ненасыщенного углеводорода.
31. Напишите схемы реакций гидролиза при действии водного раствора щелочи на моногалогенпроизводное: а) 1-хлор-3-метилбутан; б) 2-бром-3-метилгексан; в) 3-хлор-2,5-диметилгептан; г) *трет*-изобутилбромид.
32. Напишите уравнение реакций 2-бром-2-метилбутана со следующими реагентами: а) водным раствором щелочи; б) аммиаком; в) спиртовым раствором едкого калия; г) металлическим натрием; д) цианистым калием. Назовите образующиеся соединения.
33. Напишите формулы монохлорпроизводных, которые могут образоваться при действии хлора на следующие углеводороды: а) 2-метилбутан; б) тетраметилметан; в) 2,2-диметилбутан; г) циклогексан; д) этилбензол; е) 1-метил-4-изопропилциклогексан. Назовите образующиеся соединения.
34. Предложите схему синтеза следующих соединений, исходя из изопропилового спирта: а) изопропилбромида; б) бромистого аллила; в) 1-хлорпропанола-2; г) 1,2-дибромпропана; д) 2,2-дибромпропана; е) 2-бромпропена; ж) 1-бромпропена; з) 1,3-дихлорпропанола-2; и) 2,3-дибромпропанола-1; к) 2,2-дихлор-1-метилциклопропана.
35. Предложите схемы возможных синтезов приведенных ниже соединений из бензола, толуола и любых необходимых алифатических и неорганических реагентов: а) *n*-бромбензилхлорид; б) трифенилхлорметан;

- в) йодистый аллил; г) бензальбромид; д) *m*-нитробензотрихлорид; е) 1,2-дихлор-1-фенилэтан; ж) фенилацетилен; з) фенилциклопропан.
36. Напишите формулы и назовите основные органические соединения, образующиеся при реакции (если она идет) *n*-бутилбромида со следующими реагентами: а) NaOH (водн.); б) KOH (спирт.); в) холодной конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; г) Zn, H<sup>⊕</sup>; д) Na; е) H<sub>2</sub>, Pt; ж) разбавленным нейтральным раствором KMnO<sub>4</sub>; з) бензолом, AlCl<sub>3</sub>; и) CH<sub>3</sub>C≡CNa<sup>⊕</sup>; к) NaI в ацетоне.
37. Укажите простые химические реакции, с помощью которых можно различить следующие соединения: а) хлористый аллил и хлористый *n*-пропил; б) хлористый аллил и хлористый бензил; в) этиленхлоргидрин, этилхлорид и этиленгликоль; г) циклогексанол, циклогексилбромид и циклогексен; д) *трет*-бутиловый спирт, *трет*-бутилхлорид и октен-1; е) хлористый бензил и *n*-хлортолуол. Укажите точно, что вы будете делать и наблюдать.

## Лабораторная работа 2

### Опыт № 7. Получение этилбромида

**Реактивы:** этиловый спирт, концентрированная серная кислота, бромид калия.

**Оборудование:** пробирки, изогнутая газоотводная трубка, химический стакан (100...200 мл), пипетки, штатив.

В пробирку наливают ~1,5 мл этилового спирта и ~1 мл воды, затем добавляют по каплям при встряхивании и охлаждении (льдом) ~1,5 мл концентрированной серной кислоты. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры в неё добавляют ~1,5 мл растертого в порошок бромида калия. Пробирку закрывают пробкой с изогнутой газоотводной трубкой и укрепляют в лапке в штативе. Конец газоотводной трубки опускают в воду (~1 мл), налитую в пробирку-приемник, и хорошо охлаждают снаружи льдом. Содержимое пробирки прогревают и затем осторожно нагревают до кипения (образования пены). Постепенно кристаллы бромида калия исчезают, и в пробирке-приемнике собираются бесцветные тяжелые капли этилбромида. Пипеткой удаляют из пробирки-приемника верхний водный слой. С помощью стеклянной палочки, смоченной в этилбромиде и внесенной в пламя газовой горелки, определяют цвет пламени.

### Опыт № 8. Получение и свойства йодоформа

**Реактивы:** этиловый спирт, йод, 10 %-й раствор гидроксида натрия, 1 %-й раствор нитрата серебра, 5 %-й раствор аммиака.

**Оборудование:** пробирки, химические воронки, предметные и покровные стекла, водяная баня, микроскоп.

При встряхивании растворяют в пробирке ~ 0,5 г йода в 1 мл спирта. К спиртовому раствору йода добавляют 5 мл воды (йод при этом выпадает в осадок), затем при встряхивании добавляют по каплям 10 %-й раствор гидроксида натрия до исчезновения бурого цвета йода. При этом реакционная масса должна приобрести светло-желтую окраску. Из-за возможного протекания реакции щелочного гидролиза йодоформа избегают избытка щелочи в реакционной смеси. На водяной бане при температуре воды 75 °С пробирку осторожно нагревают. После охлаждения содержимого пробирки выпадает осадок йодоформа в виде светло-желтых кристаллов, которые отфильтровывают, отжимают в фильтровальной бумаге и очищают перекристаллизацией из этилового спирта (ацетона). Каплю водной взвеси кристаллов йодоформа переносят на предметное стекло и рассматривают кристаллы под микроскопом. Укажите в журнале, какую форму имеют кристаллы и каким запахом они обладают?

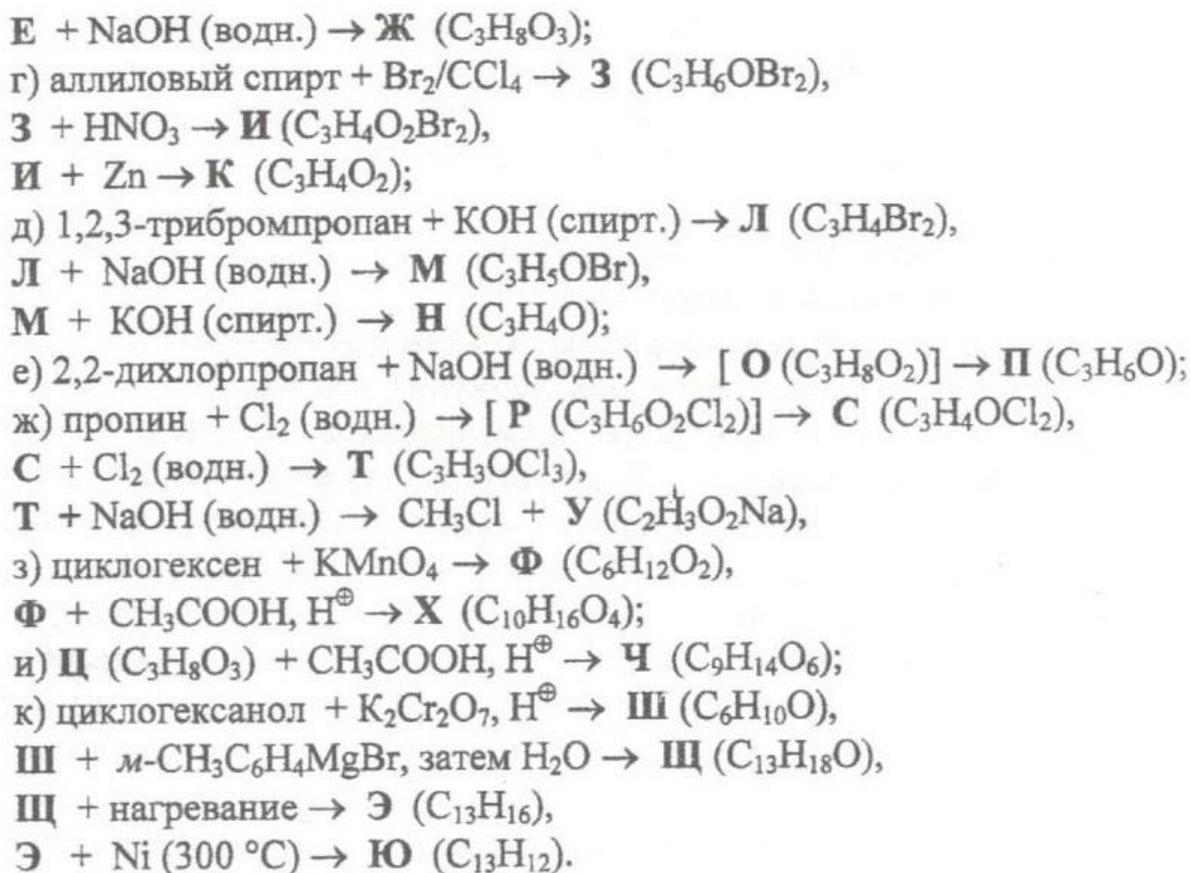
#### Задания

1. Напишите уравнения реакций получения йодоформа из этилового спирта, йода и гидроксида натрия (через стадию образования гипогалогенита натрия).
2. Найдите в справочной литературе температуры кипения взятых и синтезируемых алкилгалогенидов.

#### СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

38. Напишите структурные формулы следующих соединений и назовите их по рациональной номенклатуре: а) 2-метил-3-пентанола; б) 3,5-диметил-3-гексанола; в) 2,2,3-триметил-3-пентанола; г) 2-метил-3-этил-3-гексанола; д) 3-бутин-2-ола; е) 2-фенил-2-бутанола; ж) 1,3-дифенил-2-пропанола; з) 2-метилбутанола-2; и) 2-фенилэтанола; к) бутен-3-ола-2.
39. Напишите реакции и укажите условия получения спиртов по реакции гидратации этиленовых углеводородов: а) изобутилена; б) 2-метил-2-пентена; в) 4-метил-2-пентена; г) триметилэтилена; д) 3-метил-1-пентена. Назовите полученные спирты.
40. Напишите схемы реакций образования спиртов при гидролизе следующих галогенпроизводных в щелочной среде: а) *трет*-бутилбромид; б) 1-йод-3,4-диметилпентана; в) 1-хлор-2-бутена; г) 2-бром-3-бутена; д) 2-йод-3,3-диметилгептана; е) бензилхлорида; ж) бромистого аллила; з) 1-бромпропена; и) изопропилбромид; к) 1-хлорпропана. Назовите полученные спирты.

41. Напишите структурные формулы восьми изомерных пентильевых спиртов  $C_5H_{11}OH$  и а) назовите каждый из них по международной и карбинольной системе; б) отметьте первичные, вторичные и третичные спирты; в) укажите изопентильевый спирт, *n*-пентильевый спирт, *трет*-пентильевый спирт.
42. Напишите структурные формулы первичного, вторичного и третичного спиртов, имеющих формулу  $C_6H_{13}OH$ .
43. Напишите структурные формулы первичного, вторичного и третичного циклических спиртов, имеющих формулу  $C_5H_9OH$ .
44. Предложите схему или схемы промышленного получения следующих спиртов: а) метильевого; б) этильевого; в) *n*-бутильевого; г) *трет*-бутильевого; д) *втор*-бутильевого; е) изопентильевого; ж) циклогексанола; з) бензильевого; и)  $\beta$ -хлорэтильевого ( $ClCH_2CH_2OH$ ).
45. Напишите схему реакций бромида фосфора (3-х валентного) со следующими спиртами: а) пропиловым; б) метилбутилкарбинолом; в) 2-метил-2-пентанолом; г) 2-метилбутанолом-1; д) 1-фенилэтанолом; е) 1-фенилпропанолом-2; ж) 3-метилбутанолом-2; з) 2-метилгексанолом-2; и) 3-метил-1-фенилбутанолом-2; к) циклогексанолом; л) изопентильевым спиртом; м) *трет*-пентильевым спиртом; н) циклопентанолом.
46. Какие соединения получатся при окислении спиртов п. 45.
47. Напишите схемы реакций каталитического дегидрирования спиртов п. 45.
48. Предложите схему дегидратации спиртов п. 45.
49. Закончите следующие реакции и расставьте коэффициенты:
- а) циклогексен + холодный разбавленный  $KMnO_4$ ;
  - б) циклогексен +  $KMnO_4$  +  $H_2SO_4$  + нагревание;
  - в) *n*-нитротолуол +  $K_2Cr_2O_7$  +  $H_2SO_4$ ;
  - г) *o*-нитрозтилбензол +  $KMnO_4$  +  $KOH$ ;
  - д) циклопентен + надуксусная кислота;
  - е) 3-метилбутанол-2 +  $K_2Cr_2O_7$  +  $H_2SO_4$ ;
  - ж) 3-метилбутанол-1 +  $K_2Cr_2O_7$  +  $H_2SO_4 \rightarrow C_5H_{10}O_2$ ;
  - з) 3-метилбутанол-2 +  $I_2$  +  $NaOH$ ;
  - и) аллилбензол +  $HNO_3 \rightarrow$  бензойная кислота +  $CO_2$  +  $NO_2$ .
50. Укажите строение всех соединений (от А до Ю):
- а) этилен +  $Cl_2$  (водн.)  $\rightarrow$  А ( $C_2H_5OCl$ ),  
А +  $NaHCO_3$  (водн.)  $\rightarrow$  Б ( $C_2H_6O_2$ );
  - б) этилен +  $Cl_2$  (водн.)  $\rightarrow$  А ( $C_2H_5OCl$ ),  
А +  $HNO_3 \rightarrow$  В ( $C_2H_3O_2Cl$ ),  
В +  $H_2O \rightarrow$  Г ( $C_2H_4O_3$ );
  - в) пропилен +  $Cl_2$  ( $600^\circ C$ )  $\rightarrow$  Д ( $C_3H_5Cl$ ),  
Д +  $Cl_2$  (водн.)  $\rightarrow$  Е ( $C_3H_6OCl_2$ ),



### Лабораторная работа 3

#### Опыт № 9. Физические свойства спиртов

**Реактивы:** спирты (этиловый, пропиловый, бутиловый, амиловый или изоамиловый), 1 %-й спиртовой раствор фенолфталеина, синяя и красная лакмусовые бумажки.

**Оборудование:** фарфоровые чашки (или тигли), лучинки, рефрактометр Аббе, стеклянные палочки.

В четыре пробирки наливают по ~0,5 мл спиртов: этилового, пропилового, бутилового и амилового (или изоамилового). Отмечают в протоколе журнала запах спиртов.

С помощью стеклянной палочки помещают 1...2 капли исследуемого спирта в зазор между призмами рефрактометра Аббе. Внесите показания прибора в рабочий журнал и сопоставьте их со справочными (для соответствующих спиртов). Перед нанесением капли спирта в призму необходимо стеклянные поверхности промыть и просушить.

В каждую из четырех пробирок со спиртом добавляют по 1 мл воды и содержимое пробирок встряхивают. Результаты наблюдений о растворимости спиртов в воде фиксируют в журнале.

Из каждой пробирки стеклянной палочкой наносят по капле растворов на синюю и красную лакмусовую бумагу. В пробирки добавляют по 1 кап-

ле раствора фенолфталеина. Записывают в журнале возможные изменения окраски индикаторов.

В фарфоровые чашки (или тигли) наливают по ~1 мл спиртов, располагая их в порядке увеличения молекулярной массы (этиловый, пропиловый, бутиловый, амиловый или изоамиловый). Поджигают спирты при помощи лучины и сравнивают характер пламени для каждого из спиртов.

### Опыт № 10. Образование и гидролиз алкоголятов натрия

**Реактивы:** этиловый (абсолютный), амиловый (или изоамиловый), пропиловый (или изопропиловый) спирты, металлический натрий, 1 %-й спиртовый раствор фенолфталеина.

**Оборудование:** пробирки, прямые газоотводные трубки с оттянутыми концами.

В три сухие пробирки наливают по ~ 1 мл спиртов. В каждую пробирку вносят по небольшому кусочку очищенного от оксидного слоя металлического натрия. Пробирки закрывают пробками с газоотводными трубками, концы которых оттянуты. Запишите в журнале результаты наблюдений по интенсивности протекания реакции. Примерно через 1,5 минуты после начала реакции поджигают выделяющийся газ у отверстий трубок.

Добавляют в пробирки по 1 капле раствора фенолфталеина. Изменяется ли окраска индикатора?

Доводят реакцию этанола с натрием до полного исчерпывания натрия, осторожно подогревая смесь. На дне пробирки образуется белый твердый этилат натрия. Добавляют в пробирку ~1 мл воды и растворяют в ней этилат натрия. Отмечают изменение окраски индикатора- фенолфталеина.

### Опыт № 11. Реакции окисления спиртов

**Реактивы:** этиловый и изоамиловый спирты, хромовая смесь, перманганат калия (кристаллический), концентрированная серная кислота, медная проволока (без лакового покрытия) в виде спирали.

**Оборудование:** пробирки, пипетки, штатив.

1. *Окисление спиртов хромовой смесью.* В две пробирки наливают по ~1 мл хромовой смеси и по каплям при встряхивании добавляют в каждую из пробирок по ~0,3 мл каждого из спиртов.

