

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования «Витебский государственный
университет имени П.М. Машерова»
Кафедра химии и естественнонаучного образования

О.М. Балаева-Тихомирова
Е.А. Шатова

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ:
ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ
В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.
УГЛЕВОДОРОДЫ**

*Методические рекомендации
к выполнению лабораторных работ*

*Витебск
ВГУ имени П.М. Машерова
2024*

УДК 547.2(076.5)
ББК 24.232.1я73
Б20

Печатается по решению научно-методического совета учреждения образования «Витебский государственный университет имени П.М. Машерова». Протокол № 6 от 25.06.2024.

Авторы: заведующий кафедрой химии и естественнонаучного образования ВГУ имени П.М. Машерова, кандидат биологических наук, доцент **О.М. Балаева-Тихомирова**; старший преподаватель кафедры химии и естественнонаучного образования ВГУ имени П.М. Машерова, магистр биохимических наук **Е.А. Шатова**

Р е ц е н з е н т :
проректор по научной работе ВГУ имени П.М. Машерова,
доктор педагогических наук, профессор *Е.Я. Аршанский*

Балаева-Тихомирова, О.М.
Б20 Органическая химия: Общие представления в органической химии. Углеводороды : методические рекомендации к выполнению лабораторных работ / О.М. Балаева-Тихомирова, Е.А. Шатова. – Витебск : ВГУ имени П.М. Машерова, 2024. – 45 с.

Методические рекомендации по органической химии предназначены для студентов специальности «природоведческое образование (по направлению биология и химия)». Изучение учебной дисциплины должно сформировать у студентов основы химических знаний о строении и превращениях органических соединений на основе структурной теории, принципов функциональности и реакционной способности. В издании представлены пояснительная записка, теоретический, практический разделы, включающие расчетные задачи, а также справочная информация в виде QR-кодов.

УДК 547.2(076.5)
ББК 24.232.1я73

© Балаева-Тихомирова О.М., Шатова Е.А., 2024
© ВГУ имени П.М. Машерова, 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА	4
ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	5
МОДУЛЬ 1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	7
ТЕМА 1. Введение. Основные представления в органической химии	7
ТЕМА 2. Теория строения органических соединений	11
ТЕМА 3. Основы стереохимии и моделирования органических молекул	14
ТЕМА 4. Взаимное влияние атомов и реакционная способность органических соединений	16
ТЕМА 5. Классификация реакций и реагентов в органической химии. Механизмы органических реакций	18
ТЕМА 6. Обобщение и систематизация знаний по модулю	21
МОДУЛЬ 2. УГЛЕВОДОРОДЫ	21
ТЕМА 1. Алканы	21
ТЕМА 2. Алициклические углеводороды (циклоалканы)	25
ТЕМА 3. Алкены	26
ТЕМА 4. Алкадиены	29
ТЕМА 5. Алкины	31
ТЕМА 6. Ароматические углеводороды (арены)	33
ТЕМА 7. Гомологи бензола	36
ТЕМА 8. Арены. Ориентация электрофильного замещения в ароматическом ядре	38
ТЕМА 9. Ароматические галогено-, нитро- и сульфопроизводные	40
ТЕМА 10. Полициклические ароматические соединения	43
ТЕМА 11. Обобщение и систематизация знаний по модулю	44

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Методические рекомендации по органической химии предназначены для студентов факультета химико-биологических и географических наук дневной формы получения образования и составлены на основе образовательного стандарта ОСВО 6-05-0113-03-2023 по специальности «природоведческое образование (с указанием предметных областей)» и учебной программой по учебной дисциплине «Введение в органическую химию» для специальности 6-05-0113-03 Природоведческое образование (Биология и химия).

В соответствии с положением о модульно-рейтинговой системе обучения и оценки успеваемости студентов материал дисциплины разделен на 2 модуля: **Модуль 1. Общие представления в органической химии.** **Модуль 2. Углеводороды.**

В состав каждого модуля входят темы в соответствии с планом лекций и лабораторных занятий. Задания построены в строгой последовательности: сначала краткий теоретический материал и теоретические задания, затем практическая часть с лабораторными опытами. Закреплению учебного материала способствуют приводимые после каждой темы тестовые задания и расчетные задачи. В конце каждой темы к каждому занятию предлагаются вопросы для самоподготовки. Такая последовательность учебной деятельности должна помочь студентам более тесно связать теоретические знания с решением практических задач, закрепить пройденный материал, активизировать самостоятельную работу.

При самоподготовке к занятию студенту необходимо изучить теоретический материал темы по рекомендуемой литературе и конспекту лекции и выполнить самостоятельно теоретические задания, тестовые задания и решить расчетные задачи. Экспериментальная часть выполняется на лабораторном занятии: студент должен отметить в тетради свои наблюдения по опытам, записать уравнения реакций и сделать выводы. Изучение каждого модуля завершается обобщением и контролем усвоения знаний.

В рабочей тетради содержится справочная информация, которая представлена в виде QR-кодов. Справочная информация может иметь вид картинки, ответов к тестовым заданиям или видеофайла. Для того чтобы просмотреть информацию, содержащуюся в QR-коде, необходимо в мобильном телефоне установить приложение для сканирования QR-кода (например, QR CodeReader или *Сканер QR & Штрих-кодов*). Затем открыть приложение для сканирования, навести объектив камеры на QR-код и получить ссылку на информацию. Далее необходимо перейти по этой ссылке.

Данное издание может оказать помощь преподавателям в организации управляемой самостоятельной работы студентов по дисциплине «Введение в органическую химию», обеспечить активную роль студентов в самостоятельном получении знаний и формировании профессиональных компетенций будущего специалиста.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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

Токсичность. Органические вещества могут оказывать токсическое действие при попадании в организм через органы пищеварения, повреждённую или не повреждённую кожу и при вдыхании их паров. Избежать отравления через органы пищеварения достаточно легко, для этого надо мыть руки после работы и не принимать пищу в лаборатории. Выполнять лабораторную работу следует в защитном халате. Необходимо следить за тем, чтобы вещества не попадали на кожу рук и лица, и особенно в глаза. Особо опасными в этом плане являются: бром и его растворы, фенол, нитросоединения, щелочи и концентрированные растворы кислот. Берегите глаза от щелочей! Для защиты кожи рук использовать личные резиновые перчатки. Особо опасным является отравление через органы дыхания. Это связано с большой летучестью органических соединений. Работать с органическими летучими веществами 1-4 класса опасности необходимо только при включенной тяге и ни в коем случае не выливать их в раковину, а только в специальные банки для слива отработанных реактивов. Опасность многих соединений увеличивается в связи с тем, что они обладают кумулятивным действием, т.е. способны накапливаться в организме. Работайте аккуратно! Не разливайте вещества!

Пожароопасность. Многие органические вещества являются легковоспламеняющимися (бензин, гексан, ацетон, бензол). Нагревать и перегонять такие вещества можно только на водяных банях.

Работа с легковоспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ).

Работы проводит только под тягой. Категорически запрещается работать с растворителями, в которых обнаружены пероксиды. Нагревают ЛВЖ только на песчаных, водяных банях в колбах с обратными холодильниками, но не в открытой посуде.

Правила безопасности при возникновении пожара.

В этом случае следует выключить вентиляцию, нагревательные приборы, удалить все горючие вещества. При загорании электрических проводов следует выключить ток и тушить провода песком или углекислотным огнетушителем. Применение воды и пенных огнетушителей – недопустимо!

Для тушения ЛВЖ используют противопожарные одеяла, песок, пенные и углекислотные огнетушители. При загорании одежды на человеке нужно немедленно закурить его в огнестойкую накидку.

Взрывоопасность. Взрывоопасными являются ацетилениды серебра и меди, гремучее серебро, которое может образовываться при длительном хранении аммиачного раствора оксида серебра, смеси ацетилена, метана, водорода с кислородом или воздухом. В этих случаях работайте в очках или защитной маске из толстого органического стекла. Для предупреждения бурного вскипания и выбрасывания жидкости, которая нагревается до кипения, необходимо помещать в сосуд кусочки пористого фарфора - «кипяtilьники» – следует вносить только в холодную жидкость. Ни в коем случае нельзя бросать их в жидкость, нагретую до кипения. Категорически запрещается пробовать любые химические вещества на вкус!

При несчастных случаях следует поставить в известность преподавателя, использовать аптечку первой помощи в лаборатории или обратиться к врачу. Оказание первой медицинской помощи:

- При термических ожогах обожженное место промыть спиртом, смочить 5% раствором танина в 40% спирте, наложить противоожоговую мазь.
- При ожогах концентрированными кислотами промыть обожженное место сильной струей воды, а затем 1%-м раствором гидрокарбоната натрия.
- При ожогах концентрированными щелочами пораженное место промыть большим количеством воды, а затем 1%-м раствором уксусной кислоты.
- При ожогах бромом его следует смыть спиртом и смазать пораженное место мазью от ожогов.
- При ожогах жидким фенолом побелевший участок кожи растереть глицерином, пока не восстановится нормальный цвет кожи.

Однако существуют общие правила техники безопасности, выполнение которых обязательно для каждого работающего в лаборатории, изложенными в юмористической форме, но достаточно серьёзными по содержанию.

1. Если у вас нет халата, в лабораторию не входите.
2. Прежде чем что-либо сделать, подумайте.
3. Если не можете думать, не работайте.
4. Если не знаете, как это делается – спросите у преподавателя.
5. Если вы взяли в руки посуду, обращайтесь с ней как с птичкой. Держите её так крепко, чтобы она не выскользнула, и так нежно, чтобы её не раздавить.
6. Если разбили – уберите и скажите преподавателю.
7. Если открыли что-либо – закройте.
8. Если включили – выключите.
9. Если разобрали – соберите.
10. Если не можете собрать - спросите у преподавателя.
11. Если не знаете, как это действует, ради бога не трогайте!
12. Если это вас не касается - не вмешивайтесь.
13. Если вы не разбирали – не вздумайте собирать.
14. Если у вас в руках жидкое – не разлейте, порошкообразное – не рассыпьте, газообразное – не выпустите наружу.
15. Если вы что-либо одолжили – верните.
16. Если пользуетесь чем-либо – держите в чистоте и порядке.
17. Если посуда грязная – опыт не проводите, возьмите чистую посуду.
18. Если сдвинули что-либо – верните на место.
19. С летучими, токсичными веществами – работайте только под тягой.
20. Если работаете с агрессивными веществами и взрывоопасными, наденьте очки.
21. Берегите глаза от щелочей, джинсы от кислот, шерсть от щелочей.
22. Постарайтесь не взорваться. Если взрыв произошёл, отпрыгните как можно дальше, проверьте, живы ли вы, если живы, ликвидируйте следствие взрыва.
23. Не выливайте продукты реакции в раковину, выливайте только в банку для слива отходов.
24. Помните, если вы вылили что-либо в раковину, то рано или поздно оно окажется у вас в лёгких.
25. Если не усвоили этих правил, не входите в лабораторию.

МОДУЛЬ 1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТЕМА 1. Введение. Основные представления в органической химии



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Органическая химия – это самостоятельный раздел химической науки, объектом исследования которого являются углеводороды и их производные. Классическая органическая химия изучает соединения атомов *элементов-органогенов*: водорода, кислорода, азота, серы, фосфора, галогенов. Итак, органическая химия изучает строение и свойства органических соединений и методы их получения.

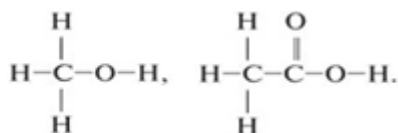
Для обнаружения и определения химических элементов, входящих в состав молекул органических соединений используется *элементный анализ*. Качественный элементный анализ является одним из способов идентификации органических веществ. Задачей его служит определение элементов, образующих данное соединение. Так как элементы в органической молекуле связаны ковалентными связями, необходимо разрушить молекулу и преобразовать элементы в ионизирующиеся в воде неорганические соединения, либо в простые вещества, которые легко обнаружить известными химическими реакциями.

Углерод в органических соединениях обладает рядом особенностей: всегда четырехвалентен, способен образовывать цепи, циклы, кратные (двойные, тройные) связи. В возбужденном состоянии на внешней электронной оболочке образуются четыре неспаренных электрона (один s - и три p -), которые могут образовывать четыре связи с другими атомами, причем известно, что все связи равноценны. Такое противоречие объясняется *гибридизацией* (смещением) атомных орбиталей. Для атома углерода возможны три валентных состояния с различным типом гибридизации: sp^3 -, sp^2 -, sp -гибридизации.



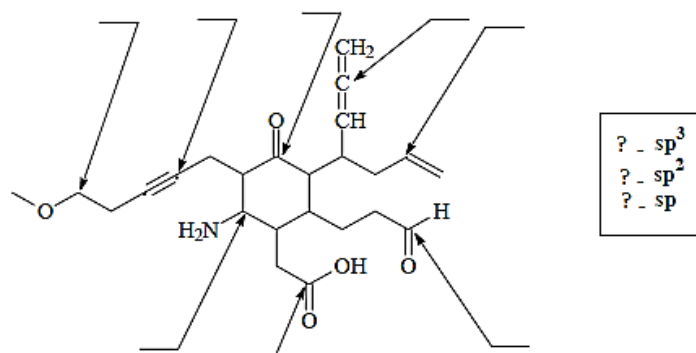
Теоретические задания

1. Дайте определение понятиям: органические соединения, ковалентная связь, валентность, гибридизация
2. Изобразите атом углерода в возбужденном состоянии и типы гибридизации возможные для атома углерода.
3. Схематически изобразите строение sp^3 -гибридизованного атома углерода. Укажите, какие химические связи может образовать этот атом углерода.
4. Схематически изобразите строение sp^2 -гибридизованного атома углерода. Укажите, с участием какой орбитали он может образовывать π -связь с другим sp^2 -гибридизованным атомом углерода?
5. Схематически изобразите перекрывание орбиталей с образованием σ - и π -связей между двумя атомами углерода в sp -гибридном состоянии. Объясните, как отражается различия в пространственном расположении электронной плотности σ - и π -связей на их прочность.
6. В нижеприведённых соединениях для атомов углерода обозначьте а) тип гибридизации; б) типы его химических связей; в) валентные углы.



