

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-ОСЕТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ КОСТА ЛЕВАНОВИЧА ХЕТАГУРОВА»

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ
И ФИЗКОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ**

Учебное пособие

Владикавказ
2020

УДК 547
ББК 24я73
Л

Л Лабораторный практикум по органической и физколлоидной химии:
учебное пособие [Электронный ресурс] / Сост.: А.А. Арутюнянц, В.Т. Абаев;
под ред. **И.М. Бигаевой**. – Электрон. текстовые дан. – Владикавказ: ИПЦ Сев.
Осет. гос. ун-т им. К. Л. Хетагурова, 2020. – 5,33 Мб.: 1 эл. опт. диск (CD-ROM).

ISBN 978-5-8336-

Составители: А.А. Арутюнянц, В.Т. Абаев

Научный редактор: канд. хим. наук, доц. **И.М. Бигаева**

Рецензенты: докт. хим. наук, проф. **Ф.В. Калагова**
(ФГБОУ ВО «СОГМА»);
докт. хим. наук, проф. **Н.Ф. Бирагова**
(ФГБОУ ВО «СКГМИ (ГТУ)»)

Учебное пособие составлено в соответствии с программой дисциплины «Органическая и физколлоидная химия» для студентов-бакалавров, обучающихся на нехимических специальностях. В пособии представлены: общие правила работы в химической лаборатории, для начального освоения дисциплины излагаются теоретические сведения об основных классах органических соединений, лабораторные работы по органической и физколлоидной химии, вопросы для самостоятельной работы студентов.

Минимальные системные требования:

- операционная система Windows 2000/XP/Vista/7/8/10
- ОЗУ 256 Мб
- разрешение экрана 1024x768 с глубиной цвета 24 бит
- CD-ROM
- Adobe Acrobat Reader
- 5,33 Мб. свободного места на жестком диске

ББК 24я73

© ФГБОУ ВО «СОГУ», 2019

Содержание

Правила техники безопасности при работе в химической лаборатории	4
Качественный элементный анализ органических соединений	8
Соединения с открытой цепью. Предельные (насыщенные) и непредельные (ненасыщенные) углеводороды	15
Галогенпроизводные алифатических углеводородов	35
Спирты и сложные эфиры	44
Альдегиды и кетоны	60
Карбоновые кислоты и их производные. Жиры. Мыла	72
Углеводы. Моносахариды	89
Сложные эфиры. Полисахариды	101
Амины. Аминокислоты и амиды кислот	108
Ароматические соединения. Углеводороды (арены) и их галогеносульфо- и нитропроизводные	119
Ароматические амины	124
Фенолы	127
Дисперсные системы. Коллоидные растворы	133
Лиофобные коллоидные растворы и их получение	141
Коагуляция	145
Вязкость	148
Поверхностное натяжение	151
Литература	155

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Выбрасывание жидкости из пробирки. При работе в химической лаборатории существует риск выбрасывания содержимого пробирки при нагревании ее на открытом огне. В связи с этим, правилами техники безопасности рекомендовано в процессе нагревания держать сосуд отверстием в сторону, как от себя, так и от окружающих вас в этот момент людей. В процессе нагревания узкогорлой пробирки над открытым огнем в первую очередь необходимо следить, чтобы брызги кипящей жидкости не попали в глаза и другие открытые части тела. Для этого пробирку над пламенем необходимо держать не в вертикальном, а в слегка наклонном положении и тогда горячие брызги не будут вылетать наружу, а ударяясь о стенки сосуда, стекут по ним обратно. Понятно, что при нагревании содержимое сосуда выливается из-за перегрева, поэтому, во-первых, необходимо следить за уровнем пламени горелки, а во-вторых, рекомендуется в процессе нагревания пробирку постоянно вращать. В целях защиты содержимого пробирки от перегрева не будет лишним также систематически ее встряхивать.

Нередко органическая жидкость (расплав) выкипает и резко выбрасывается из пробирки, если последняя была недостаточно высушена. При нагревании выше $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$ вода, находящаяся на дне сосуда, закипает и давлением своего пара выбрасывает остальное содержимое пробирки. С подобным явлением мы довольно часто сталкиваемся в быту, когда в сковороду с кипящим маслом попадает капля воды. В связи с этим необходимо всегда помнить, что для проведения химических опытов надо использовать только сухие пробирки.

Зачастую жидкость из узкой пробирки выливается из-за вспенивания реакционной смеси вследствие слишком интенсивного нагревания. В то же время чрезмерное уменьшение нагрева способно существенно замедлить ход реакции, что может отрицательно сказаться на ее конечном результате. Одним словом, для предотвращения слишком бурного выделения газа (вспенивания) необходимо уменьшить пламя горелки, а при сильном замедлении реакции, наоборот, увеличить нагрев. То есть, для поддержания

нужного оптимального уровня нагрева, необходимо внимательно следить за течением реакции, постоянно то усиливая, то уменьшая уровень нагрева.