Запишите в журнале наблюдаемые изменения окраски реакционной массы и появление различных запахов для продуктов окисления этилового и изоамилового спиртов.

2. *Окисление этилового спирта перманганатом калия.* (Опыт проводят под тягой!). Пипеткой аккуратно, не смачивая стенок, вносят в сухую пробирку, закрепленную в штативе, ~2,5 мл концентрированной серной кислоты. Затем по стенке другой пипеткой осторожно приливают ~ 2,5 мл

этилового спирта так, чтобы получилось два слоя. После этого насыпают ~0,5 г  $\text{KMnO}_4$ . Через некоторое время на границе двух слоев появляются яркие вспышки, ощущается запах (какого продукта?).

3. *Окисление этилового спирта оксидом меди.* Стенки сухой пробирки смачивают этиловым спиртом. Нагревают спираль из медной проволоки в пламени горелки до образования на её поверхности черного налёта оксида меди и быстро (не давая времени охладиться проволоке) вносят спираль в подготовленную пробирку. Эту операцию повторяют несколько раз. Внесите результаты наблюдений в журнал (цвет проволоки и появившийся запах).

### Опыт № 12. Получение простого (диэтилового) эфира и его горение

**Реактивы:** смесь этилового спирта и концентрированной серной кислоты в объемном отношении 1:1, этиловый спирт.

**Оборудование:** пробирки, пипетки, прямые газоотводные трубки с оттянутыми концами.

В сухую пробирку наливают ~3 мл смеси этилового спирта и серной кислоты (1:1), осторожно нагревают её до начинающегося кипения (водяная баня). К горячей смеси приливают по стенке пробирки из пипетки ~5...8 капель этилового спирта. Образующийся диэтиловый эфир обнаруживают по запаху.

Затем пробирку закрывают пробкой с прямой газоотводной трубкой, имеющей оттянутый конец, снова осторожно нагревают пробирку и поджигают выделяющийся эфир. Отметьте характер пламени и сравните его с пламенем этилового спирта.

### Опыт № 13. Свойства глицерина и этиленгликоля

**Реактивы:** глицерин, этиленгликоль, 2 %-й раствор сульфата меди (2-х валентной), 10 %-й раствор гидроксида натрия, раствор серной кислоты (1:1), гидросульфат калия.

**Оборудование:** пробирки, горелка.

1. *Получение глицерата и гликолята меди.* В пробирку наливают 3...4 капли 2 %-го раствора  $\text{CuSO}_4$  и 2...3 мл 10 %-го раствора  $\text{NaOH}$ . К образовавшемуся осадку голубого цвета приливают несколько капель глицерина и смесь перемешивают. Осадок растворяется, появляется васильковое окрашивание раствора от образующегося комплексного соединения – глицерата меди. Опыт повторяют, взяв вместо глицерина этиленгликоль.

2. *Дегидратация глицерина.* В сухую пробирку насыпают  $\text{KHSO}_4$  слоем в 1 см и смачивают его двумя-тремя каплями глицерина. Под тягой в пламени горелки смесь осторожно нагревают до образования тяжелых паров

акролеина с едким запахом. Водоотнимающим веществом в опыте является пиросульфат калия  $K_2S_2O_7$ , образовавшийся при нагревании  $KHSO_4$ .

#### Опыт № 14. Реакция фенола с хлоридом железа (3-х вал.)

**Реактивы:** 5 %-е растворы фенола, *m*-крезола, *n*-крезола, 5 %-й раствор хлорида железа (3-х вал.).

**Оборудование:** пробирки, штатив.

Опыт проводят с каждым из фенолов. В пробирки наливают по ~1 мл раствора соответствующего фенола и прибавляют каплю хлорида железа (3-х вал.). Появляется интенсивное окрашивание: для фенола – фиолетовое, для *m*-крезола –красно-фиолетовое, для *n*-крезола –темно-синее.

#### Опыт № 15. Образование и разложение фенолятов.

**Реактивы:** фенол, 2 н раствор гидроксида натрия, 2 н раствор карбоната натрия, 2 н раствор серной кислоты, 2 н раствор гидрокарбоната натрия.

**Оборудование:** пробирки, водяная баня.

1. К ~0,2 г фенола прибавляют ~1 мл раствора гидроксида натрия. Смесь нагревают на водяной бане до образования однородной жидкости. К охлажденному раствору приливают разбавленную серную кислоту. Происходящие изменения внести в протокол.

2. В две пробирки помещают по ~0,2 г фенола. В одну пробирку приливают ~1 мл раствора карбоната натрия, а в другую – такой же объем гидрокарбоната натрия. Наблюдается ли растворение фенола и образование однородной жидкости в обеих пробирках?

#### Опыт № 16. Бромирование фенола

**Реактивы:** фенол, бромная вода.

**Оборудование:** пробирки, пипетки.

В пробирку помещают ~1 мл водного раствора фенола и при встряхивании по каплям прибавляют бромную воду. Раствор обесцвечивается и выпадает белый осадок. При добавлении избытка бромной воды осадок превращается в желтый.

#### Опыт № 17. Сульфирование фенола

**Реактивы:** фенол, концентрированная серная кислота.

**Оборудование:** пробирки, водяная баня.

К ~1,5 мл концентрированной серной кислоты постепенно при встряхивании прибавляют с осторожностью ~1 г фенола. Смесь разливают в две

пробирки. В одну из них постепенно добавляют ~1,5 мл холодной воды. Другую пробирку с однородной смесью нагревают на водяной бане ~7 минут и после охлаждения её выливают в ~5 мл холодной воды. Запишите в журнал результаты наблюдений по изменению цвета в первом и втором случаях и дайте им объяснения.

### Задания

1. Объясните снижение растворимости спиртов в воде с увеличением их молекулярной массы.

2. Объясните результаты наблюдений по выяснению кислотно-основных свойств спиртов.

3. Рассчитайте процентное содержание углерода в используемых спиртах и увяжите его значение с яркостью пламени.

4. Какие свойства спиртов проявляются в реакции с металлическим натрием?

5. До каких веществ окисляются первичные, вторичные и третичные спирты и покажите это на примерах.

6. Напишите уравнения реакций: а) образования фенолята натрия и его разложения кислотой с образованием мути; б) карбоната натрия с фенолом; в) бромирования фенола; г) сульфирования фенола; д) окисления многоатомных фенолов оксидом серебра.

7. Какие свойства проявляет фенол при взаимодействии со щелочами?

8. Объясните отличие бромирования фенола в сравнении с бензолом и толуолом.

9. Какой продукт образуется при действии избытка брома на трибромфенол?

### АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

51. Напишите структурные формулы и дайте другие названия следующим соединениям: а) ацетону; б) бензальдегиду; в) метилизобутилкетону; г) триметилуксусному альдегиду; д) ацетофенону; е) 4 - метилпентанолу; ж) фенилацетальдегиду; з) 3 - метилпентанону-2; и) бутен-2-аль; к) 4 -метилпентен-3-ону -2; л) 1,3-дифенилпропен-3-ону-1 (бензальацетофенон); м) салициловому альдегиду.

52. Назовите по международной номенклатуре и, если возможно, по рациональной номенклатуре следующие соединения: а)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ ; б)  $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CHCHO}$ ; в)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ ; г)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$ ; д)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$ ; е)  $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$ ; ж)  $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}(\text{CH}_3)_2$ ; з)  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$ ; и)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH}_3$ ; к)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ .

53. Напишите полные уравнения реакций и назовите все органические продукты, образующиеся при взаимодействии фенилацетальдегида со следующими реагентами: а) реактивом Толленса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ ; б)  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}^+$ , нагревание; в)  $\text{H}_2$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{P}$  атм,  $t$ , °C; г)  $\text{LiAlH}_4$ ;

- д)  $\text{NaHSO}_3$ ; е)  $\text{CN}$ ,  $\text{H}^+$ ; ж) гидроксиламино; з) фенилгидразином; и)  $\text{Zn}$ ,  $\text{HCl}$ ; г) этиловым спиртом, сухим  $\text{HCl}$  (газ).
54. Ответьте на вопросы задачи 53 для следующих карбонилсодержащих соединений: а) пропионового альдегида; б) 2-метилпропаналя; в)  $\alpha$ -метилмасляного альдегида; г) диметилуксусного альдегида; д) бензальдегида; е) метилэтилкетона; ж) ацетофенона; з) метил-*n*-пропилкетона; и) диэтилкетона; к) метилизопропилкетона; л) 1-фенилпропанола-2.
55. Напишите уравнения реакций для всех стадий синтеза следующих соединений из пропионового альдегида, используя для этого любые необходимые реагенты: а) *n*-пропилового спирта; б) пропионовой кислоты; в)  $\alpha$ -оксимасляной кислоты; г) *втор*-бутилового спирта; д) 1-фенилпропанола-1; е) метилэтилкетона; ж) *n*-пропилпропионата; з) 2-метилпентанола-3.
56. Укажите все стадии возможных лабораторных синтезов следующих соединений из бензола, толуола и спирта ( $\text{C}_1 \dots \text{C}_4$ ) с использованием любых неорганических реагентов: а) изомасляного альдегида; б) фенил-ацетальдегида; в) метилэтилкетона; г) *n*-нитробензофенона; д) метилбензилкетона; е) *m*-нитробензофенона; ж) *n*-пропил-*n*-толилкетона; з)  $\alpha$ -метилмасляного альдегида; и) *n*-бутилизобутилкетона; к) *n*-нитроацетофенона; л) *n*-бромбензальдегида.

#### Лабораторная работа 4

##### Опыт № 18. Получение альдегидов и их цветные реакции

**Реактивы:** глицерин, 10 %-й раствор формальдегида, концентрированная серная кислота, 10 %-й раствор  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 10 %-й раствор серной кислоты, фуксинсернистая кислота, 0,5 %-й раствор резорцина.

**Оборудование:** пробирки, изогнутые газоотводные трубки, пипетки.

1. *Получение глицеринового альдегида окислением глицерина бихроматом калия.* В пробирку наливают ~1 мл 10 %-го раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , ~1 мл 10 %-го раствора серной кислоты и ~1 мл глицерина. Смесь встряхивают, пробирку закрывают пробкой с изогнутой газоотводной трубкой и осторожно нагревают. Пары образующегося глицеринового альдегида пропускают в ~1 мл раствора фуксинсернистой кислоты, налитой в пробирку-приемник; появляется красно-фиолетовое окрашивание.

2. *Цветная реакция на формальдегид с резорцином.* В пробирку наливают ~2 мл 0,5 %-го раствора резорцина и ~1 мл 10 %-го раствора формальдегида. Пипеткой осторожно по стенке добавляют ~1,5 мл концентрированной серной кислоты. На границе двух жидкостей появляется малиновое кольцо.

## Опыт № 19. Получение и некоторые свойства ацетона

**Реактивы:** ацетат кальция (безводный), йод (растертый в порошок), 10 %-й раствора NaOH.

**Оборудование:** газоотводные трубки, изогнутые под тупым углом, пробирки, горелка.

1. *Получение ацетона пиролизом ацетата кальция.* В сухую пробирку насыпают сухой ацетат кальция высотой ~2 см и распределяют его по нижней стенке пробирки. После этого пробирку закрывают пробкой с изогнутой под тупым углом газоотводной трубкой и закрепляют в штативе с наклоном в сторону пробки. Конец газоотводной трубки опускают в пробирку-приемник, содержащую ~1,5 мл воды. Прогревают всю пробирку, затем прокалывают её, начиная со дна. Прогревают ацетат кальция ~10 минут до увеличения объема жидкости в приемнике примерно в 2 раза.

2. *Йодоформная реакция ацетона (проба Либена).* К части водного раствора ацетона прибавляют немного растертого в порошок йода и по каплям при встряхивании добавляют 10 %-й раствор гидроксида натрия до обесцвечивания йода. Без нагревания выпадает осадок йодоформа.

## Опыт № 20. Реакция ацетона с гидросульфитом натрия

**Реактивы:** насыщенный раствор гидросульфита натрия ( $\text{NaHSO}_3$ ), ацетон, 10 %-й раствор HCl, 10 %-й раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

**Оборудование:** пробирки, предметные и покровные стекла, микроскоп, стаканы (50...100 мл), лёд.

В пробирку наливают ~2 мл насыщенного раствора гидросульфита натрия и при энергичном встряхивании добавляют ~1 мл ацетона. После разогрева смеси её охлаждают в стакане со льдом. Выпадает кристаллический осадок. Переносят немного кристаллов гидросульфитного соединения ацетона на предметное стекло и рассматривают их форму под микроскопом при увеличении в 120 раз. Отфильтровывают кристаллы гидросульфитного производного ацетона и переносят их в две пробирки. В одну пробирку приливают ~1 мл 10 %-го раствора соляной кислоты, а в другую – ~1 мл 10 %-го раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Слегка нагревают пробирки и отмечают запах выделяющихся паров.

## Опыт № 21. Реакции окисления альдегидов

**Реактивы:** 5 %-й раствор формальдегида, 1 %-й раствор нитрата серебра, 10 %-й раствор гидроксида натрия, 5 %-й раствор аммиака, бензойный альдегид.

**Оборудование:** пробирки, водяная баня, часовые стекла.

1. *Окисление формальдегида аммиачным раствором гидроксида серебра (реакция серебряного зеркала).* Для получения "серебряного зеркала" необходимо сначала хорошо вымыть пробирку. Для этого в пробирке кипятят (осторожно) в течение ~ 2 минут около 5 мл 10 %-го раствора гидроксида натрия, а затем споласкивают её дистиллированной водой. В две вымытые пробирки к ~1 мл 1 %-го раствора нитрата серебра прибавляют по каплям при встряхивании 5 %-й раствор аммиака до тех пор, пока образующийся сначала осадок полностью не растворится (избыток аммиака нежелателен). К полученному бесцветному раствору в одной пробирке прибавляют несколько капель 5 %-го раствора формальдегида, а в другой – 2 капли бензойного альдегида, и опускают пробирки на несколько минут в водяную баню с температурой воды 65 °С. На стенках пробирок выделяется слой серебра в виде зеркала.

2. *Окисление бензойного альдегида кислородом воздуха.* На одно часовое стекло помещают ~2 капли бензойного альдегида, а на другое – 2 капли формалина и оставляют стоять на воздухе. Через 1 час на одном из стекол появляются кристаллы. Изменяется ли вещество на втором стекле?

### Задания

1. Напишите уравнения реакций:

- окисления глицерина в глицериновый альдегид хромовой смесью;
- получения ацетона из ацетата кальция;
- образования йодоформа из ацетона;
- ацетона с гидросульфитом натрия;
- образования оксима ацетона;
- образования аммиачного раствора гидроксида серебра и окисления им формальдегида;
- окисления бензойного альдегида.

3. Вступает ли в реакцию окисления в вышеприведенных условиях ацетон, бензофенон и другие кетоны?

4. Будут ли протекать йодоформная и гидросульфитная реакции с метилэтилкетонем и диэтилкетонем?

## КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

57. Напишите структурную формулу и в тех случаях, где это возможно, приведите название по другой системе номенклатуры следующих соединений: а) изовалериановой кислоты; б) триметилуксусной кислоты;