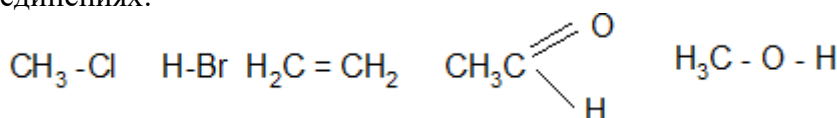
7. Сравните и объясните длины одинарной C-C, двойной C=C, тройной C≡C связей по увеличению энергии (кДж/моль) и длине (нм).

8. В нижеприведённом соединении обозначьте тип гибридизации атомов углерода, указанных стрелками.



9. Выберите самую полярную связь в молекуле этанола. Зарисуйте и обозначьте ее.

10. Укажите полярность (т.е. обозначьте частичные заряды δ^+ и δ^-) в приведенных ниже соединениях:



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



Опыты, невыполняемые в лаборатории

Оборудование и реактивы: сахароза тв. (или мальтоза тв.), оксид меди (II)-порошок, известковая вода – насыщенный раствор гидроксида кальция, металлический натрий, безводный сульфат меди (II), 2%-ный раствор ацетата свинца. 2%-ного раствора нитропрусида натрия (свежеприготовленный), сульфаниловая кислота тв. (тиомочевина), соляная кислота, сухие пробирки, вата, пробки с прямой газоотводной трубкой, пинцет, фильтровальная бумага, скальпель, спиртовка.

Опыт 1. Обнаружение углерода и водорода окислением органических веществ оксидом меди

В пробирку помещаем немного сахарозы (или мальтозы) слоем 3-5 мм и равное количество оксида меди (II), вещества перемешиваем. Берем комочек ваты и при помощи стеклянной палочки продвигаем его на середину пробирки. На вату насыпаем 2-3 мм безводного сульфата меди CuSO_4 . Закрываем отверстие пробирки пробкой с Г-образной газоотводной трубкой и опускаем ее конец в пробирку с известковой водой (рисунок 1).

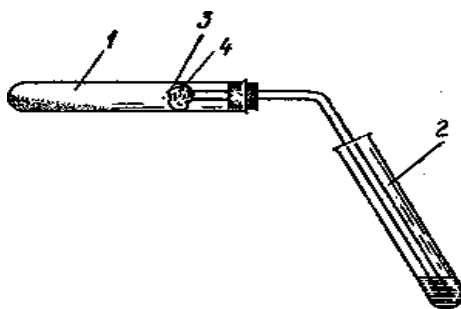


Рисунок 1 – Прибор для одновременного обнаружения углерода и водорода в органическом веществе: 1 – сухая пробирка со смесью сахарозы и оксида меди (II), 2 – пробирка с известковой водой, 3 – вата, 4 – безводный сульфат меди

Нагреваем смесь сахарозы с оксидом меди на спиртовке. Происходит окисление сахарозы (мальтозы) оксидом меди до углекислого газа и воды.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции: _____



Вывод: _____

Опыт 2. Обнаружение серы сплавлением органического вещества с металлическим натрием

В сухую пробирку поместите несколько кристаллов сульфаниловой кислоты, маленький кусочек металлического натрия и еще несколько кристаллов сульфаниловой кислоты. Осторожно нагрейте пробирку на спиртовке до расплавления вещества, сопровождающегося вспышкой.

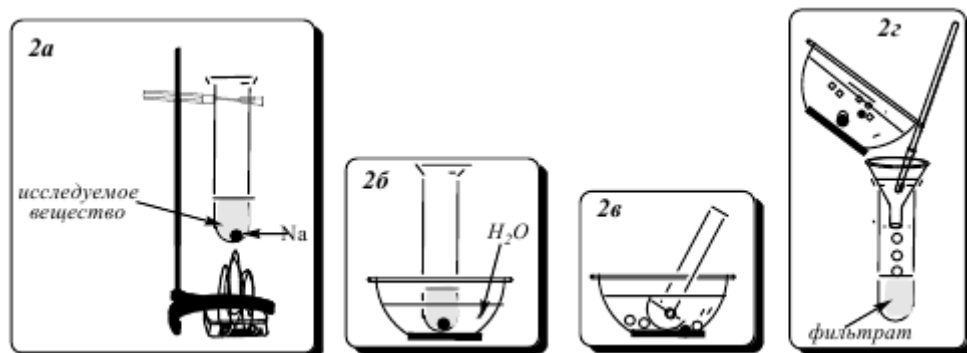
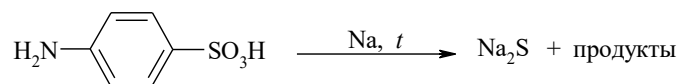


Рисунок 2 – Сплавление с металлическим натрием.

2а – нагревание исследуемого вещества с натрием; 2б – пробирка, помещённая в фарфоровую ступку; 2в – растрескивание пробирки;

2г – фильтрование содержимого ступки

Сплавление:

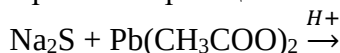


Пробирку сильно нагрейте и опустите в ступку с водой (около 10 см³) так что бы пробирка разбилась о дно ступки. **Осторожно!** Непрореагировавший натрий может вспыхнуть! Раствор аккуратно слейте в пробирку, не допуская попадания осадка и стекла (рис.2), фильтрат разделите на три части.

а) одну часть исследуемого раствора подкислите уксусной кислотой, затем добавьте 0,5 мл 2%-ного раствора ацетата свинца.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции:



б) ко второй части исследуемого раствора прибавьте несколько капель 2%-ного раствора нитропрусида натрия.

Что наблюдаете? _____

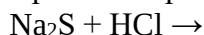
Уравнение реакции:



в) к третьей части исследуемого раствора прибавьте 10%-ного раствора соляной кислоты до кислой реакции. Обратите внимание на запах

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакций:



Вывод: _____



Расчетные задачи

1. Установите молекулярную формулу азотсодержащего органического вещества, на сжигание которого затрачено 7,2 г кислорода, если при этом получены 4,5 г H₂O и 56 дм³ газовой смеси, объём которой при пропускании через избыток щелочи сократился до 1,12 дм³.

2. Установите молекулярную формулу кислоты, если при сжигании 1 моль её образуется 6 моль CO₂ и 4 моль H₂O, а молярная масса кислоты равна 176 г/моль.

Вопросы для самоподготовки

1. Предмет органической химии. Состав органических соединений, элементы-органогены. Уникальные особенности углерода. Многообразие органических веществ.

2. Теоретические основы органической химии. Строение атома. Типы химической связи. Современные представления о природе химической связи.

3. Выделение и идентификация органических веществ

4. Электронное строение атома углерода. Типы гибридизации атомных орбиталей углерода (sp³, sp², sp). Пространственное расположение атомных орбиталей в зависимости от типа гибридизации.

5. Ковалентные σ- и π-связи, строение двойных (C=C, C=O, C=N) и тройных (C≡C и C≡N) связей и их основные характеристики (длина, энергия, полярность, поляризуемость).

ТЕМА 2. Теория строения органических соединений



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Атомы в молекулах органических веществ связаны друг с другом согласно их валентности. Углерод в органических соединениях всегда четырехвалентен, а его атомы способны соединяться друг с другом, образуя различные молекулы.

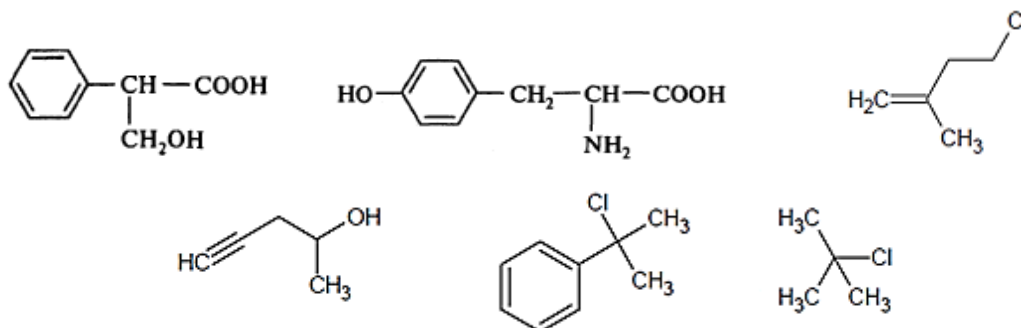
Развитие органической химии основано на сформулированной теории строения органических соединений, открытой А.М. Бутлеровым в 1861г. Она позволила объяснить многообразие органических соединений; исходя из их строения и свойств, заложила основу классификации и указала пути целенаправленного синтеза органических соединений, стала научной основой для дальнейшего развития теоретических и практических исследований в органической химии.

Чрезвычайно важным является понятие *изомерии*. Необходимо различать *структурную изомерию*, обусловленную разным порядком соединения атомов в молекуле и *пространственную изомерию*, обусловленную разным расположением атомов в пространстве.



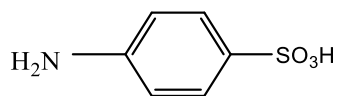
Теоретические задания

1. Дайте определение понятиям: тривиальная номенклатура, систематическая (заместительная, международная, ИЮПАК) номенклатура, радикально-функциональная номенклатура, гомологический ряд, структурные изомеры, функциональная группа.
2. Сформулируйте основные положения теории А. М. Бутлерова.
3. Укажите название первого соединения гомологического ряда, к которому принадлежит пропин, а также предшествующий и следующий за ним гомологов.
4. Приведите все структурные формулы изомеров ациклических (алифатических) соединений состава $C_4H_{10}O$ и назовите их по заместительной и радикально-функциональной номенклатуре. Определите к каким классам относятся эти соединения:
5. Приведите все структурные формулы изомеров циклических соединений состава C_6H_{12} и назовите их по заместительной номенклатуре.
6. В представленных формулах молекул выделите родоначальную структуру, функциональные группы и назовите соединения по систематической номенклатуре.

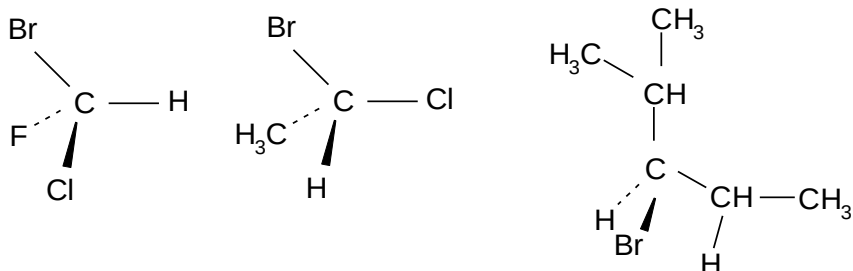


7. Приведите структурные формулы следующих соединений и определите к какому классу соединений они относятся: а) 1-бром-2-изобутил-4-метилциклогептан; б) 3-метил-2-хлорметил-пентадиен-1,4; в) 2-изопропил-5-метилциклогексанол; г) 2-амино-4-метилпентановая кислота

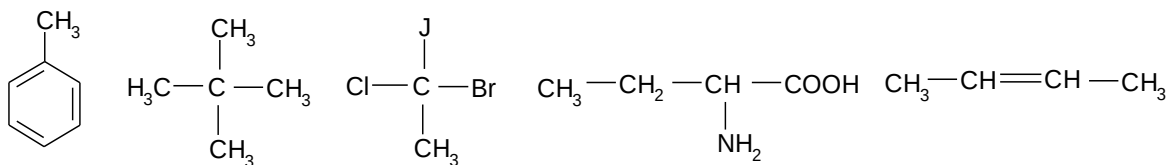
8. Приведите структурные формулы состава $C_6H_7NO_3S$ трёх ароматических соединений на примере формулы:



9. Назовите соединения по систематической номенклатуре. Укажите связи в молекулах, лежащие в плоскости, над и под плоскостью чертежа:



10. Определите звездочкой * положение асимметрического атома углерода в нижеприведенных соединениях и назовите соединения по систематической номенклатуре.



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: хлороформ, этиловый спирт, металлический натрий, сухие пробирки, вата, пробки с прямой газоотводной трубкой, пинцет, фильтровальная бумага, скальпель, концентрированная азотная кислота, 1%-ный раствор нитрата серебра, медная проволока длиной около 10 см с петлёй на конце, спиртовка.

Опыт 1. Обнаружение галогенов действием натрия на органические вещества

В большинстве органических соединений галоген прочно связан с углеродом ковалентной связью, поэтому его нельзя обнаружить реакцией с ионами серебра. Для обнаружения галогена органическое вещество восстанавливают водородом в момент выделения. Галоген при этом отщепляется в виде аниона, который открывают обычной качественной реакцией с ионом серебра.

В пробирку поместите 1-2 капли хлороформа, добавьте около 2 см³ этилового спирта и кусочек натрия величиной с половину горошины. **ОСТОРОЖНО!** При большом количестве хлороформа возможен взрыв.