Засасывание жидкости в газоотводную трубку. Химические реакции с использованием газоотводной трубки требуют особого осторожного отношения. Во избежание несчастного случая надо помнить, что горелку из-под пробирки можно убрать только после того, как будет вытащена из жидкости, через который пропускается газ, газоотводная трубка. В противном случае при охлаждении пробирки объем выделяющегося пара (газа) снизится, и жидкость по газоотводной трубке поднимется вверх и попадет в пробирку. А это в лучшем случае приведет к испорченной химической реакции, а в худшем, к растрескиванию горячей пробирки и разбрызгиванию содержащей в ней реакционной смеси, которая при попадании на лицо и руки работающего может вызвать ожоги разной степени и локализации. Именно поэтому очень важно перед началом работы в химических лабораториях тщательно изучить правила техники безопасности. В частности, как только будет замечено, что по газоотводной трубе жидкость предпринимает попытку подняться вверх, нужно незамедлительно пробирку с реакционной смесью опустить вниз, да так, чтобы уровень содержимого находился существенно ниже конца газоотводной трубки. Потребуется некоторое время, чтобы состояние жидкости в пробирке стабилизировалась, и она перестала вырываться наружу. Все это время пробирку надо держать с помощью специальных пробиркодержателей, чтобы не обжечь руки. Пробирку в исходное положение можно будет вернуть только тогда, когда из газоотводной трубки будет вытолкнута вся жидкость и газ снова начнет выделяться. Помните, что во время всей этой манипуляции подогрев пробирки не должен прекращаться.

Порезы стеклом. Значительная часть приборов и посуды в химических лабораториях, как правило, бывает изготовлена из стекла и потому из-за неосторожного обращения с ними не редки случаи порезов рук стеклом. Перед обработкой ран 5% спиртовым раствором йода (или раствором Люголя) необходимо удалить все мельчайшие осколки стекла, которые могли попасть в ранку. Убрать стекольные осколки можно мощной струей воды или простым лабораторным или

косметическим пинцетом. При небольших порезах для остановки кровотечения применяют смоченный в 3% -ном растворе перекиси водорода ватный тампон. Можно также наложить стерильную повязку или прикрыть ранку лейкопластырем. В случае, если не удастся сразу остановить кровь накладывают жгут, который в лабораторных условиях нетрудно изготовить, пропитав гигроскопическую марлю раствором хлорида железа FeCl_3 .

При более серьезных порезах, затрагивающих кровеносные сосуды, способных спровоцировать сильное кровотечение необходимо рану перетянуть жгутом, в качестве которого можно использовать лабораторную резиновую трубку, которую нужно, как только кровь остановится, немедленно снять.

Воспламенение металлического натрия. Физико –химические свойства металлического натрия таковы, что он при соприкосновении с водой может возгореть, поэтому в процессе работы даже с незначительным количеством данного химического элемента необходимо строго следовать всем предписаниям, предусмотренным техникой безопасности. И в первую очередь, это, конечно же, касается хранения. Хранить металлический натрий необходимо под слоем вазелинового масла или керосина, так как эти вещества проявляют индифферентность к его действию, то есть хранить металлический натрий надо под слоем таких веществ, которые обладают способностью не вступать с ним в реакции. Перед тем, как приступить к работе с металлическим натрием, его необходимо просушить. Для этого куски натрия предварительно помещают между листками фильтровальной бумаги. Фильтровальная бумага обладает способностью впитывать в себя излишек керосина или вазелинового масла из металлического натрия, и не только. Категорически запрещается помещать натрий во влажную или плохо просушенную пробирку, то есть пробирки перед использованием так же нужно тщательно просушить. Более того, при проведении химической реакции в пробирку с металлическим натрием сперва добавляем спирт и только после того, как металлический натрий полностью прореагировал со спиртом, мы вводим в реакцию воду. Воду доливаем в пробирку осторожно, по каплям. Причем, после 1-2-

ух капель ждем, если выделение водорода не происходит, доливаем оставшееся необходимое количество воды.

Первая помощь при ожогах. Для предотвращения образования пузырей при термических ожогах необходимо обильно смочить площадь повреждения 5%-ным раствором танина в 40% -ном этиловом спирте. При термических ожогах также хорошо помогают компрессы из ваты или марли, пропитанные крепким настоем черного чая.

При ожогах концентрированными кислотами необходимо незамедлительно промыть участок поражения водой, после чего наложить марлевый или ватный компресс, пропитанный 1%-ным раствором пищевой соды.