- в)  $\alpha, \beta$  - диметилкапроновой кислоты; г) 2-метил-4-этилоктановой кислоты; д) фенилуксусной кислоты; е)  $\gamma$  - фенилмасляной кислоты; ж) бензойной кислоты; з) *n*-толуиловой кислоты; и) фталевой кислоты; к) изофталевой кислоты; л) терефталевой кислоты; м) *n*-оксibenзойной кислоты; н) триэтилацетата аммония; о) *m*-бромбензоата натрия.
58. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно следующее соединение превратить в бензойную кислоту: а) толуол; б) бромбензол; в) бензонитрил; г) бензиловый спирт; д) бензотрихлорид; е) ацетофенон  $C_6H_5COCH_3$ .
59. Какие ароматические кислоты можно получить при окислении: а) пропиленбензола; б) бензилового спирта; в) *n*-толуилового альдегида; г) *m*-нитробензальдегида; д) *o*-нитротолуола.
60. Напишите схемы реакций оксинитрильного синтеза карбоновых кислот, взяв в качестве исходных веществ: а) 1-бромпропан; б) 2-бром-2-метилпропан; в) бромистый этил; г) 1-бром-2-фенилпропан.
61. Укажите, с какими из следующих реагентов будет реагировать бензойная кислота, и напишите уравнения реакций: а) KOH; б) CaO; в)  $Na_2CO_3$ ; г)  $NH_3$  (водный); д) продукт (г) + нагревание; е)  $H_2/Ni$ ,  $t=комн.$ ,  $P \cong 5$  атм.; ж)  $PCl_3$ ; з)  $PCl_5$ ; и)  $Br_2/Fe$ ; к)  $Br_2 + P$ ; л)  $HNO_3/H_2SO_4$ ; м)  $CH_3Cl, AlCl_3$ ; н) *n*-пропиловый спирт,  $H^+$ .
62. Напишите уравнения, показывающие все стадии превращения бензойной кислоты в следующие соединения: а) бензоат натрия; б) бензоилхлорид; в) бензамид; г) бензол; д) *n*-пропилбензоат; е) *n*-толилбензоат; ж) *m*-бромфенилбензоат; з) бензиловый спирт.
63. Напишите уравнения реакций этерификации, при которых получают: а) метилформиат; б) уксусноизопропиловый эфир; в) этилформиат; г) бензойноэтиловый эфир; д) пропионовоаллиловый эфир; е) изопропиловый эфир фенилуксусной кислоты. Укажите условия реакций. Как можно иначе назвать полученные соединения?
64. Как получить уксусноэтиловый эфир, имея в качестве исходного органического соединения только ацетилен?
65. Напишите схемы реакций получения циангидриновым методом: а) акриловой кислоты из окиси этилена; б) метакриловой кислоты из окиси этилена; в) метакриловой кислоты из ацетона.
66. Какие вещества образуются при нагревании следующих двухосновных кислот: а) щавелевой; б) метилмалоновой; в) малоновой; г) диэтилмалоновой; д) 2,3-диметилпропандионовой; е) 2,5-диэтилгександионовой. Напишите схемы реакций, назовите полученные вещества.
67. Напишите уравнения щелочного гидролиза триглицеридов кислот: а) стеариновой; б) пальмитиновой; в) олеиновой; г) пальмитоолеиновой; д) линолевой; е) линоленовой; ж) масляной; з) капроновой.

68. Дополните приведенные уравнения, приведите структуры и названия основных образующихся органических продуктов:
- а)  $C_6H_5CH=CHCOOH + KMnO_4 + OH^- + \text{нагревание}$  ;
  - б)  $n\text{-}CH_3C_6H_4COOH + HNO_3 + H_2SO_4$  ;
  - в)  $C_6H_5COOH + C_6H_5CH_2OH + H^+$  ;
  - г) продукт (в) +  $HNO_3 + H_2SO_4$  ;
  - д)  $CH_3COOH + NH_4OH$  с последующим нагреванием;
  - е)  $m\text{-}CH_3C_6H_4OCH_3 + KMnO_4 + OH^-$  ;
  - ж) изомаляновая кислота + изобутиловый спирт +  $H^+$  ;
  - з) салициловая кислота ( $o\text{-}HO-C_6H_4-COOH$ ) +  $Br_2, Fe$  ;
  - и) ацетат натрия +  $n$ -нитробензилбромид;
  - к) линолевая кислота + избыток  $H_2, Ni$  ;
  - л) олеиновая кислота +  $Br_2/CCl_4$  ;
  - м) бензойная кислота + этиленгликоль +  $H^+ \rightarrow C_{16}H_{14}O_4$  ;
  - н) фталевая кислота + этиловый спирт +  $H^+ \rightarrow C_{12}H_{14}O_4$  .
69. Приведите схемы возможных лабораторных синтезов следующих соединений из бензола, толуола и спиртов ( $C_1...C_4$ ) с использованием любых необходимых неорганических реагентов: а) этил- $\alpha$ -метилбутирата, б) 3,5-динитробензоилхлорида, в)  $\alpha$ -амино- $n$ -бромфенилуксусной кислоты, г)  $\alpha$ -оксипропионовой кислоты, д)  $n\text{-}NO_3SC_6H_4COOH$ , е) пентен-2-овой кислоты, ж)  $n$ -гексилбензоата, з) 3-бром-4-метилбензойной кислоты, и)  $\alpha$ -метилфенилуксусной кислоты, к) 1,2,3-бензолтрикарбоновой кислоты, л) 2-бром-4-нитробензойной кислоты.

## Лабораторная работа 5

### Опыт № 22. Растворимость и кислотные свойства карбоновых кислот

**Реактивы:** муравьиная, уксусная, щавелевая, олеиновая, бензойная кислоты, толуол, соляная кислота, универсальная индикаторная бумага со шкалой рН.

**Оборудование:** пробирки.

1. В пробирки вносят по ~0,1 г. кислот: муравьиной, уксусной, щавелевой, олеиновой, бензойной и добавляют по ~0,4 мл воды. Содержимое пробирок взбалтывают. Если кислота не растворяется, пробирку нагревают. После охлаждения отмечают растворимость в воде взятых для опыта кислот. Опыт повторяют, но в качестве растворителя используют толуол. Отмечают результаты наблюдений в рабочем журнале.

2. На полоску индикаторной бумаги наносят по капле растворов каждой из органических кислот (используют растворы предыдущего опыта

№1), а также раствор соляной кислоты. С помощью шкалы определяют рН взятых растворов. Результаты наблюдений вносят в рабочий журнал.

### Опыт № 23. Разложение кислот при действии неорганических реагентов и при нагревании

**Реактивы:** кислоты – муравьиная, уксусная (ледяная), бензойная, щавелевая, 10 %- й раствор серной кислоты, концентрированная серная кислота, баритовая вода.

**Оборудование:** пробирки, газоотводные трубки с оттянутыми концами, штатив.

1. *Разложение муравьиной кислоты при нагревании с серной кислотой* (опыт проводят под тягой!). В сухую пробирку вносят ~0,5 мл муравьиной кислоты (или 0,5 г её соли) и ~ 0,5 мл концентрированной серной кислоты. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой и осторожно нагревают. Поджигают у отверстия газоотводной трубки выделяющийся газ. Какой? Отметьте характер пламени.

2. *Отношение кислот к окислителям.* В пробирки помещают по ~0,3 мл муравьиной и ледяной уксусной кислот, ~0,5 мл 10 %-го раствора серной кислоты и ~0,7 мл 5 %-го раствора перманганата калия. Реакционную смесь пробирок встряхивают. Закрывают их газоотводными трубками, концы которых опускают в другие пробирки с 2 мл баритовой воды в каждой. Осторожно нагревают реакционную смесь. Какие изменения в пробирках вы наблюдаете?

3. *Разложение щавелевой и бензойной кислот при нагревании.* В одну пробирку помещают небольшое количество ~0,5 г щавелевой, а в другую – бензойной кислот. Закрывают их пробками, с газоотводными трубками и почти горизонтально закрывают в лапке штатива. Концы газоотводных трубок опускают в пробирки с ~1 мл раствора гидроксида бария. Пробирки с кислотами осторожно нагревают пламенем горелки, постепенно усиливая нагрев. Сравните и объясните происходящие процессы при нагревании кислот.

### Опыт № 24. Сложные эфиры органических кислот

**Реактивы:** этиловый спирт, ледяная уксусная кислота, концентрированная серная кислота, этилацетат, насыщенный раствор NaCl.

**Оборудование:** водяные бани, пробирки с обратным воздушными холодильниками, термометр.

1. *Реакция этерификации. Получение этилацетата.* Для выяснения роли минеральной кислоты реакцию этерификации проводят в двух пробирках. В первой пробирке (сухой) смешивают 1 мл этилового спирта, 1 мл ледяной уксусной кислоты и 1 каплю концентрированной серной ки-

слоты. Во вторую пробирку вносят те же реактивы кроме серной кислоты. Обе пробирки закрывают пробками с обратными холодильниками. Смеси в обеих пробирках перемешивают встряхиванием и нагревают 10 минут в водяной бане при температуре воды 65 °С. Температуру реакционной смеси не доводят до кипения. Затем обе пробирки охлаждают, к ним добавляют по 3 мл насыщенного раствора хлорида натрия, что позволяет высаливать образовавшийся этилацетат. В каких количествах образуется этилацетат?

2. *Гидролиз сложных эфиров.* В три пробирки наливают по 1 мл этилацетата. В одну из них добавляют 0,5 мл воды, в другую - 0,5 мл 20 %-го раствора серной кислоты, в третью - 0,5 мл концентрированного (30 %-го) раствора гидроксида натрия. Пробирки закрывают пробками с обратными холодильниками. Реакционные смеси встряхивают и помещают на 10 минут в водяную баню с температурой 65 °С. По уменьшению объема этилацетата в каждой из пробирок делают вывод о скорости гидролиза в нейтральной, кислой и щелочной средах.