Что наблюдаете? _____

Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой и подожгите выделяющийся водород.

Уравнения реакций:

$C_2H_5OH + Na \rightarrow$ _____

После прекращения реакции к смеси прибавьте около 2 см³ воды.



В присутствии щелочи нельзя отрывать ион хлора, так как добавление раствора нитрата серебра немедленно дает коричневый осадок оксида серебра, маскирующего осадок хлорида серебра $\text{AgNO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NaNO}_3$. Поэтому щелочной раствор подкислите несколькими каплями концентрированной азотной кислоты, до кислой реакции и добавьте несколько капель 1%-ного раствора нитрата серебра.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакций:



Вывод:

Опыт 2. Проба Бельштейна на галоген

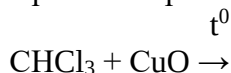
Возьмите проволоку, свёрнутую в спираль и вставленную другим концом в небольшую корковую пробку. Держа за пробку, прокаливают петлю в пламени горелки до исчезновения посторонней окраски пламени (признак загрязнения медной петли).



Затем охладите спираль, смочите её каплей хлороформа или другого галогеносодержащего органического вещества и внесите в пламя спиртовки.

Что наблюдаете?

Уравнение реакций:



Вывод:



Расчетные задачи

1. Неизвестное органическое вещество массой 0,4 г сожгли, а продукты сгорания пропустили через трубку с безводным сульфатом меди (II) и сосуд, содержащий избыток баритовой воды. Масса трубки увеличилась на 0,36 г, в сосуде образовался осадок массой 5,91 г. Установить формулу вещества.

2. При полном сжигании смеси двух ближайших гомологов алканов массой 13,00г было получено 19,94 дм³ (н.у.) углекислого газа. Укажите массовую долю (%) алкана с большей молекулярной массой.

Вопросы для самоподготовки

1. Теория химического строения А.М. Бутлерова,
2. Классификация и номенклатура. Классификация органических соединений по скелету, функциональным группам, степени насыщенности. Общие принципы построения названий органических соединений Понятие о функциональной группе.
3. Изомерия органических соединений. Химическое строение и структурная изомерия. Гомология.

ТЕМА 3. Основы стереохимии и моделирования органических молекул



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

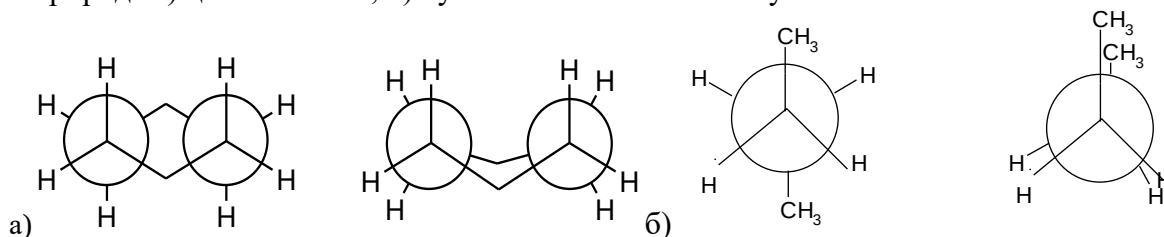
Знания о пространственном строении веществ и о том, как оно изменяется в химических реакциях, составляет важную область химической науки - *стереохимии*. Стереои́зомерия обусловлена наличием изомерных соединений одинаковой структуры, молекулы которых отличаются только лишь различным расположением атомов и групп атомов в пространстве. Различают два вида стереоизомерии: конформационную и конфигурационную.

При исследовании каких-либо явлений, процессов или систем объектов путем построения и изучения их аналогов используется метод *моделирования*. Моделирование органических молекул способствует формированию представления о пространственном строении веществ.

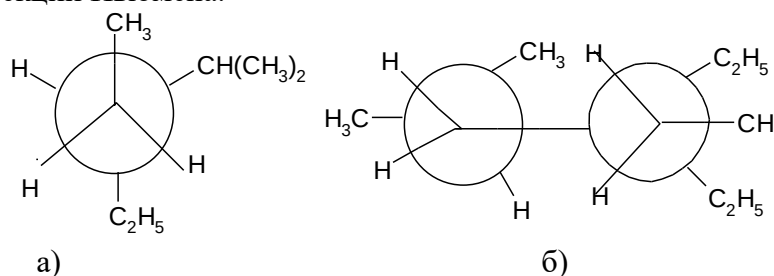


Теоретические задания

1. Запишите определение понятий: структурные изомеры, стереоизомеры, конформационные (поворотные) изомеры, геометрические изомеры, оптические изомеры.
2. Определите вид изомерии у каждой пары соединений: а) бутан и изобутан; б) 1,3-бутадиен и 2-бутин; в) *цис*- и *транс*-2-бутены; г) право- и левовращающий 2-бромбутаны.
3. Зарисуйте пространственные формулы следующих соединений:
а) (R)-2-хлорбутан;
б) (S)-2-хлор-2-бромбутан; в) (S)-1-бром-1-хлорпропан; г) (R)-2,3-диметилпентан.
4. Определите число и природу стереоизомеров следующего соединения: $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CHCl-CHCl-COOH}$. Изобразите какие-либо два из них в виде проекции Ньюмена и два в виде проекции Фишера, уточнив их строение.
5. Выберите более устойчивую конформацию, широко распространенного в природе а) циклогексана, б) бутана. Объясните почему.



6. Укажите стереоизомеры для приведённых ниже соединений:
а) $\text{CH}_3\text{CHClCHClCH}_3$ б) CH_3CHBrF в) $\text{CH}_3\text{CHONCHClCHClCH}_3$.
7. Изобразите наиболее энергетически выгодную конформацию 1-хлорпропана.
8. Назовите по заместительной номенклатуре углеводороды, изображённые в виде проекции Ньюмена.





ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оборудование: набор для построения шаростержневых моделей молекул органических соединений.

Моделирование органических молекул.

1. Используя весь «строительный материал», постройте модель молекулы органического вещества. Постарайтесь сделать как можно больше разных молекул из одного и того же «строительного материала».

2. Постройте и нарисуйте модель молекулы, содержащую 8 атомов углерода, один из которых третичный, один-четвертичный.

3. Постройте и нарисуйте модель молекулы, содержащую 8 одинарных связей между атомами углерода, 2 связи углерод-бром и 18 связей углерод-водород.

4. Постройте модели молекул веществ, пользуясь основными положениями теории химического строения для следующих органических молекул: изобутана, пропена, ацетилен. Нарисуйте структурные формулы, укажите: тип связи, угол связи, тип гибридизации, пространственную форму молекулы.

5. Составьте модель *цис*-изомера молекулы бутена-2. Постройте модель *транс*-изомера молекулы бутена-2. Обратите внимание на отсутствие вращения групп атомов вокруг двойной связи.



Расчетные задачи

1. Этиленовый углеводород массой 7,0 г присоединяет 2,24 дм³ (н.у.) бромоводорода. Определите молярную массу и строение этого углеводорода, если известно, что он является *цис*-изомером.

2. Определите строение углеводорода с открытой цепью углеродных атомов, если известно, что при полном сжигании 0,1 моль его образуется 5,4 см³ воды, и выделяется 8,96 дм³ (н.у.) оксида углерода (IV). При взаимодействии этого углеводорода с эквимольным количеством хлора образуется преимущественно дихлоралкен симметричного строения, у которого атомы хлора находятся на концах цепи.

Вопросы для самоподготовки

1. Пространственное строение и стереоизомерия. Конфигурация и конфигурационные изомеры. Элементы симметрии молекул. Ось и плоскость симметрии. Хиральные молекулы и их оптическая активность. Энантиомерия (оптическая изомерия). Рацематы. Проекционные формулы Фишера. Абсолютная и относительная конфигурация энантиомеров. R,S- и D,L-номенклатуры.

2. Диастереомерия. σ -, π -Диастереомеры. *цис-транс*-Изомерия. Хиральность и ахиральность, их связь с симметрией молекулы. Z,E-номенклатура. Связь числа стереоизомеров с числом центров асимметрии в молекуле. Влияние пространственного строения органических соединений на их биологическую активность.

3. Конформация и конформационные изомеры. Проекционные формулы Ньюмена. Конформации алифатических соединений (этан, бутан, длинноцепные молекулы). Гибкость макромолекул. Конформации алициклических соединений (циклогексан, природные гетероциклы).

ТЕМА 4. Взаимное влияние атомов и реакционная способность органических соединений



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Свойства веществ зависят не только от природы и числа входящих в него атомов, но и от химического строения молекул и взаимного влияния атомов. Взаимное влияние атомов в молекулах, ионах и свободных радикалах осуществляется посредством электронных и пространственных эффектов. *Электронные эффекты* – смещение электронной плотности в молекуле, ионе или радикале под влиянием заместителей. В зависимости от направления смещения облака электронной плотности заместители подразделяются на электродонорные и электроакцепторные.

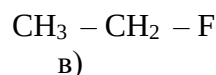
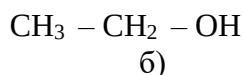
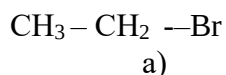
Различают два основных вида электронных влияний заместителей: *индуктивный (I) и мезомерный (M) эффекты*. Наличие электронных эффектов ведет к перераспределению электронной плотности в молекуле и появлению частичных зарядов на отдельных атомах. Это определяет *реакционную способность молекулы*.



Теоретические задания

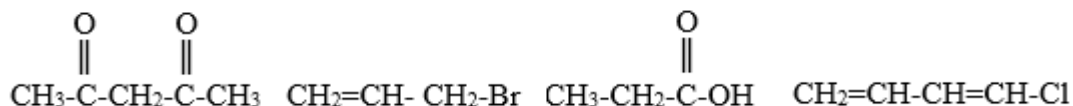
1. Дайте определение понятиям: индуктивный эффект, мезомерный эффект, сопряжение, виды сопряжения, реакционную способность.

2. Изобразите графически действие индуктивного эффекта в молекулах. С чем связано его появление в молекулах:

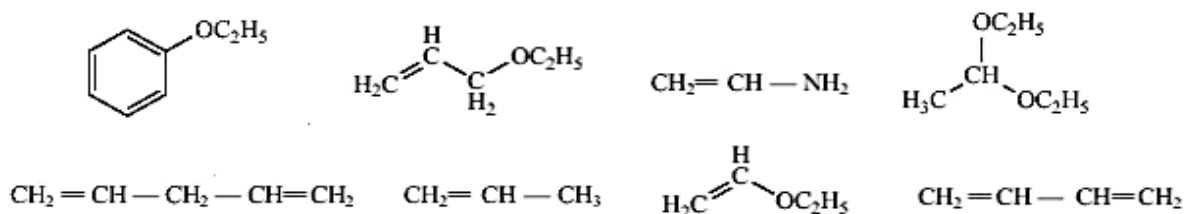


3. Опишите механизмы образования ковалентной связи: обменный и донорно-акцепторный.

4. Изобразите графически действие мезомерного эффекта. Объясните с чем связано появление эффекта сопряжения в соединениях:

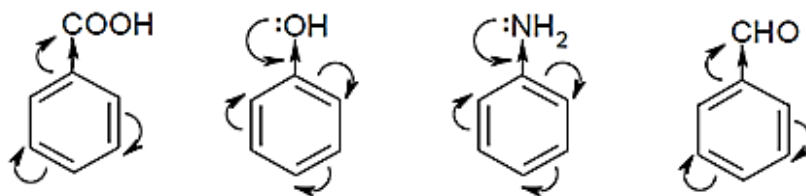


5. Укажите графически распределение электронной плотности в приведенных ниже соединениях. Назовите все присутствующие эффекты в молекулах



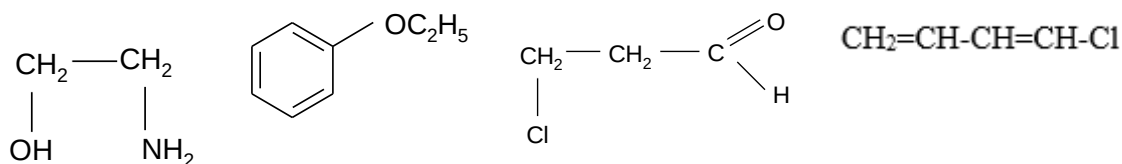
6. Укажите, какие заместители являются электронодонорными (ЭД), а какие электроноакцепторными (ЭА). Приведите примеры.

7. Назовите все, присутствующие эффекты в органических соединениях и какими стрелками обозначаются данные эффекты.



8. Определите сопряжения (π , π – или p , π – сопряжение) в соединениях: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{O}$, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Cl}$, $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{NH}_2) = \text{O}$

9. Укажите соединения, в которых нет сопряжения:





ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оборудование: набор для построения шаростержневых моделей молекул органических соединений.

Моделирование органических молекул.

1. Соберите три разных шаростержневые модели молекулы, отвечающие составу $C_6H_{13}Cl$
2. Соберите модель молекулы C_4H_8 . Определите вид гибридизации всех атомов углерода.
3. Соберите модели молекул: этана, пропена и ацетилена. Сделайте выводы о пространственном строении молекул углеводородов, длинах связей, величинах валентных углов.



Расчетные задачи

1. Выведите формулу соединения, содержащего углерод (массовая доля 83.33%) и водород (16.67%), если относительная плотность паров этого вещества по азоту – 2.57.
2. Относительная молекулярная масса предельного хлорпроизводного углеводорода равна 154. Массовая доля углерода C – 7,8%, хлора Cl – 92,2%. Найдите молекулярную формулу органического соединения.