При ожогах концентрированными щелочами необходимо также незамедлительно промыть обожженный участок и поставить марлевый или ватный компресс, пропитанный 3-5%-ным раствором уксусной кислоты. Хуже обстоит дело, если кислота или щелочь попали в глаза. В этом случае также необходимо незамедлительно промыть глаза проточной водой из-под крана, а после в зависимости от причины ожога смазать пораженный участок либо средством для нейтрализации щелочи, либо средством для нейтрализации кислоты. В первом случае это 2%-ный раствор борной кислоты, во втором 2%-ный раствор гидрокарбоната натрия. Промывать глаза удобнее с помощью специальной глазной ванночки.

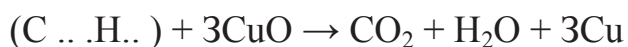
КАЧЕСТВЕННЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Известные в современной химии методы качественного анализа не подходят для элементного исследования органических соединений и потому их сначала переводят в неорганические и только потом к ним применяют методы обычного качественного анализа. Например, водород сначала переводят в воду, углерод - в оксид углерода (IV), серу - в сульфид натрия, азот - в цианид натрия и т.д.

Открытие углерода пробой на обугливание. Прокаливание веществ в пробирке, на крышке тигля является одним из самых популярных методов определения принадлежности их к группе органических веществ. Значительная часть органических веществ при данном методе исследования чернеет, обугливается, тем самым обнаруживая углерод, содержащийся в них. Однако у данного метода есть существенный недостаток, который делает пробу на обугливание лишь второстепенным, вспомогательным методом анализа. Данный прием дает результат лишь при способности веществ обугливаться, в то время как не способность веществ обугливаться обычным способом не является доказательством отсутствия в них углерода. Например, летучие вещества (спирт, эфир и др.) даже при незначительном повышении температуры начинают испаряться раньше, чем включается процесс обугливания. Нельзя провести пробу на обугливание обычным способом и по отношению к мочеvine или фталевой кислоте, так как они возгоняются быстрее, чем начинают обугливаться. Пробу обугливания таких веществ проводят в смеси с порошком оксида меди (II). Метод сжигания веществ в смеси с оксидом меди (II) считается универсальным, так как дает возможность обнаружить углерод не только в твердых, но и, что немаловажно, в жидких газообразных веществах. 97,37%

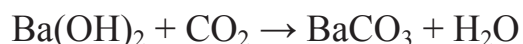
Опыт 1. Открытие углерода и водорода сожжением вещества с оксидом меди (II). Принцип метода состоит в том, что при накаливании вещества, смешанного с черным порошком оксида меди (II) CuO, углерод, сгорая за счет кислорода, дает оксид углерода (IV), а водород вещества образует воду. Оксид меди (II) при этом частично восстанавливается до металлической меди.

Схематично процесс можно выразить следующим образом.



На практике всегда берут избыток оксида меди для того, чтобы вещество полностью сгорело и чтобы не было потери углерода в виде оксида углерода (II), который не образует осадка с баритовой водой.

Для открытия CO_2 используют известную реакцию с баритовой водой, дающей белый осадок карбоната бария при пропускании через нее оксида углерода (IV):



Для открытия воды используют безводный сульфат меди. Белый порошок безводного сульфата меди CuSO_4 синее при попадании на него воды, превращающей его в синий кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ (медный купорос):

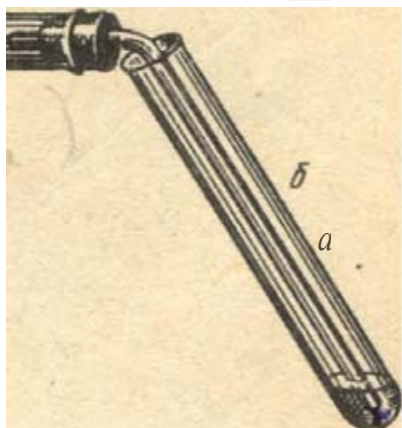
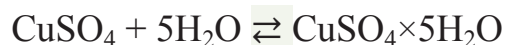


Рис. 1. Открытие углерода и водорода.

Для проведения эксперимента в пробирку *a* (рис. 1) насыпьте черного порошка оксида меди (II) на высоту около 10 мм. Добавьте одну лопаточку сахарозы и тщательно перемешайте, энергично встряхивая пробирку.

В верхнюю часть пробирки *a* введите в виде пробки небольшой комочек ваты (рис. 1). Насыпьте на вату тонкий слой белого порошка обезвоженного медного купороса. Закройте пробирку *a* пробкой с газоотводной трубкой. При этом конец трубки должен почти упираться в вату с CuSO_4 . Нижний конец трубки поместите в пробирку *b*, предварительно налив в нее около 0,5 мл баритовой воды. Конец газоотводной трубки должен быть погружен в баритовую воду.