### Опыт № 25. Свойства карбамида

**Реактивы :** 20 %-й раствор карбамида, насыщенный раствор гидроксида бария, 20 %-й раствор нитрата натрия, уксусная кислота (ледяная), лакмусовая бумага красная.

**Оборудование:** пробирки, изогнутые газоотводные трубки.

1. *Гидролиз карбамида.* Наливают в пробирку ~1 мл 20 %-го раствора карбамида и добавляют ~2 мл прозрачной баритовой воды. Раствор кипятят до появления в пробирке осадка карбоната бария. Выделяющийся из пробирки аммиак обнаруживают по посинению влажной лакмусовой бумаги.

2. *Реакция с азотистой кислотой.* Смешивают в пробирке ~1 мл 20 %-го раствора карбамида, ~1,5 мл 20 %-го раствора нитрата натрия и ~ 2 капли ледяной уксусной кислоты. Затем закрывают пробирку с изогнутой газоотводной трубкой, конец которой опускают в пробирку с ~2 мл баритовой воды. При встряхивании пробирки с реакционной смесью наблюдается бурное выделение пузырьков газов ( $N_2$ ,  $CO_2$ ), которое приводит к помутнению баритовой воды.

### Опыт № 26. Жиры и масла

**Реактивы:** подсолнечное или другое растительное масло, свиной жир, четыреххлористый углерод (или хлороформ), бромная вода (насыщенная), гидросульфат калия кристаллический, 15 %-й спиртовой раствор NaOH, хлорид натрия (насыщенный раствор).

**Оборудование:** пробирки, колбы конические (50...100 мл), воздушные холодильники к коническим колбам, бани водяные, термометры.

1. *Определение степени неопределенности жира реакцией с бромной водой* (опыт проводят под тягой). В одну из двух пробирок наливают ~ 2 капли подсолнечного масла, в другую – ~2 капли растопленного животного жира (свиное сало). Растворяют масло и жир, добавляя в пробирки по ~1 мл четыреххлористого углерода ( или хлороформа), приливают ~1 мл бромной воды. Сравните окраску водного слоя и сделайте вывод о степени неопределенности используемых жиров.

2. *Образование акролеина при термическом разложении жира.* В сухую пробирку помещают немного кристаллического гидросульфата калия и 1 каплю подсолнечного масла или растопленного твердого жира (свиного). Пробирку нагревают сначала осторожно, затем сильно. Смесь обугливается, из пробирок выделяются летучие продукты разложения, в том числе акролеин  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ .

3. *Омыление жира спиртовым раствором гидроксида натрия.* В коническую колбу помещают ~ 1 г твердого жира и приливают ~6 мл 15 %-го спиртового раствора гидроксида натрия. Колбу закрывают пробкой с воздушным холодильником, перемешивают реакционную смесь и нагревают колбу в водяной бане (80 °С) при встряхивании в течение 10...12 минут. Реакция считается законченной, если 2 капли гидролизата полностью растворяются в ~ 3 мл горячей дистиллированной воды. После завершения омыления из гидролизата высаливают мыло, добавляя ~ 6 мл горячего насыщенного раствора хлорида натрия. Образовавшееся мыло всплывает, смесь охлаждают, затвердевшее мыло отделяют.

### Задания

1. Напишите уравнения реакций:
  - разложения муравьиной кислоты в условиях опытов 23.1 и 23.2;
  - разложения при нагревании щавелевой и бензойной, малоновой и янтарной кислот;
  - взаимодействия оксида углерода ( 4-х вал.) с баритовой водой;
  - образования этилацетата и рассмотрите её механизм;
  - гидролиз карбамида;
  - карбамида с азотистой кислотой;
  - гидролиз этилацетата в различных средах;
  - гидролиз триглицерида;
  - омыления триглицерида гидроксидом натрия.
2. Почему реакция гидролиза в щелочной среде необратима?
3. Из какого соединения образуется акролеин? Напишите уравнение реакции его образования.

## АЛИФАТИЧЕСКИЕ И АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ

70. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) втор-бутиламина; б) диэтиламина; в) *n*-аминобензойной кислоты; г) бензиламина; д) *N,N*-диметиланилина; е) этаноламина (2-аминоэтанола); ж)  $\beta$ -фенилэтиламина; з) дифениламина; и) 2,4-диметиланилина; к) триэтиламина; л) *o*-метиланилина; м) диметилизопропиламина. Укажите первичные, вторичные и третичные амины. Дайте им другие названия.
71. Напишите схемы реакций получения аминов восстановлением: а) 2-нитробутана, б) 2-нитро-2-метилпентана; в) *n*-нитротолуола; г) *o*-хлорнитробензола; д) *m*-динитробензола; е) 1-нитропропана; ж) *n*-нитроанилина; з) нитрила уксусной кислоты; и) динитрила адипиновой кислоты; к) динитрила янтарной кислоты; л) пропионитрила; м) фенилацетонитрила. Назовите образующиеся амины.
72. Напишите уравнения реакций образования солей при взаимодействии: а) серной кислоты с диэтиламином; б) соляной кислоты с метилэтиламином; в) соляной кислоты с *n*-толуидином; г) йодистого водорода с диметиланилином; д) серной кислоты с *o*-толуидином.
73. Напишите и объясните реакции с азотистой кислотой: а) бутиламина; б) диметилизопропиламина; в) диэтилпропиламина; г) *n*-этиланилина; д) 2,4-диэтиланилина; е) *n*-толиламина; ж) *N*-этиланилина; з) *N,N*-диметиланилина; и) бензиламина; к)  $\beta$ -фенилэтиламина; л) 2-амино-3-метилбутаном. Назовите образующиеся соединения. В чем особенность действия азотистой кислоты на третичные ароматические амины по сравнению с аминами жирного ряда?
74. Сравните поведение трех аминов: анилина, *N*-метиланилина, *N,N*-диметиланилина – по отношению к следующим реагентам: а) разб. HCl; б)  $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$  (0 °C, водн.); в) йодистому метилу; г) бензолсульфохлориду + KOH (водн.); д) уксусному ангидриду; е) бензоилхлориду; ж) бромной воде.
75. Тот же вопрос, что и в п. 74, но для случая с этиламином, диэтиламином и триэтиламином.

### Лабораторная работа 6

#### Опыт № 27. Получение и свойства алифатических аминов

**Реактивы:** ацетамид, натрий (металлический), 0,2 *n* раствор (в капельницах): аммиака, первичного, вторичного и третичного аминов, универсальная индикаторная бумажка со шкалой рН, хлорид метиламмония, 3 %-й раствор хлорида железа (3-х вал.), 5 %-й раствор сульфата меди, 10 %-й раствор нитрита натрия, ледяная уксусная кислота.

**Оборудование:** пробирки, изогнутые газоотводные трубки.

1. *Получение этиламина из ацетамида.* В пробирке растворяют ~0,5 г ацетамида в 5 мл этилового спирта. Затем вносят в раствор 2 кусочка металлического натрия размером с горошину и быстро закрывают пробирку пробкой с изогнутой газоотводной трубкой, конец которой опускают в пробирку-приемник, содержащую 2 мл этилового спирта. Пробирку с реакционной смесью периодически встряхивают. Реакцию ведут до полного исчезновения металлического натрия. Отмечают запах раствора в пробирке-приемнике.

2. *Сравнение основных свойств первичных, вторичных, третичных аминов и аммиака.* На полоску индикаторной бумаги наносят по капле растворов аммиака и первичного, вторичного, третичного аминов. Сравнивают окраску пятен со шкалой рН, определяют значение рН исследуемых аминов и аммиака.

3. *Цветные реакции аминов.* В две пробирки наливают по ~1 мл : в одну – 3 %-й раствор хлорида железа, в другую – 5 %-й раствор сульфата меди. В каждую пробирку добавляют раствор этиламина (метиламина) в количестве 0,3...0,5 мл. Отмечают изменение окраски растворов и выпадение осадков.

4. *Реакции первичных аминов с азотистой кислотой.* В пробирке растворяют в 1 мл воды 0,2 г хлорида метиламмония, затем приливают ~1 мл 10 %-го раствора нитрита натрия. Добавляют к реакционной смеси несколько капель ледяной уксусной кислоты. Опыт ведут при температуре ~0 °С. В рабочем журнале отмечают происходящие изменения.