Вопросы для самоподготовки

1. Способы передачи влияния атомов по цепи химических связей и через пространство. Электронные эффекты: индуктивный и мезомерный. Эффект сверхсопряжения. Пространственные (стерические) эффекты.
2. Индуктивный эффект, его природа. Основные свойства индуктивного эффекта, его обозначение, направление, протяженность.
3. Мезомерный эффект, его природа. Основные свойства мезомерного эффекта, его обозначение, направление.
4. Основные положения теории резонанса. Резонансные структуры, как предельные структуры при смещении электронной плотности.

ТЕМА 5. Классификация реакций и реагентов в органической химии. Механизмы органических реакций



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Химические реакции классифицируют по направлению, характеру промежуточных частиц, числу частиц, принимающих участие в лимитирующей (самой медленной) стадии химической реакции. Существуют четыре основных типа химических реакций: замещение, присоединение, отщепление, перегруппировки. При протекании химических реакций происходит разрыв старых и образование новых связей. Существует два основных типа разрыва связей: *гомолитический (гомолиз)*, *гетеролитический (гетеролиз)*.

Гомолитический разрыв происходит в неполярных или малополярных связях, каждая частица имеет неспаренные электроны, т.е. они являются атомами или свободными *радикалами*. Гетеролитический разрыв происходит при разрыве полярных связей между атомами, сильно отличающимися по электроотрицательности.

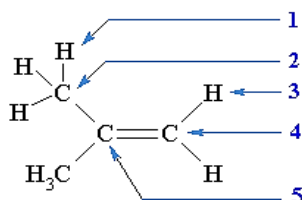
Частица, потерявшая электрон (A^+), приобретает положительный заряд и вакантную орбиталь и называется *электрофилом* (любящий электроны) и обозначается буквой *E*. К электрофилам относятся частицы, имеющие положительный заряд, частичный положительный заряд или вакантную орбиталь.

Частица, имеющая неподеленную электронную пару и отрицательный заряд (B^-), называется *нуклеофилом* (любящий ядро) и обозначается буквой *N*. К нуклеофилам относятся частицы, имеющие отрицательный заряд или неподеленную электронную пару.

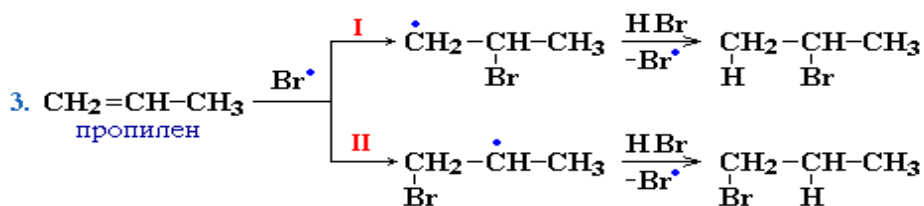
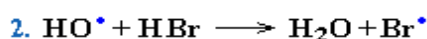
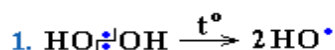


Теоретические задания

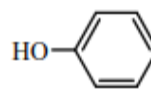
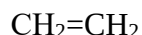
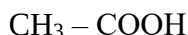
1. Дайте определение понятиям: реагент, субстрат, карбокатион, карбанион, кислоты Бренстеда – Лоури, основания Бренстеда – Лоури.
2. Нижеприведенные реагенты распределите по группам: радикальные нуклеофильные, электрофильные: $(CH_3)_3N$; Br^- ; $Br_2(h\nu)$; $(C_2H_5)_3C^\bullet$; $C_2H_5Br(+FeBr_3)$; CH_3^+ , $(CH_3)_3C^-$, $ZnCl_2$, H_2O_2 , $(CH_3)_3C^+$.
3. Объясните, какое положение в молекуле изобутилена предпочтительнее для атаки электрофильным реагентом. Укажите степень окисления атомов углерода.



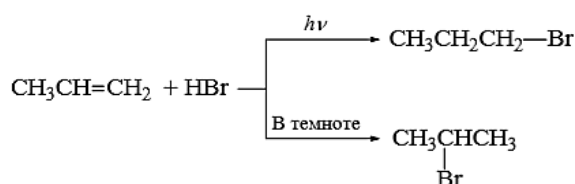
4. Их приведенных примеров выберите наиболее подходящие для протекания реакции пропилена с HBr при нагревании в присутствии H_2O_2 и объясните почему.



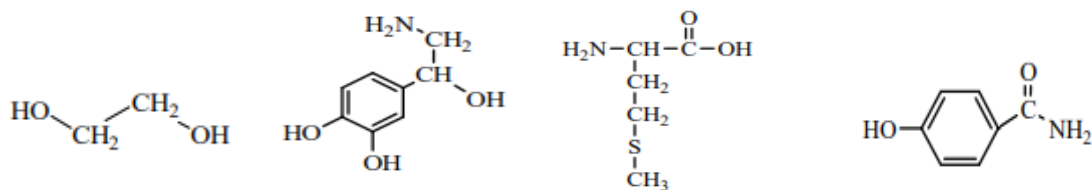
5. Определите тип реакций и запишите механизм реакций характерных для соединений, имеющих формулы:



6. Определите и запишите по каким механизмам в зависимости от условий идёт реакция:



7. Укажите кислотные и основные центры в молекулах амфотерных соединений:



8. Запишите название реакций по буквенным обозначениям химической реакции: S_E2 , S_N1 , E, A_E , S_R , S_N2 , S_E1 .

9. Приведите по одному примеру реакций: замещение, присоединение, элиминирование, изомеризация, разложение.

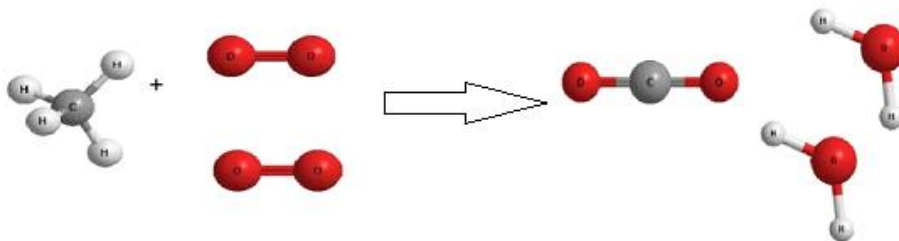


ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: набор для построения шаростержневых моделей молекул органических соединений, 70% р-р этанола, натрий металлический, 1% спиртовой р-р фенолфталеина, р-р фенола, 10% р-р гидроксида натрия, 10% р-р хлороводородной кислоты, пинцет, фильтровальная бумага.

I Моделирование органических молекул и химических реакций

Задание 1. Используя метод моделирования, охарактеризуйте сущность химической реакции.



II Лабораторные опыты

Опыт 1. Получение этиоксида натрия и его гидролиз

В сухую пробирку поместите 10 капель этанола и пинцетом внесите маленький кусочек металлического натрия. Белый осадок этиоксида натрия растворите в 3-4 каплях этанола и добавьте 1 каплю 1% спиртового раствора фенолфталеина. Индикатор остаётся бесцветным. Добавьте в пробирку 1-2 капли воды.

Схема реакции получения этиоксида натрия и его гидролиз:

Что наблюдается _____

Вывод: _____

Опыт 2. Получение феноксида натрия и разложение его кислотой

В пробирку поместите 3 капли «жидкого» фенола, 3 капли воды и встряхните. К возникшей мутной эмульсии добавьте по каплям 10%-й раствор гидроксида натрия

до образования прозрачного раствора. При подкислении этого раствора несколькими каплями 10% -хлороводородной кислоты.

Схема реакции получения феноксида натрия:

Что наблюдается _____

Вывод: _____



Расчетные задачи

1. Найдите практический выход бензола, если в лабораторной установке из 120 дм³ ацетилена (н.у.) получили 60 г бензола.
2. Вычислите, какой объем (н.у.) этилена можно получить при каталитическом дегидрировании 1,5 т этана, если выход продукта реакции составляет 90% от теоретического.

Вопросы для самоподготовки

1. Типы разрыва ковалентной связи. Способы разрыва ковалентной связи: гомолиз и гетеролиз. Понятие о механизме реакции. Реагент, субстрат, реакционный центр, интермедиат. Классификация реагентов. Промежуточные частицы.
2. Классификация органических реакций: по направлению реакций, по характеру реагирующих частиц, по количеству молекул, участвующих в стадии, определяющей скорость реакции (лимитирующая стадия).
3. Кислотность и основность органических соединений. Теории Бренстеда - Лоури и Льюиса. Факторы, определяющие кислотность и основность: электроотрицательность и поляризуемость атома кислотного и основного центров, делокализация заряда по системе сопряженных связей.

ТЕМА 6. Обобщение и систематизация знаний по модулю



МОДУЛЬ 2. УГЛЕВОДОРОДЫ



ТЕМА 1 Алканы



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

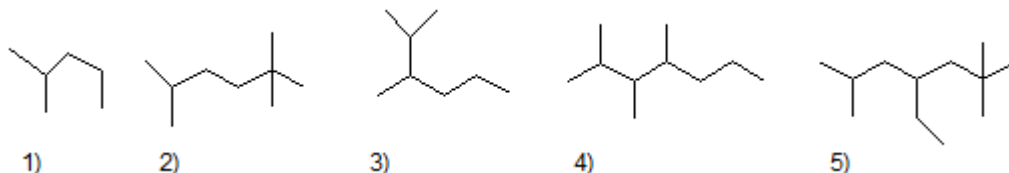
Углеводороды – органические соединения, молекулы которых состоят из атомов углерода и водорода (C_nH_m) и отличаются друг от друга типом связей, числом атомов в молекулах и строением. *Алканы* – углеводороды с открытой цепью, или ациклические углеводороды, которые содержат только простые связи, имеющие общую формулу C_nH_{2n+2} . Эти углеводороды содержат максимально возможное число атомов водорода, поэтому называются *насыщенные*. Атомы углерода sp^3 -гибридизованы. Между всеми атомами – прочные σ -связи. Поэтому алканы характеризуются низкой реакционной способностью и характерны реакции радикального замещения S_R . При обычных темпе-

ратурах алканы не взаимодействуют ни с кислотами, ни со щелочами, ни с окислителями, ни с восстановителями.



Теоретические задания

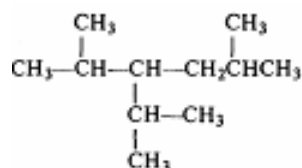
1. Назовите следующие соединения по номенклатуре ИЮПАК:



2. Напишите структурные формулы следующих соединений: 1) 2-метил,3,3-диметилпентан; 2) 2-метил 3-этилбутан; 3) 4-третбутил-3-метилоктан; 4) 4-изопропил-2-метилгептана.

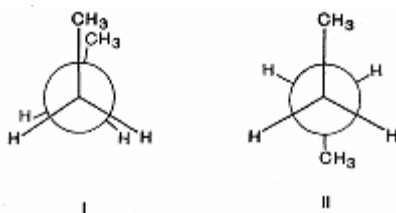
3. Соберите шаростержневую модель молекулы. Напишите структурную и стереохимическую формулы пропана. Нарисуйте атомно-орбитальную схему молекулы пропана. Укажите валентное состояние атома углерода, степени окисления и величины валентных углов.

4. Определите и обозначьте сколько третичных атомов углерода содержится в следующем соединении и назовите алкан по радикально-функциональной и заместительной номенклатуре:



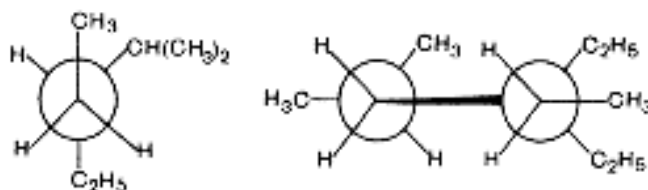
5. Напишите структурные формулы изомеров состава C_6H_{14} . Выделите среди них изомер с двумя третичными атомами углерода и два изомера с одним третичным атомом углерода.

6. Укажите какая из приведённых конформаций бутана наиболее выгодна и определите почему.



7. Назовите простейшие члены гомологического ряда метана, содержащие в своем составе: а) только первичные атомы углерода; б) два вторичных атома углерода; в) два третичных атома углерода; г) два четвертичных атома углерода.

8. Назовите по заместительной номенклатуре углеводороды, изображённые в виде проекции Ньюмена.



9. Напишите схему и механизм реакции бромирования этана. Укажите, почему эта реакция протекает по свободнорадикальному механизму:

10. Определите строение вещества, если известно, что при его хлорировании образуется только одно монохлорпроизводное. По данным масс-спектрометрии алкана молекулярный ион M^+ равен 72 м/е (т.е. относительная молекулярная масса).



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: пробирки, шпатели длинные, Г-образные и S-образные газоотводные трубки, штативы металлические, спиртовки, кристаллизаторы, фарфоровые чашки, стеклянные пластинки, обезвоженный ацетат натрия, натронная известь, раствор бромной воды, раствор перманганата калия, гексан, концентрированная серная кислота, концентрированная азотная кислота, керосин, петролейный эфир, вазелиновое масло, парафиновый шарик.

Опыт 1. Получение метана и его свойства

В сухую пробирку поместите 1 часть обезвоженного ацетата натрия и 2 части натронной извести. Общее количество смеси должно занимать 1/3 объема пробирки. Хорошо перемешайте смесь длинным шпателем. Закройте пробирку пробкой с Г-образной газоотводной трубкой. Закрепите её в штативе с небольшим наклоном в сторону пробки. Нагрейте смесь в пламени спиртовки сначала осторожно, затем сильно. Пропускайте выделяющийся газ в пробирку с раствором бромной воды в течение 30 с, а затем в другую пробирку с раствором перманганата калия 30 с.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции взаимодействия ацетата натрия с гидроксидом натрия.