## УГЛЕВОДЫ

76. Пользуясь формулой  $N = 2^n$ , где  $N$  – число изомеров,  $n$  – число асимметрических атомов углерода в молекуле моносахарида, определите, сколько изомерных альдопентоз существует в открытой цепной и циклических формах.
77. Напишите проекционные формулы (по Э.Фишеру) следующих моносахаридов: *D*- и *L*-рибозы; *D*- и *L*-фруктозы; *D*- и *L*-галактозы; *D*- и *L*-арабинозы.
78. Напишите проекционные и перспективные формулы аномеров: а)  $\alpha$ - и  $\beta$ -*D*-глюкопиранозы; б)  $\alpha$ - и  $\beta$ -*D*-рибофуранозы; в)  $\alpha$ - и  $\beta$ -*D*-фруктофуранозы; г)  $\alpha$ - и  $\beta$ -*L*-арабофуранозы; д)  $\alpha$ - и  $\beta$ -*L*-фруктопиранозы; е) метил- $\alpha$ -*D*-глюкопиранозид; ж) этил- $\beta$ -*D*-глюкопиранозид; з) пентаацетил- $\alpha$ -*D*-глюкопиранозид; и) метил- $\beta$ -*D*-фруктофуранозид; к) пропил- $\alpha$ -*D*-глюкофуранозид.

79. Напишите уравнения реакций *D*-глюкозы с а) уксусным ангидридом; б) гидроксиламином; в) с метанолом (в присутствии сухого хлористого водорода); г) с йодистым этилом (в присутствии окиси серебра).
80. Напишите структурные формулы и, где возможно, назовите основные продукты реакции *D*- галактозы со следующими реагентами: а) гидроксиламином; б) фенилгидразином; в) бромной водой; г)  $\text{HNO}_3$ ; д)  $\text{HJO}_4$ ; е) уксусным ангидридом; ж)  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCl}$ ; з)  $\text{H}_2$ ,  $\text{Ni}$ ; и)  $\text{CN}^-$ ,  $\text{H}^+$ , затем гидролиз, затем  $\text{Na}$ ,  $\text{CO}_2$ ; к)  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}$ , затем окисление в монокарбоновую кислоту; л)  $\text{Br}_2$  (водн.), затем  $\text{CaCO}_3$ , затем  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ .
81. Напишите структурные формулы дисахаридов, исходя из того, что при их гидролизе образуются: а) две молекулы  $\alpha$ -*D*- глюкозы; б) одна молекула  $\alpha$ -*D*- глюкозы и одна молекула  $\beta$ - *D*- галактозы; в) одна молекула  $\alpha$ -*D*- глюкозы и одна молекула  $\beta$ - *D*- фруктозы.
82. Напишите уравнение реакции гидролиза сахарозы, используя перспективную формулу. В чем заключается явление инверсии? Что представляет собой инвертированный сахар?
83. Лактоза при гидролизе образует глюкозу и галактозу. При осторожном окислении лактозы образуется лактобионовая кислота, из которой при гидролизе возникает глюконовая кислота и галактоза. Напишите уравнения указанных реакций.
84. Какие вещества называют полисахаридами? Как их классифицируют?
85. Укажите на особенности строения крахмала.
86. Используя перспективные формулы, напишите схемы строения амилозы и целлюлозы. Объясните различия в их строении.
87. Чем отличаются гемицеллюлозы от целлюлозы? Какие продукты образуются при гидролизе гемицеллюлозы?
88. В состав гемицеллюлоз, присутствующих в древесине лиственницы, входит полисахарид галактан, построенный из остатков  $\beta$ - *D*-галактопиранозы, соединенных 1,3- и 1,6- гликозид-гликозидными связями. Напишите перспективную формулу галактана.
89. Сложные эфиры целлюлозы применяются при изготовлении пластмасс и лаков. Напишите уравнения получения пропионата целлюлозы, бутирата целлюлозы.
90. Напишите уравнения реакций получения нитратов и ацетатов целлюлозы. Где применяются эти соединения?
91. Что называют гидратцеллюлозой? Как её получают?
92. Напишите уравнение реакции гидролиза целлюлозы.

### Лабораторная работа 7

#### Опыт № 28. Реакции на гидроксильные группы

**Реактивы:** 1 %-й раствор глюкозы, 10 %-й раствор гидроксида натрия, 5 %-й раствор сульфата меди, лактоза (безводная), ацетатанатрия (безводный).

**Оборудование:** пробирки.

1. *Реакция моносахаридов со щелочным раствором гидроксида меди (2-х вал.).* В пробирке смешивают ~2 мл 1 %-го раствора глюкозы и ~1 мл 10 %-го раствора гидроксида натрия, затем по каплям добавляют 5 %-й раствор сульфата меди. При встряхивании растворяют образовавшийся голубой осадок гидроксида меди и отмечают в журнале происходящие изменения.

2. *Получение октаацетиллактозы.* Смешивают в сухой пробирке ~1 г безводной лактозы с 1 г безводного ацетата натрия, добавляют ~5 мл уксусного ангидрида. Нагревают смесь в течение ~5 минут при непрерывном встряхивании. Охлаждают пробирку на воздухе и выливают реакционную смесь в стакан с водой и льдом при тщательном перемешивании.

### Опыт № 29. Гидролиз сахаридов

**Реактивы:** 1 %-й раствор сахарозы, 10 %-й раствор серной кислоты, реактив Фелинга, реактив Селиванова, гидрокарбонат натрия (сухой), 1 %-й крахмальный клейстер, разбавленный раствор йода в йодиде калия, 10 %-й раствор гидроксида натрия.

**Оборудование:** пробирки, водяная баня, термометр, конические колбы (50 мл), штатив, пипетки.

1. *Гидролиз сахарозы.* В пробирку наливают ~3 мл 1 %-го раствора сахарозы и прибавляют ~1 мл раствора серной кислоты. Полученный раствор кипятят в течение 5 минут, затем охлаждают и делят на две части. Половину раствора нейтрализуют сухим гидрокарбонатом натрия, соблюдая осторожность при добавлении. После нейтрализации приливают равный объем реактива Фелинга и нагревают верхнюю часть жидкости до начинающегося кипения. Отмечают результаты наблюдений по изменению окраски реакционной смеси. В другой пробирке нагревают смесь ~1,5 мл 1 %-го раствора сахарозы с равным объемом реактива Фелинга.

Вторую половину гидролизата сахарозы используют для обнаружения фруктозы реакцией Селиванова. В две пробирки наливают по ~2 мл реактива Селиванова. Затем в одну пробирку прибавляют 2 капли гидролизата, а в другую — 2 капли раствора негидролизованной сахарозы. Обе пробирки одновременно помещают в водяную баню с температурой воды 80 °С и выдерживают при этой температуре в течение 8 минут. Сравнивают окраску растворов в двух пробирках. Объясните результаты наблюдений.

2. *Кислотный гидролиз крахмала.* В коническую колбу емкостью 50 мл наливают 20...25 мл 1 %-го крахмального клейстера и 3...5 мл 10 %-го раствора серной кислоты. В семи пробирках наливают по 1 мл разбавленного раствора (светло-желтого цвета) йода в йодиде калия, пробирки ста-

вят в штатив. В первую пробирку вносят ~2 капли подготовленного для опыта раствор крахмала. Отмечают образовавшуюся окраску. Затем колбу нагревают слабым пламенем горелки на асбестовой сетке. Через 30 секунд после начала кипения отбирают пипеткой вторую пробу раствора, которую вносят во вторую пробирку с раствором йода, после встряхивания отмечают цвет раствора. В дальнейшем отбирают пробы раствора через каждые 30 секунд и вносят их в последующие пробирки с раствором йода. Отмечают постепенное изменение окраски растворов после добавления раствора йода от синей до желтого цвета йода. После того, как реакционная смесь перестает давать окраску с йодом, смесь кипятят ещё 3 минуты, после чего её охлаждают и нейтрализуют 10 %-м раствором гидроксида натрия, добавляя его по каплям до щелочной реакции среды. Часть щелочного раствора переливают в пробирку, смешивают с равным объемом реактива Фелинга и нагревают верхнюю часть жидкости до начинающегося кипения. Выпадает ли красный осадок оксида меди?

### Опыт № 30. Свойства целлюлозы

**Реактивы:** реактив Швейцера, концентрированная серная кислота, вата гигроскопическая, фильтровальная бумага, карбонат натрия (сухой), реактив Фелинга, уксусный ангидрид, ледяная уксусная кислота.

**Оборудование:** химические стаканы (25, 100 мл), конические колбы (50 мл), воздушные холодильники к коническим коническим колбам, водяная баня, воронки Бюхнера.