Вывод: _____

Продолжая нагревать смесь для получения метана, замените Г-образную трубку на S-образную и опустите её конец в кристаллизатор с водой. Когда начнется выделение метана, подведите пробирку, наполненную водой, к отверстию газоотводной трубки и соберите метан в пробирку. Пробирку с чистым метаном 20 см³ выньте из воды, предварительно закрыв отверстие пальцем. Подожгите метан, чтобы газ горел у отверстия пробирки, следует тотчас после поджигания наливать в пробирку воду (по стенке), которая будет вытеснять метан из пробирки. Обратите внимание на характер пламени.

Соберите в другую пробирку метан, подожгите и влейте в пробирку 1/3 объема известковой воды.

Что наблюдаете? _____

Уравнения реакций горения метана и взаимодействия углекислого газа с известковой водой:

Выводы: _____

Опыт 2. Отношение алканов к перманганату калия

В пробирку налейте 0,5 см³ гексана и добавьте 1 см³ раствора перманганата калия. Встряхните смесь

Что наблюдаете? _____

Вывод: _____

Опыт 3. Отношение алканов к бромной воде

В пробирку налейте 0,5 см³ гексана и добавьте 1 см³ раствора бромной воды. Встряхните смесь.

Что наблюдаете? _____

Вывод: _____

Опыт 4. Отношение алканов к концентрированным серной и азотной кислотам

В две пробирки налейте по 1 см³ гексана. В одну добавьте 1 см³ концентрированной серной кислоты, в другую – 1 см³ концентрированной азотной. Можно взять одну каплю вазелинового масла или парафиновый шарик. Содержимое пробирок осторожно встряхните.

Что наблюдаете? _____

Вывод: _____

Опыт 5. Горение жидких алканов

Налейте в две фарфоровые чашечки несколько капель петролейного эфира, керосина или гексана и подожгите. Отметьте характер пламени. Внесите в пламя стеклянную пластинку.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции горения гексана.

Вывод: _____



Расчетные задачи

1. Определите, чему равен объем (н.у.) добавленного к пропану кислорода, если смешали 10 см³ пропана и избыток кислорода, смесь подожгли. После окончания реакции объем газовой смеси составил 33 см³.

2. К 30 дм³ смеси, состоящей из этана и аммиака, добавили 15 дм³ хлороводорода. После приведения новой газовой смеси к первоначальным условиям её относительная плотность по воздуху составила 0,85. Укажите массовую долю (%) этана в исходной смеси. (Все объёмы измеряли при T = 20°C, P = 10⁵ кПа.)

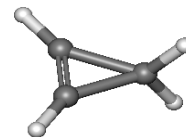
Вопросы для самоподготовки

1. Гомологический ряд алканов. Изомерия и номенклатура алканов.
2. Электронное строение алканов
3. Физические свойства алканов.
4. Химические свойства алканов.
 - 4.1 Химические реакции: окисление, дегидрирование, галогенирование, нитрование, сульфоокисление, сульфогалогенирование.
 - 4.2. Реакции алканов при переработке нефти: крекинг, пиролиз, реформинг, циклизация, изомеризация.
 - 4.3. Реакции радикального замещения S_R, их механизм. Селективность реакций и устойчивость алкильных радикалов.

ТЕМА 2. Алициклические углеводороды (циклоалканы)



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



Циклоалканы – предельные углеводороды с замкнутой (циклической) углеродной цепью. Общая формула циклоалканов C_nH_{2n} , т.е. на 2 атома водорода меньше, чем у алканов. Циклоалканы, содержащие атомы углерода только в sp^3 -гибридном состоянии. Циклоалканы классифицируют по числу циклов на моноциклические – содержащие один цикл, бициклические – два цикла, трициклические – три цикла, полициклические. Химические свойства циклоалканов сильно зависят от размера цикла, определяющего его устойчивость. Наиболее устойчивыми являются 6-членные циклы, в которых отсутствуют угловое и другие виды напряжения.



Теоретические задания

1. Напишите структурные формулы следующих соединений. а) 3-метил-2-циклопентилпентан; б) 1,3-диметилциклобутана; в) 1,1-диметилциклопентана; г) циклопентилциклопентан.

2. Напишите структурные формулы изомерных циклоалканов состава C_5H_{10} . Назовите эти соединения.

3. Напишите структурные формулы *цис*- и *транс*-изомеров 1,2- и 1,3-диэтилциклопентан.

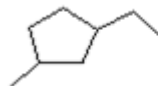
4. Назовите по заместительной номенклатуре следующие циклоалканы и расположите в порядке роста их стабильности:



а)



б)



в)



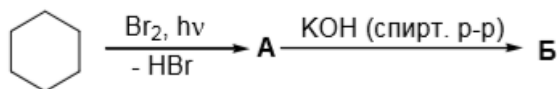
г)

5. Изобразите конформации кресла для этилциклогексана. Укажите, какая и почему из них энергетически более выгодна.

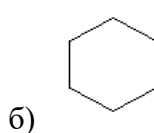
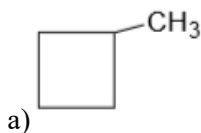
6. Изобразите возможные конформации кресла для *цис*-1-изопропил-2-метилциклогексана и *транс*-1-изопропил-2-метилциклогексана. Укажите, какие из них более устойчивы и объясните почему.

7. Осуществите синтез циклобутана из метана. Запишите соответствующие уравнения реакций.

8. Напишите схему реакции взаимодействия



9. Напишите реакции характерные для соединений, укажите продукты реакции:



10. Определите строение вещества, имеющего состав C_5H_{10} , если известно, что он устойчив к действию раствора перманганата калия на холоду, при взаимодействии с бромом в тетрахлорметане образует соединение $C_5H_{10}Br_2$, а при гидрировании над никелевым катализатором в качестве единственного продукта образуется 2-метилбутан.



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: пробирки, циклогексан, раствор перманганата калия, раствор бромной воды.

Опыт 1. Отношение циклоалканов к перманганату калия

В пробирку налейте $0,5\text{ см}^3$ циклогексана и добавьте 1 см^3 раствора перманганата калия. Встряхните.

Что наблюдаете? _____

Вывод: _____

Опыт 2. Отношение циклоалканов к бромной воде

В пробирку налейте $0,5\text{ см}^3$ циклогексана и добавьте 1 см^3 раствора бромной воды. Встряхните.

Что наблюдаете? _____

Вывод: _____



Расчетные задачи

1. При горении предельного циклического углеводорода образовалось $3,60\text{ г}$ воды. Вычислите массу образовавшегося углекислого газа.

2. Для полного сгорания $5,80\text{ г}$ смеси метана, пропена и циклопропана требуется $72,8\text{ см}^3$ (н.у.) воздуха. Вычислите объемную долю циклопропана в исходной смеси.

Вопросы для самоподготовки:

1. Классификация и номенклатура циклоалканов. Типы напряжений в циклах. угловое (Баер), торсионное (Питцер), трансаннулярное (Прелога). Конфигурационные и конформационные изомеры циклоалканов.

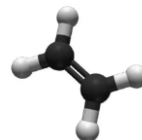
2. Малые циклы. Строение. Изомерия. Природа связей и химические свойства циклопропана и циклобутана.

3. Средние циклы. Циклопентан. Циклогексан. Циклогептан. Конформационная изомерия циклогексана и его производных, экваториальные и аксиальные связи, пространственная изомерия производных циклогексана. Особенности химических свойств.

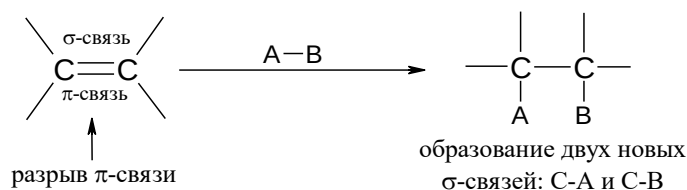
ТЕМА 3. Алкены



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



Алкены – ненасыщенные углеводороды с открытой цепью, содержащей одну двойную связь, имеют общую формулу гомологического ряда C_nH_{2n} . В состав двойной входят одна π -связь, которая разрывается гораздо легче в ходе реакции, чем прочная σ -связь, что обуславливает более высокую реакционную способность алкенов по сравнению с алканами. Наиболее характерны для алкенов реакции присоединения A_E , в ходе которых после разрыва каждой π -связи образуются две новые σ -связи.

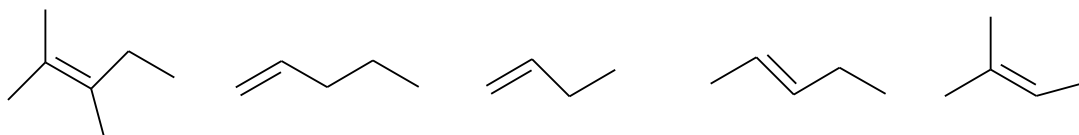


Реакциями *электрофильного присоединения* называют реакции присоединения, в которых в лимитирующей стадии атакующей частицей реагентом является электрофил. Направление реакции подчиняется эмпирическому правилу, установленному В.В. Марковниковым для алкенов с электродонорными заместителями у атомов углерода двойной связи: *при присоединении реагентов типа НХ к несимметричным алкенам атом водорода присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода двойной связи*. Современная трактовка правила Марковникова: направление присоединения реагентов типа НХ к двойной углерод-углеродной связи несимметричных ненасыщенных соединений определяется относительной стабильностью промежуточно образующихся карбокатионов: третичный устойчивее вторичного, вторичный – первичного.



Теоретические задания

1. Назовите следующие соединения:



1) 2) 3) 4) 5)

2. Напишите структурные формулы следующих соединений:

1) 2,3,4,5-тетрамилгексена-3; 2) 2,5-димилгексена-1; 3) цис-пентен-2;
4) 1,3димилциклобутен

3. Напишите структурную формулу алкена состава C_6H_{12} , имеющего один четвертичный атом углерода, и назовите его по систематической номенклатуре.

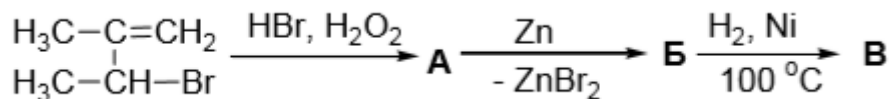
4. Поясните правило Марковникова на примере реакции присоединения хлороводорода к тримилэтилену и 3,3,3-трифторпропену.

5. Напишите уравнения реакции присоединения бромоводорода к 1-бутену в присутствии перекиси и без нее.

6. Запишите все возможные уравнение реакций присоединения к метилциклогексену.

7. Напишите схему цепной полимеризации пропилена и 3-метилбутена-1.

8. Осуществите следующие превращения:



9. Определите строение алициклического вещества, имеющего состав C_5H_{10} , если известно, что при его хлорировании и нитровании образуется только устойчивые монопроизводные.



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: пробирки, штативы металлические, смесь для получения этилена (1 часть этилового спирта и 2 части концентрированной серной кислоты), кусочки битого фарфора, Г-образная газоотводная трубка, бромная вода, 2%-ный раствор перманганата калия, 10% р-р соды, *трет*-бутиловый спирт.

Опыт1. Получение алкенов и изучение их свойств

а) получение этилена дегидратацией этанола

В пробирку налейте 4-5 см³ заранее приготовленной смеси для получения этилена (1 часть этилового спирта и 2 части концентрированной серной кислоты) добавьте центры кипения (кусочки битого фарфора). Пробирку закройте пробкой с Г-образной газоотводной трубкой. Пробирку с реакционной смесью закрепите в лапке штатива и осторожно нагревайте, в пламени спиртовки, следя за тем, чтобы жидкость не вышло из пробирки. Обратите внимание на запах этилена.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции получения этилена: _____

В пробирку наливают 2 см³ бромной воды. Выделяющийся этилен пропустите через бромную воду.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции бромирования этилена: _____

Затем пропустите этилен через 2 см³ 2%-ный раствор перманганата калия, подщелоченный 10% - ром соды (реакция Вагнера).

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции Вагнера: _____

Подожгите этилен у конца газоотводной трубки. Обратите внимание на характер пламени этилена.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции горения этилена: _____

Вывод: _____

б) получение 2-метилпропена-1

В пробирку помещаем 1 см³ *трет*-бутилового спирта 1 см³ воды и 1 см³ концентрированной серной кислоты, пробирку закрываем газоотводной трубкой, смесь нагреваем. Выделяющийся газ пропускаем через бромную воду, а затем через 2%-ный раствор перманганата калия.

Что наблюдаете? _____

Уравнения реакций:

1.

2.

3.

Вывод: _____



Расчетные задачи

1. Установите формулу алкена, при взаимодействии которого с водой получили продукт массой 1,5 г. При взаимодействии такого же количества алкена с Br_2 образовался продукт массой 5,05 г.

2. Определите формулу алкена, прореагировавшего с хлором. В результате реакции образовался продукт присоединения, плотность паров которого по водороду равна 63,5.

Вопросы для самоподготовки

1. Гомологический ряд алкенов. Изомерия структурная и пространственная E-Z-номенклатура и номенклатура алкенов.

2. Электронное строение алкенов Природа двойной связи.

3. Физические свойства алкенов.

4. Химические свойства алкенов.

4.1 Реакции электрофильного присоединения их механизм. Гидрирование, галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация.

4.2 Правило Марковникова, его значение.

4.3 Радикальное присоединение HBr по Харащу: механизм, региоселективность.

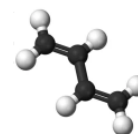
4.4 Окисление алкенов (по Прилежаеву, Вагнеру, озонлиз).

4.5 Реакции полимеризации алкенов. Типы полимеризации и катализаторы. Примеры радикальной, катионной и анионной полимеризации.

ТЕМА 4. Алкадиены



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

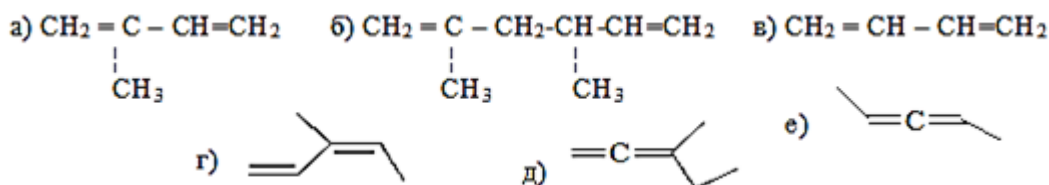


Углеводороды, содержащие две двойные углерод-углеродные связи, называют диеновыми. Диены с открытой цепью углеродных атомов называют *алкадиенами*. Общая формула алкадиенов такая же, как и у алкинов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. В зависимости от расположения двойных связей алкадиены делятся на три группы. 1. Диены с кумулированными двойными связями содержат две двойные связи у одного атома углерода. 2. Диены с сопряжёнными двойными связями имеют две двойные связи, разделённые одной σ -связью. 3. Диены с изолированными двойными связями содержат двойные связи, разделённые двумя и более σ -связями. Соединения, в молекулах которых двойные связи расположены в различных плоскостях или удалены друг от друга, по химическим свойствам не отличаются от алкенов.

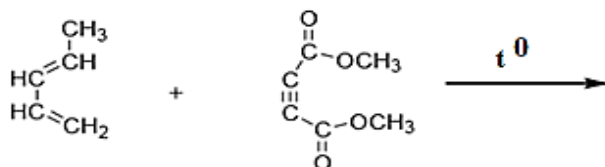


Теоретические задания

1. Дайте определение понятия «сопряжение». Укажите какое строение должен иметь алкадиен, чтобы образовать сопряжённую систему.
2. Назовите по систематической номенклатуре следующие углеводороды:



3. Напишите структурные формулы следующих углеводородов:
а) 3-этилгексадиен-1,4; б) гептадиен-2,4; в) 2,3-диметилбутадиен-1,3;
г) 2-метилгексадиен-1,4; д) 2,5-диметилгексадиен-1,5.
4. Напишите структурные формулы алкадиенов состава C_6H_{10} с 1,3-, 1,4- и 2,4-расположением двойной связи.
5. Определите и запишите вещество, которое преимущественно образуется при присоединении брома к 2-метил-1,3-бутадиену при температуре минус 80°C . Укажите изменится ли соотношение продуктов, если вести реакцию при температуре $+40^\circ\text{C}$.
6. Запишите продукты, которые могут образоваться при полимеризации 2-метил-1,3-бутадиена.
7. Напишите уравнение реакции Дильса-Альдера:



8. Выберите возможные способы получения 1,3-бутадиена: а) дегидрирование бутана; б) окисление 1-бутена; в) дегидратация 1-бутанола; г) гидрирование винилацетилена; д) дегидрогалогенирование 2-хлорбутана. Приведите уравнения реакций.
9. При озоноллизе диена состава C_6H_{10} образовались формальдегид CH_2O и янтарный альдегид $\text{OHC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$. Напишите и назовите структурную формулу исходного углеводорода.
10. При окислении алкадиена C_8H_{14} образуются щавелевая кислота $\text{HOOC}-\text{COOH}$ и ацетон CH_3COCH_3 . Определите структуру этого углеводорода.



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: пробирки, резина, каучук, толуол.

Опыт 1. Набухание каучука и резины

В пробирку поместите кусочек резины и каучука и залейте её толуолом. В конце занятия сравните размеры образцов до, и после набухания. Почему каучук набухает легче резины?

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции вулканизации каучука серой:

Вывод:



Расчетные задачи

1. Бутилкаучук синтезируют путем совместной полимеризации 2-метилпропена и изопрена. Макромолекулы бутилкаучука содержат звенья обоих мономеров. Бутилкаучук массой 32,94 г может обесцветить 48 г раствора брома в четыреххлористом углероде с массовой долей брома 5%. Рассчитайте, сколько мономерных звеньев 2-метилпропена приходится на одно мономерное звено изопрена в бутилкаучуке.

2. Смешали 2 дм³ бутадиена-1,3 (н.у.) и избыток кислорода. Смесь подожгли. После окончания реакции и приведения газовой смеси к нормальным условиям объем газов составил 13 дм³. Определите какой объем (дм³, н.у.) кислорода был добавлен к бутадиену-1,3?

Вопросы для самоподготовки:

1. Классификация диеновых углеводородов. Кумулены. Особенности строения 1,3-диены (сопряженные диены).

2. Химические свойства алкадиенов.

2.1 Особенности реакций присоединения в условиях термодинамического и кинетического контроля: продукты 1,2- и 1,4-присоединения. Реакции гидрирования, галогенирования, гидрогалогенирования. Реакции циклизации. Реакция Дильса-Альдера.

2.2 Реакции полимеризации. Бутадиен. Получение бутадиенового каучука. Изопрен. Изопреновое звено в природных соединениях. Каучук и гуттаперча (пространственное строение, промышленная переработка, вулканизация, резина).

ТЕМА 5. Алкины



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



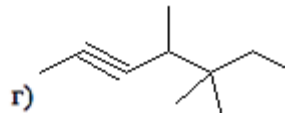
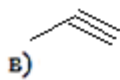
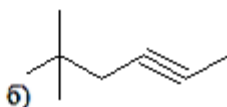
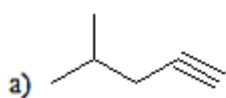
Алкины – углеводороды (или ацетиленовыми углеводороды, ненасыщенные углеводороды) с одной тройной связью. Общая формула C_nH_{2n-2} . В состав тройной связи входят σ -связь и две π -связи. Две π -связи, разрываются гораздо легче в ходе реакции, чем прочная σ -связь, что обуславливает более высокую реакционную способность алкинов по сравнению с алканами. Наиболее характерны для алкинов реакции присоединения A_E , в ходе которых после разрыва каждой π -связи образуются две новые σ -связи (механизмы A_E или A_R).

Ацетилен и его гомологи с концевой тройной связью $R-C\equiv C-H$ (1-алкины) проявляют слабые кислотные свойства: атомы водорода могут отрываться под действием особых очень сильных оснований (например, амидов щелочных металлов в жидком аммиаке).



Теоретические задания

1. Назовите по систематической номенклатуре следующие соединения.



2. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 3-метил-1-пентин; б) 4-этил-2-гексин; в) 3,3-диметил-1-бутин, г) этилацетилен.

3. Напишите и назовите структурные формулы изомерных ацетиленовых углеводородов состава C_7H_{12} , главная цепь которых состоит из пяти углеродных атомов.

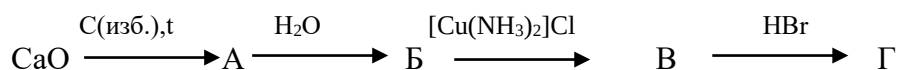
4. Среди перечисленных ниже веществ выберите и запишите для 3-метил-1-бутина: а) изомеры, б) гомологи: 2-пентен; 2-пентин; 2-метил-4-гептин; 1,3-гексадиен; 3-метил-1-бутен.

5. Получите из карбида кальция и неорганических реактивов симметричный тетрабромэтан. Укажите сколько стадий потребуется для этого. Напишите уравнения протекающих реакций.

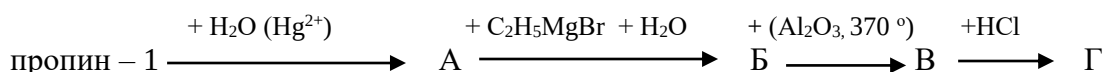
6. Запишите реакции, характерные для химических свойств алкинов на примере соединения бутин-1. Используйте реагенты: Cl_2 (CCl_4), H_2 (Ni, t), HBr , кат., HOH ($HgSO_4$, H_2SO_4), HCN , $KMnO_4$, $NaNH_2$ (NH_3 жидк.), $Ag(NH_3)_2OH$, $Cu(NH_3)_2Cl$.

7. Предложите качественную реакцию, позволяющую различить 1-бутин и 2-бутин.

8. Напишите уравнения реакций, соответствующие схеме:



10. Осуществите следующие превращения:



10. Определите строение вещества, имеющего состав C_5H_8 , если известно, что оно реагирует с бромом, с аммиачным раствором серебра, при гидратации даёт изопропилметилкетон. Реакции химических превращений запишите и назовите образующиеся продукты.



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



Опыты, невыполняемые
в лаборатории

Оборудование и реактивы: пробирки, колбы Вюрца, капельные воронки, резиновые трубки, стеклянные трубки с оттянутым концом, карбид кальция, 10 % раствор хлорида натрия, растворы: аммиачного хлорида меди (I), аммиачного раствора оксида серебра, бромной воды и перманганата калия

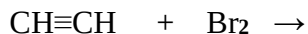
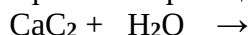
Опыт 1. Получение ацетилена и изучение его свойств

Соберите установку для получения ацетилена, состоящую из колбы Вюрца и капельной воронки. На отвод колбы наденьте резиновую трубку, на конце которой надета стеклянная трубка с оттянутым концом. На дно колбы Вюрца по стенке, чтобы не разбить колбу поместите несколько кусочков карбида кальция. В капельную воронку залейте 10% раствор хлорида натрия.

В каждую из 4-х пробирок поместите по 4-5 $см^3$ растворов аммиачного хлорида меди(I) и аммиачного раствора оксида серебра и по 1 $см^3$ бромной воды и перманганата калия. По каплям прибавляйте раствор хлорида натрия к карбиду кальция. Пропустите ацетилен через вышеуказанные растворы.

Что наблюдаете? _____

Уравнения реакций:



Уравнение реакции горения ацетилена:

Вывод: _____



Расчетные задачи

1. В смеси этена, этина и водорода объемная доля этена равна 32%. После выдерживания смеси над катализатором до полного гидрирования углеводородов объем смеси составил 26,88 дм³ (н.у.), а ее плотность по неону – 1,325. Найдите объемную долю (%) этина в исходной смеси.

2. Найдите массу сухого остатка после выпаривания раствора, который был получен после окончания реакции 1,2-бромпропана массой 4,0 г со спиртовым раствором массой 20, 0 г с массовой долей $\text{KOH} = 20\%$

Вопросы для самоподготовки:

1. Гомологический ряд алкинов. Изомерия. Номенклатура.
2. Электронное строение алкинов. Природа тройной связи.
3. Физические свойства алкинов.
4. Химические свойства алкинов.

4.1 Реакции электрофильного присоединения их механизм. Гидрирование (полное и парциальное, стереоселективность), галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация (реакция Кучерова). Другие реакции присоединения.

4.2 Окисление алкинов. Присоединение терминальных алкинов к альдегидам и кетонам (реакция Фаворского). Реакции полимеризации алкинов.

ТЕМА 6. Ароматические углеводороды (арены)



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

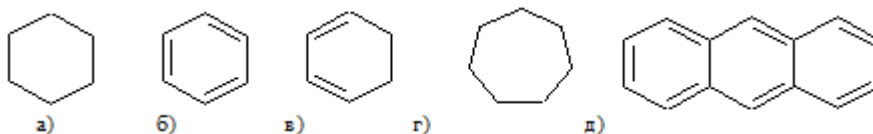


Углеводороды, молекулы которых являются плоскими с замкнутой цепью сопряжения и имеющие в цикле $(4n+2)$ сопряженных π -электронов, где $n = 0, 1, 2, 3$ и т.д. являются ароматическими (правило Хюккеля). В частности, к ним относятся бензол и его гомологи, для которых не характерны реакции присоединения, но типичны реакции электрофильного замещения (S_E) в ароматическом кольце.

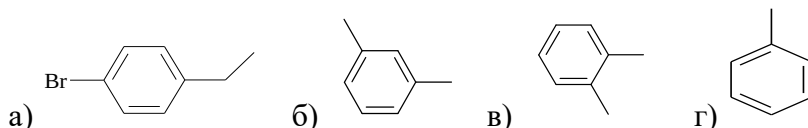


Теоретические задания

1. Выберите из указанных соединений, какие относятся к ароматическим.



2. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие ароматические соединения и радикалы:



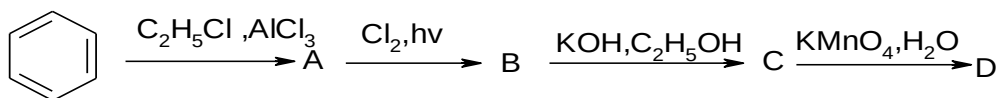
3. Напишите формулы структурных изомеров пропилбензола и назовите их.

4. Напишите структурные формулы 1-метил-3-пропилбензола и 1-метил-2,3-диэтилбензола.

5. Напишите схему реакции взаимодействия бензола с бромом. Укажите, какой катализатор необходим для этой реакции. Опишите механизм реакции.

6. Напишите схему реакции взаимодействия бензола с хлорэтаном. Укажите, какой катализатор следует использовать. Назовите полученный продукт.