1. *Растворение целлюлозы в медно-аммиачном растворе (реактив Швейцера).* В пробирку наливают ~5 мл медно-аммиачного раствора, опускают в него очень маленький кусочек гигроскопической ваты (целлюлозы) и смачивают их концентрированной серной кислотой. Тщательно перемешивают содержимое колбы стеклянной палочкой до полного разрушения бумаги и образования бесцветного вязкого раствора. После этого к нему добавляют небольшими порциями при перемешивании ~15 мл воды, проявляя осторожность. Колбу соединяют с обратным воздушным холодильником и кипятят реакционную смесь в течение 25...30 минут, перемешивая её периодически. После окончания гидролиза отливают ~2 мл жидкости, нейтрализуют её сухим карбонатом натрия, добавляя его небольшими порциями. Присутствие восстанавливающих сахаров обнаруживают реактивом Фелинга.

2. *Получение и свойства триацетата целлюлозы* (опыт проводят в вытяжном шкафу). В стакан емкостью 25 мл или в фарфоровую чашку помещают небольшой кусочек гигроскопической ваты (~0,3 г), заливают его водой и выдерживают в ней 3...5 минут. Затем вату вынимают из воды, отжимают в фильтровальной бумаге, расщипывают и погружают небольшими порциями при перемешивании стеклянной палочкой в коническую

колбу ( 50 мл), в которую предварительно наливают смесь 5 мл уксусного ангидрида, 5 мл ледяной уксусной кислоты и 1...2 капли концентрированной серной кислоты. При внесении в колбу влажной ваты происходит разогревание реакционной смеси, поэтому колбу охлаждают в бане с холодной водой. Когда саморазогревание смеси прекратится (через 5...10 минут), колбу помещают в нагретую водяную баню и тщательно перемешивают реакционную смесь стеклянной палочкой до полного растворения целлюлозы. Полученный раствор выливают тонкой струей при перемешивании в стакан с 250 мл холодной воды. Выпадает ацетат целлюлозы в виде хлопьев. Их отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой, расщипывают и сушат в фарфоровой чашке на кипящей водяной бане. Сухой триацетат целлюлозы представляет собой аморфный порошок, который можно растворять при нагревании в хлороформе.

#### Задания

1. Напишите уравнения реакций:

- глюкозы с гидроксидом меди (2-х вал.);
- ацилирования лактозы уксусным ангидридом;
- образования аммиачного раствора гидроксида серебра;
- окисления *D*- глюкозы до *D*-глюконовой кислоты аммиачным раствором гидроксида серебра;
- для тех дисахаридов, которые дают положительную реакцию с реактивом Фелинга;
- гидролиза сахарозы и целлюлозы;
- гидролиза крахмала и объясните, почему в процессе гидролиза изменяется окраска гидролизата с йодом?
- получения триацетата целлюлозы.

## СВЕДЕНИЯ ПО ЛАБОРАТОРНОЙ ПРАКТИКЕ

**Баритовая вода**, насыщенный раствор. Кристаллический гидроксид бария  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  в количестве 70 г растворяют при кипячении в 200 мл свежеприготовленной дистиллированной воды. Затем разбавляют водой до 1 л и дают отстояться. Через несколько часов прозрачный раствор осторожно сливают.

**Бромная вода**, насыщенный раствор. Бромную воду готовят так, чтобы на дне склянки оставалось немного жидкого брома. В колбу емкостью 1 л наливают 6 мл брома (соблюдая осторожность и под тягой) и при энергичном перемешивании добавляют воду до 500 мл. Полученную бромную воду осторожно переливают в склянку с притертой пробкой. Раствор хранят в вытяжном шкафу.

**Известь натронная**. Негашеную известь (оксид кальция) в виде порошка смешивают с насыщенным раствором гидроксида натрия в соотношении 2:1, выпаривают и прокаливают.

**Йодкрахмальная бумага**. Сухой крахмал в количестве 1 г взбалтывают с 5 мл воды и после отстаивания смеси в течение 2 минут воду сливают. Операцию повторяют ещё 2 раза. Затем крахмал взмучивают в небольшом количестве воды и вливают при энергичном перемешивании стеклянной палочкой в 50 мл кипящей воды. Полученный крахмальный клейстер разбавляют до 200 мл кипящей воды. К охлажденному раствору прибавляют 1 йодида калия (при перемешивании). Йодид калия должен быть совершенно бесцветным, его раствор не должен желтеть при разбавленной серной кислоты. Ленты фильтровальной бумаги шириной 8...10 см пропитывают приготовленным клейстером и высушивают в темном месте. Затем их режут на полоски длиной 5 см и шириной 1 см. Хранят йодкрахмальную бумагу в плотно закрывающейся банке.

**Медно-аммиачный реактив (реактив Швейцера)**. Кристаллический сульфат меди в количестве 10 г растворяют в 200 мл воды и приливают 100 мл 2 н раствора гидроксида натрия. Осадок гидроксида меди (2-х вал.) промывают водой (декантацией) до удаления ионов  $SO_4^{2-}$ , после чего от-

сасывают на воронке Бюхнера. Полученный осадок гидроксида меди растворяют в 25 %-м растворе аммиака. Аммиак приливают постепенно при постоянном перемешивании содержимого колбы; на дне колбы должно остаться немного осадка  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Раствору дают отстояться, затем сливают его декантацией или отфильтровывают через стеклянный фильтр. Хранят реактив Швейцера в плотно закрытой склянке.

**Натрия ацетат (безводный).** Кристаллическую соль  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  осторожно, не допуская обугливания, нагревают в фарфоровой чашке на асбестовой сетке. Сначала соль легко плавится, затем по мере удаления кристаллизационной воды затвердевает, вспучиваясь. Горячую соль переносят в фарфоровую ступку и растирают в порошок, затем снова нагревают до начинающегося плавления уже безводной соли. В этот момент нагревание прекращают, соль охлаждают при помешивании палочкой и помещают в банку с притертой пробкой.

**Реактив Селиванова на кетогексозы.** Концентрированную соляную кислоту в количестве 50 мл смешивают с 50 мл воды. В 100 мл полученного раствора соляной кислоты (1:1) растворяют 0,5 г резорцина.

**Реактив Фелинга.** Готовят два раствора: кристаллический сульфат меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в количестве 34,6 г растворяют в 500 мл раствора; затем 173 г сегнетовой соли (смесь натриевой и калиевой соли винной кислоты) и 70 г гидроксида натрия растворяют в 500 мл раствора. Перед употреблением смешивают равные объемы этих двух растворов.

**Реактив Толленса.** К 20 мл 5 %-го раствора нитрата серебра прибавляют 10 мл 10 %-го раствора гидроксида натрия. К выпавшему осадку гидроксида серебра добавляют 5 мл разбавленного раствора аммиака (10 мл концентрированного раствора аммиака разбавляют 100 мл дистиллированной воды). Колбу закрывают пробкой и встряхивают. Повторяют операцию до полного растворения осадка, избегая избытка аммиака. Затем добавляют воду до объема 100 мл.

## Содержание

Введение .....	3
НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ .....	5
КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАГЕНТОВ И РЕАКЦИЙ .....	11
УГЛЕВОДОРОДЫ .....	16
Алканы .....	16
Алкены .....	17
Алкины и алкадиены .....	18
Алициклические углеводороды .....	19
Ароматические углеводороды .....	20
Лабораторная работа 1 .....	21
ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ .....	26
Лабораторная работа 2 .....	27
СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ .....	28
Лабораторная работа 3 .....	30
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ .....	34
Лабораторная работа 4 .....	35
КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ .....	37
Лабораторная работа 5 .....	39
АЛИФАТИЧЕСКИЕ И АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ .....	43
Лабораторная работа 6 .....	43
УГЛЕВОДЫ .....	44
Лабораторная работа 7 .....	45
Приложение .....	49
СВЕДЕНИЯ ПО ЛАБОРАТОРНОЙ ПРАКТИКЕ .....	49

*Учебное издание*

**Винославский Вячеслав Арсеньевич  
Азаров Василий Ильич**

## **ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

*Редактор Е. Г. Петрова  
Компьютерный набор и верстка В. А. Винославского*

По тематическому плану внутривузовских изданий учебной литературы на 2006 г., доп.

Подписано в печать 22.05.2006. Формат 60×90 1/16. Бумага 80 г/м<sup>2</sup>  
Гарнитура «Таймс». Ризография. Усл. печ. л. 3,25.  
Тираж 300 экз. Заказ № 462.

Издательство Московского государственного университета леса. 141005,  
Мытищи-5, Московская обл., 1-я Институтская, 1, МГУЛ.  
E-mail: izdat@mgul.ac.ru