7. Напишите схемы реакций, соответствующих следующей последовательности превращений:



8. Напишите уравнение реакции и механизм алкилирования бензола пропеном.

9. Определите строение вещества, имеющего состав ароматического углеводорода состава C_9H_{12} , если известно, что при его окислении перманганатом калия образуется бензолтрикарбоновая кислота, а при бромировании в присутствии FeBr_3 – только одно моно-бромпроизводное.

10. Определите строение ароматического углеводорода, содержащего 8 атомов углерода в молекуле, при взаимодействии с бромной водой образует дибромпроизводное, плотность паров которого по водороду равна 132. Определите строение углеводорода.



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ



Опыты, невыполняемые
в лаборатории

Оборудование и реактивы: пробирки, конц. азотная кислота, конц. серная кислота, бензол, пробка с вертикально вставленной трубкой, водяная баня, стаканы химические, 5%-ный раствор перманганата калия, 10%-ный раствор серной кислоты, толуол, обратный воздушный холодильник.

Опыт 1. Нитрование бензола

В пробирке смешивают 2 см³ конц. азотной кислоты с 3 см³ конц. серной кислоты. Полученную нитрующую смесь охлаждают в несколько приёмов, добавляют 2 см³ бензола при встряхивании и охлаждении смеси. Пробирку закрывают пробкой с обратным воздушным холодильником и для завершения реакции нагревают на водяной бане до 50-55⁰С в течение 5-10 минут систематически встряхивая содержимое пробирки. Затем реакционную смесь выливают в стакан с водой.

Что наблюдаете? _____

Напишите уравнение реакции нитрования бензола:

Вывод: _____

Опыт 2. Окисление ароматических углеводородов

В две пробирки помещают по 1 см³ 5%-ного раствора перманганата калия и 1 см³ 10%-ного раствора серной кислоты. Затем в одну пробирку прибавляют 1 см³ бензола, в другую – толуола. Пробирки нагревают с обратным воздушным холодильником на водяной бане.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции:

Вывод: _____



Расчетные задачи

1. Какую массу технического карбида кальция (массовая доля примесей 20%) необходимо взять для получения бензола объемом 2 дм³ (плотность 0,88 г/см³).

2. Смесь бензола и толуола общей массой 23,0 г обработали горячим нейтральным раствором перманганата калия. Органический слой и осадок отделили от раствора. Масса осадка составила 13,05 г. Рассчитайте, чему равна масса органического слоя.

Вопросы для самоподготовки

1. Классификация и номенклатура аренов. Ароматичность, критерии ароматичности. Правило Хюккеля. Небензоидные ароматические системы: циклопропенилий- и циклогептатриенил-катиона (катиона тропиля) тропилий-катионы, циклопентадиенильный анион, азулен.

2. Природа связей в молекуле бензола.

3. Химические свойства.

3.1. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре Механизм электрофильного замещения. Реакции галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование, ацилирование по Фриделю-Крафтсу).

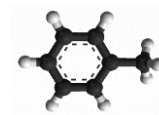
3.2. Реакции радикального присоединения (присоединение водорода, присоединение хлора). Реакции радикального замещения в боковой цепи.

3.3. Реакции окисления. Окисление бензола.

ТЕМА 7. Гомологи бензола



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

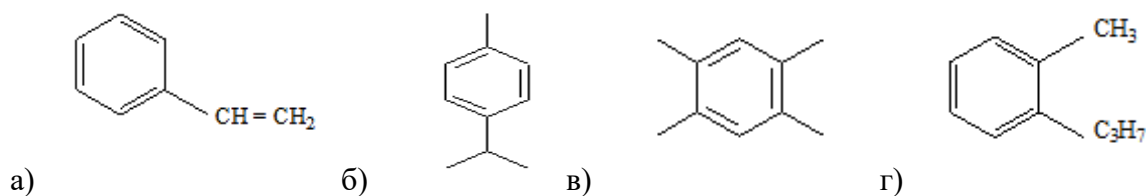


Гомологи отличаются друг от друга одной группой $-\text{CH}_2$. Общая молекулярная формула гомологов бензола – $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$. Ближайший гомолог с формулой C_7H_8 – толуол. Наименования гомологов соответствуют наименованиям алканов с суффиксом «-ил» и словом «бензол». Также используются тривиальные названия с суффиксом «-ол». Гомологи бензола отличаются от самого бензола тем, что могут вступать в реакции радикального замещения и окисляться за счет боковых цепей.



Теоретические задания

1. Назовите следующие соединения по систематической номенклатуре.

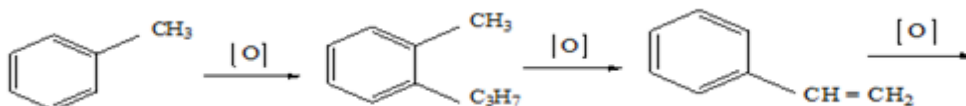


2. Напишите структурные формулы следующих соединений: 1) третбутилбензол 2) этилбензол 3) толуол 4) *n*-ксилол

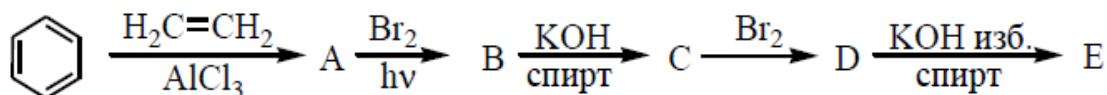
3. Запишите реакции, характерные для химических свойств гомологов бензола на примере соединения этилбензол. Используйте даны о характерных реакциях: бромирование, нитрование, сульфирование, алкилирование, хлорирование на свету, хлорирование в присутствии катализатора, окисление и восстановление.

4. Опишите электронное строение толуола. Укажите электронные эффекты.

5. Напишите схемы реакций окисления гомологов бензола:



6. Осуществите превращение:



7. Осуществите схему превращения: гексан → бензол → метилбензол (толуол) → циклогексан

8. Определите и запишите, какое из соединений – толуол или нитробензол – следует использовать в качестве исходного соединения для одностадийного синтеза *p*-нитротолуола.

9. Определите строение углеводорода, имеющего состав $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$, который при сульфировании дает только одну моносulfoновую кислоту, а при кипячении с водным раствором перманганата превращается в вещество состава $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$.

10. Определите строение вещества ароматического углеводорода, имеющего состав C_9H_8 обесцвечивает раствор брома, присоединяя две молекулы брома, а при окислении образует бензойную кислоту; с аммиачным раствором оксида серебра (I) дает характерный осадок. Напишите формулу и название углеводорода, а также уравнения реакций.



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: пробирки, толуол, раствор брома в четыреххлористом углероде, шпатели, железные опилки, пробки с обратными воздушными холодильниками, водяная баня, стеклянные палочки, концентрированный аммиак, синие лакмусовые бумажки, фильтровальная бумага.

Опыт 1. Бромирование толуола

В две пробирки помещают по 1 см^3 толуола. В каждую пробирку добавляют по 1 см^3 раствора брома в четыреххлористом углероде. В одну пробирку добавляют на кончике шпателя немного железных опилок. Пробирки закрывают пробками с обратными воздушными холодильниками и нагревают на водяной бане. Затем подносят к концам трубок стеклянную палочку в концентрированном аммиаке.

Подносят влажные синие лакмусовые бумажки к отверстиям воздушных холодильников. Через 5-10 мин нагревание прекращают. Каплю содержимого из каждой пробирки помещают на отдельные полоски фильтровальной бумаги и после подсушивания на воздухе осторожно нюхают. Обратите внимание на различный запах продуктов.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции: _____

Вывод: _____



Расчетные задачи

1. Определите формулу гомолога бензола, если при сжигании получили CO_2 , при пропускании которого через избыток известковой воды образуется 7 г осадка.

2. При нитровании гомолога бензола массой 4,6 г получили его моонитропроизводное массой 6,85 г. Установите формулу гомолога бензола.

Вопросы для самоподготовки

1. Классификация и номенклатура гомологов бензола.
2. Природа связей в молекулах гомологов бензола
3. Химические свойства.
 - 3.1. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре. Механизм электрофильного замещения. Реакции галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование, ацилирование по Фриделю-Крафтсу).
 - 3.2. Реакции радикального присоединения (присоединение водорода, присоединение хлора). Реакции радикального замещения в боковой цепи.
 - 3.3. Реакции окисления. Окисление гомологов бензола.

ТЕМА 8. Арены. Ориентация электрофильного замещения в ароматическом ядре



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

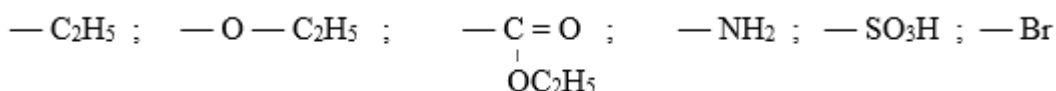
Наличие заместителей в бензольном кольце существенно влияет как на легкость электрофильного замещения, так и на региоориентацию электрофильной атаки. Скорость реакции электрофильного замещения в направлении электрофильной атаки определяется электронными эффектами заместителей. Все заместители делятся на две группы: *заместители I рода* облегчают электрофильное замещение и ориентируют вступающий заместитель в *орто*-и *пара*-положения. *Заместители II рода* затрудняют электрофильное замещение и ориентируют вступающий заместитель в *мета*-положение. Ориентирующее влияние заместителей будет *согласованным*, если оба заместителя направляют электрофил в одни и те же положения бензольного кольца. При *несогласованной* ориентации оба заместителя направляют электрофил в разные положения бензольного кольца, поэтому предсказать структуру главного продукта реакции значительно сложнее.



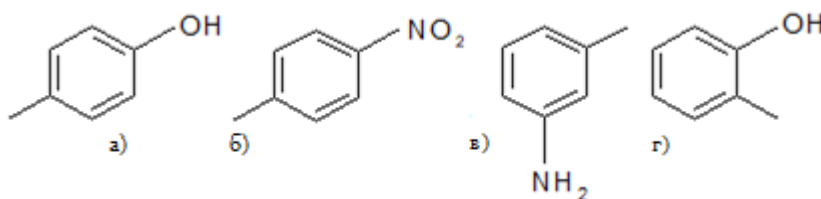
Теоретические задания

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: 1) *о*-бромтолуол; 2) 2,4,6-трибромтолуол; 3) бензилбромид; 4) *о*-бромбензойная кислота; 5) *о*-изопропилтолуол; 6) хлористый бензил.

2. Выберите и обведите из приведенных функциональных групп, группы, обладающие электронодонорными и электроноакцепторными свойствами по отношению к бензольному кольцу.



3. Выберите соединения с согласованной ориентацией заместителей. Напишите одну из реакций электрофильного замещения (галогенирование, нитрование, сульфирование) для приведенных соединений.



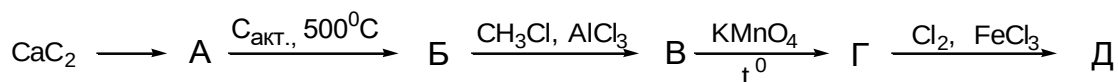
4. Расположите следующие соединения в ряд по ослаблению реакционной способности их в реакциях электрофильного замещения: а) иодбензол, б) *м*-иодтолуол, в) толуол, г) *м*-диметилбензол, д) бензальдегид.

5. Напишите реакцию мононитрирования следующих соединений: а) толуола, б) этилбензола, в) бензойной кислоты. Какие из этих соединений вступают в реакцию нитрования легче?

6. Расположите следующие соединения в ряд по убыванию легкости моносulfирования в ароматическое ядро: а) толуол; б) нитробензол; в) бензойная кислота; г) бромбензол.

7. Предложите схему синтеза в соответствии с правилами ориентации из бензола: а) *о*-хлорсульфобензола; б) *п*-нитроэтилбензола.

8. Осуществите превращения и назовите продукты реакций:



9. Определите строение ароматического углеводорода имеющего состав $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$, который обесцвечивает бромную воду, реагирует с аммиачным раствором оксида серебра и водой в присутствии сульфата ртути (II), а при окислении в различных условиях может образовывать либо бензолдикарбоновую кислоту с согласованной ориентацией в S_E реакциях, либо метилбензойную кислоту с несогласованной ориентацией в S_E реакциях. Все реакции напишите, соединения назовите.

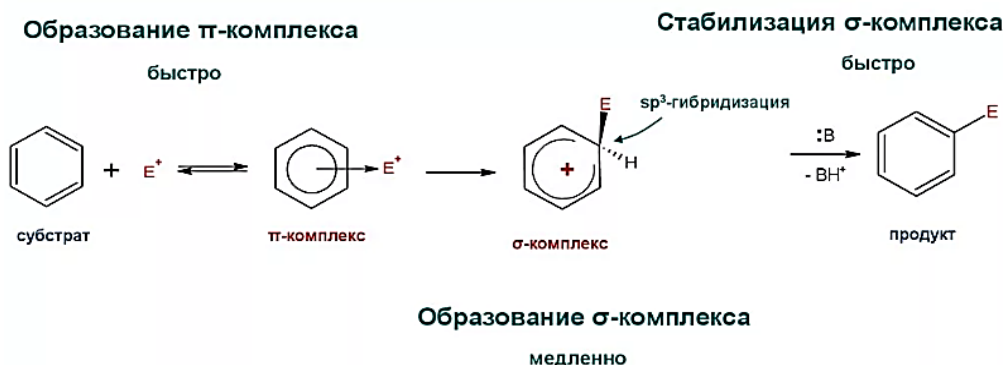
10. Определите строение вещества ароматического углеводорода, имеющего состав C_9H_8 обесцвечивает раствор брома, присоединяя две молекулы брома, а при окислении образует бензойную кислоту; с аммиачным раствором оксида серебра (I) дает характерный осадок. Напишите формулу и название углеводорода, а также уравнения реакций.



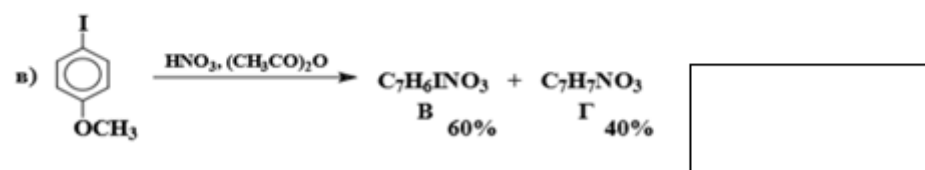
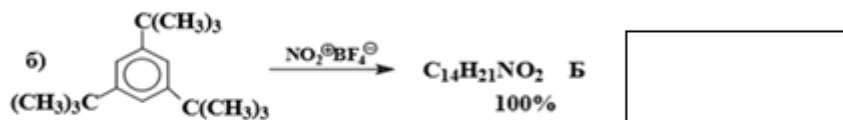
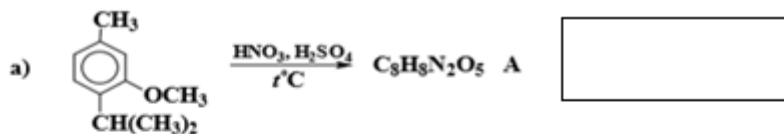
ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

I. Моделирование органических молекул и химических реакций

Задание 1. Используя метод моделирования, охарактеризуйте сущность химической реакции:



Задание 2. Предложите модель соединений, получающихся в следующих реакциях:





Расчетные задачи

1. Вычислите массу полученного продукта бромирования бензола в присутствии бромиды железа (III), который пропустили через избыток раствора нитрата серебра. При этом образовался осадок массой 7,52 г. и назовите этот продукт. Ответ: 6,28 г

2. Для реакции нитрования толуола массой 184 кг была использована 83-процентная азотная кислота (в составе нитрующей смеси) объемом 0,5 м³ (плотность раствора 1470 кг/м³). Рассчитайте массу образовавшегося продукта.

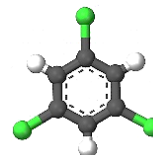
Вопросы для самоподготовки:

1. Правила электрофильного замещения в ароматическом ядре Влияние заместителей в бензольном кольце на изомерный состав продуктов и скорость реакции. Активирующие и дезактивирующие заместители. Орто-, пара- и мета-ориентанты.

2. Реакции электрофильного замещения: общие закономерности и механизм S_EAr. π- и σ- комплексы: стабилизация, делокализация положительного заряда с участием заместителей.

3. Согласованная и несогласованная ориентация полизаместительных бензолов.

ТЕМА 9. Ароматические галогено-, нитро- и сульфопроизводные



ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

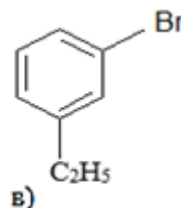
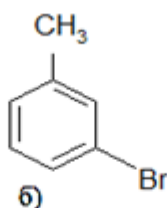
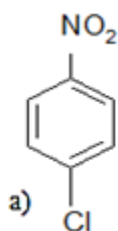
Ароматические галогенопроизводными называются органические соединения, образующиеся при замене атомов водорода в ароматических углеводородах на атомы галогенов. В зависимости от положения атомов *галогенов* различают – *галогенарены* – соединения, у которых атомы *галогена* непосредственно связаны с *бензольным* кольцом; – *арилалкилгалогениды* – соединения, содержащие атомы *галогена* в *боковой* цепи (*алкильном* радикале). Атом любого галогена обладает большей электроотрицательностью, чем атом углерода, поэтому σ-связь углерод – галоген сильно поляризована, отрицательный полюс диполя находится на атоме галогена. Поэтому для этих галогенопроизводных характерной реакцией является нуклеофильное замещение атома галогена. Ароматическими сульфокислотами называются соединения, содержащие сульфогруппу -SO₃H в боковой цепи. Различают моно-, ди- и трисульфокислоты. Обусловлены наличием очень полярной сульфогруппы. Сульфокислоты ароматического ряда – вещества достаточно высокой реакционной способности.

Нитросоединениями ароматических углеводородов называют производные бензола, которые содержат в молекуле одну или несколько нитрогрупп -NO₂. Нитрогруппа может быть связан с бензольным ядром или может находиться в боковой цепи. Нитрогруппа содержит семиполярную связь.



Теоретические задания

1. Назовите следующие ароматические соединения:



2. Напишите структурные формулы следующих соединений:

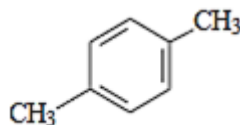
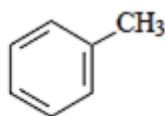
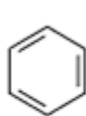
1) *n*-толуолсульфокислота; 2) *m*-толуолсульфохлорид; 3) 2,4,6-тринитробензол;
4) 5-амино-1,3-дисульфокислота.

3. Рассмотрите электронное строение бензолсульфокислоты, учитывая I- и M-эффекты. Ориентантом какого рода является сульфогруппа.

4. Изобразите предельные структуры и мезоформулу нитробензола. Какой вид имеет π -молекулярная орбиталь нитробензола? Ориентантом какого рода является нитрогруппа.

5. Приведите структурные формулы всех изомерных ароматических нитросоединений состава $C_7H_7O_2N$ и назовите их.

6. Укажите (знаком больше/меньше) какое из нижеприведённых соединений будет легче вступать в реакцию сульфирования:

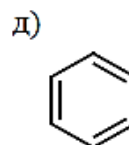
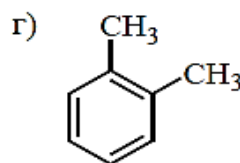
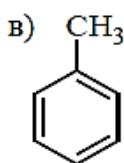
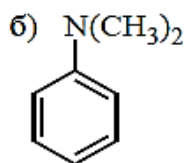
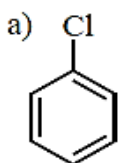


7. Напишите уравнения реакций получения фенилнитрометана из бензола.

8. Составьте уравнения реакций и приведите структурные формулы согласно схеме для получения *n*-толуолсульфохлорида из ацетилена

9. Приведите структурную формулу и название соединения состава $C_7H_7BrSO_3$, если известно, что при действии хлорида фосфора(V) оно превращается в вещество состава $C_7H_6BrSO_2Cl$, при десульфировании – в C_7H_7Br , а при сплавлении со щелочью – в 5-бром-3-окситолуол.

10. Расположите соединения по легкости нитрования.



ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: пробирки, хлорбензол, хлористый толуол, хлорбензил, 10% раствор NaOH, спиртовки, разбавленный раствор HNO_3 , водного раствор $AgNO_3$, спиртовой раствор $AgNO_3$, ксилол, концентрированная серная кислота, пробки с обратными воздушными холодильниками, водяная баня, колбы химические, концентрированная азотная кислота.

Опыт 1. Подвижность галогенов в ароматических соединениях

а) взаимодействие с гидроксидом натрия

В одну пробирку помещают несколько капель хлорбензола или хлористого толуола, в другую – такое же количество хлорбензила. В каждую пробирку добавляют по 1-2 см³ 10% раствора NaOH и нагревают на спиртовке до кипения. Затем смеси охлаждают, подкисляют разбавленной HNO₃ и добавляют несколько капель водного раствора AgNO₃.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакций: _____

Вывод: _____

б) взаимодействие с раствором нитрата серебра

Аналогично опыту а) в две пробирки с несколькими каплями хлорбензола или хлористого бензила добавляют по 1 см³ спиртового раствора AgNO₃ и нагревают на спиртовке до кипения.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакций: _____

Вывод: _____

Опыт 2. Сульфирование аренов

В две пробирки помещают по 1 см³ толуола и ксилола и добавляют по 4 см³ концентрированной серной кислоты. Пробирки закрывают пробками с обратными воздушными холодильниками и нагревают на водяной бане, часто встряхивая содержимое пробирок. Отмечают скорость растворения углеводородов в пробирках. Когда растворение в одной из пробирок закончится, пробирки охлаждают в холодной воде и выливают в колбочки, содержащие по 20 см³ воды.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакций: _____

Вывод: _____

Опыт 3. Нитрование толуола

В пробирку, охлажденную ледяной водой, помещают 3 см³ концентрированной азотной кислоты, постепенно прибавляют к ней 4 см³ концентрированной серной кислоты. В другую широкую пробирку, охлажденную ледяной водой, помещают 1 см³ толуола и по каплям при встряхивании и охлаждении прибавляют нитрующую смесь. После прибавления всей смеси закрывают пробирку пробкой с воздушным холодильником. Нагревают смесь на водяной бане, периодически встряхивая. Через 10 минут выливают реакционную смесь в колбочку с 50 см³ холодной воды. Запишите уравнения реакций.

Что наблюдаете? _____

Уравнение реакции: _____

Вывод: _____



Расчетные задачи

1. При бромировании бензола в присутствии катализатора получен газ, который с избытком нитрата серебра(I) даёт 4,70 г осадка. Какая масса бензола вступила в реакцию и какая масса бромбензола получена?

2. Найдите массу гексахлорана, полученного при обработке 1 моль бензола равной массой хлора. Реакция присоединения хлора к бензолу на свету протекает с выходом 85%.

Вопросы для самоподготовки

1. Ароматические галогенопроизводные. Классификация. Строение. Химические свойства.

2. Ароматические нитропроизводные. Классификация. Строение. Химические свойства.

3. Ароматические сульфопроизводные. Классификация. Строение. Химические свойства.

ТЕМА 10. Полициклические ароматические соединения



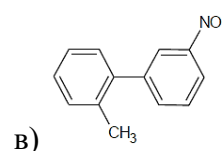
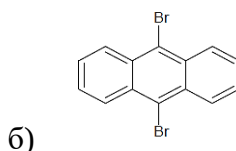
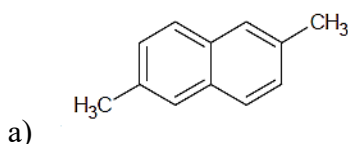
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Полициклические ароматические соединения органические соединения, для которых характерно наличие в двух и более остатков бензола. При классификации полициклических ароматических соединений учитывается не только число колец в молекуле, но и способ их соединения друг с другом. По этому признаку возможно построение молекулы из *изолированных* – (дифенил) или *конденсированных* (нафталин) бензольных колец. Соединения ряда дифенила по своим химическим свойствам повторяют свойства бензола и его производных. Они проявляют ярко выраженный ароматический характер и легко вступают в реакции электрофильного замещения.



Теоретические задания

1. Назовите по систематической номенклатуре следующие соединения. Укажите, какие из них являются оптически активными:



2. Напишите структурные формулы следующих соединений: 1) 4-бром-2'-нитродифенила; 2) α -хлорнафталин; 3) 3-метилфенантрен; 4) β -метилантрацен.

3. Составьте структурные формулы возможных изомеров дихлорпроизводных нафталина (десять изомеров).

4. Приведите структурные формулы и расположите с увеличением кислотности:

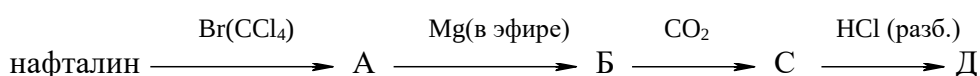
1) дифенил, 2) дифенилметан, 3) трифенилметан.

5. Напишите уравнения реакций получения дифенилметана и трифенилметана: 1 по реакции Фриделя-Крафтса.

6. Напишите реакции нитрования и бромирования нафталина. Укажите условия. Приведите механизмы. Объясните, почему замещение происходит преимущественно в положении

7. Какие изомеры монопроизводных дифенила преимущественно образуются при реакциях галогенирования, нитрования и сульфирования? Приведите примеры.

8. Составьте уравнения реакций по следующей схеме:



9. Определите строение и назовите вещество, имеющего состав $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{SO}_4$, при сплавлении которого со щелочью образуется соединение $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{Na}_2$. При действии на последнее разбавленной соляной кислотой и последующем окислении получается 2,6-нафтохинон. Приведите схемы указанных реакций.

10. Определите строение углеводорода имеющего состав C_{10}H_8 согласно правилу Хюккеля ароматичен (число Хюккеля = 2). При его окислении получается фталевая кислота, при нитровании и дальнейшем окислении – нитрофталевая кислота, при восстановлении нитропроизводного углеводорода и дальнейшем окислении – 3-аминофталевая кислота.

Вопросы для самоподготовки:

1. Многоядерные ароматические соединения с конденсированными ядрами:

1.1. Нафталин. Номенклатура и изомерия производных нафталина, его электронное строение и ароматичность. Правила ориентации в нафталиновом ядре. Химические свойства нафталина:

1.2. Антрацен. Номенклатура и изомерия производных. Электронное строение и ароматичность. Химические свойства. Канцерогенный характер многоядерных ароматических углеводородов. Бензапирен.

2. Многоядерные ароматические соединения с неконденсированными ядрами: группы дифенила, дифенилметана и трифенилметана.

2.1. Дифенил, способы его получения, строение. Представление о влиянии заместителей на легкость взаимного вращения и степень компланарности бензольных колец.

ТЕМА 11 Обобщение и систематизация знаний по модулю