Нагревайте пробирку *a* на пламени горелки. Если пробка плотно закрывает пробирку, то через несколько секунд из газоотводной трубки начнут выходить пузырьки газа. Как только баритовая вода помутнеет

вследствие выделения белого осадка BaCO_3 , пробирку **б** следует удалить. Держа за газоотводную трубку, продолжайте нагревать пробирку **а** по всей длине до ваты, пока пары воды не достигнут белого порошка обезвоженного медного купороса, находящегося на ватном тампоне, и не вызовут посинения его вследствие образования кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$. Если взят слишком большой кусок ваты, то она поглотит выделившиеся пары воды и посинения может не произойти.

Запишите уравнения приведенных реакций.

Обнаружив образовавшиеся продукты CO_2 и H_2O , устанавливают наличие в испытуемом веществе углерода и водорода. Ведь указанные элементы не содержались в добавленном оксиде меди, а, следовательно, могли находиться только во взятом для анализа органическом веществе.

Этот же принцип лежит в основе количественного элементного анализа органических веществ с той разницей, что берется определенная навеска исследуемого вещества и, кроме того, определяется масса образовавшихся CO_2 и H_2O . На основании полученных данных вычисляют сначала процентное содержание углерода и водорода в испытуемом веществе, затем, определив молекулярную массу вещества, выводят простейшую, так называемую элементную формулу вещества.

Опыт 2. Открытие азота сплавлением вещества с металлическим натрием. Принцип метода состоит в том, что при сплавлении с органическим веществом металлический натрий отщепляет от него азот вместе с углеродом, образуя цианид натрия. Схематически реакцию можно выразить следующим образом:

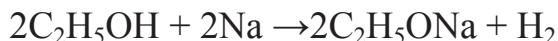


Образовавшийся цианид натрия открывается обычным способом, т. е. переводом в синюю берлинскую лазурь. Свое название цианид натрия и получил от латинского слова *caeruleus* - синий - по своей способности давать синюю окраску.

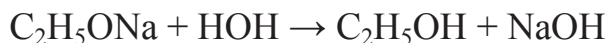
Для открытия азота 5-10 мг испытуемого вещества, например, несколько кристаллов мочевины, поместите в сухую пробирку. Прибавьте к мочеvine небольшой кусочек металлического натрия. Нагрейте осторожно смесь в пламени горелки. Когда мочевина расплавится, проследите, чтобы она смешалась с натрием. При этом иногда наблюдается небольшая вспышка. Нагревайте, пока получится

однородный сплав. Для успеха опыта необходимо, чтобы натрий плавился вместе с веществом, а не отдельно от него.

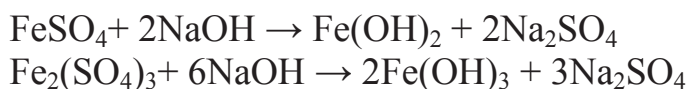
Когда пробирка остынет, добавьте в нее 5 капель этилового спирта для устранения остатков металлического натрия, который реагирует со спиртом не так бурно, как с водой. При этом происходит образование алкоголята натрия с выделением водорода:



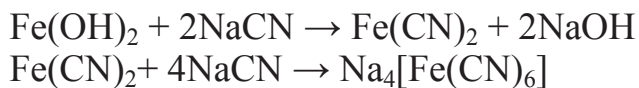
Убедившись, что остаток натрия прореагировал со спиртом (прекращается шипение от выделения пузырьков газа), добавьте в пробирку 5 капель воды и нагрейте ее на пламени горелки, чтобы все растворилось. При этом цианид натрия переходит в раствор, алкоголят натрия с водой образует едкую щелочь:



Добавьте в пробирку 1 каплю спиртового раствора фенолфталеина. Появление малиново-красного окрашивания показывает, что в растворе образовалась щелочь. После этого внесите в пробирку 1 каплю раствора железного купороса FeSO_4 , обычно содержащего примесь соли оксида железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. В присутствии щелочи, немедленно образуется грязно-зеленый осадок гидроксида железа (II) в смеси с желтым осадком гидроксида железа (III):

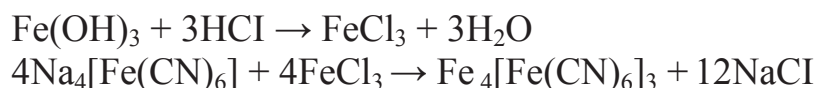


При наличии в растворе избытка цианида натрия гидроксид железа (II) образует комплексную желтую кровяную соль $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



Пипеткой нанесите в центр фильтровальной бумаги величиной 3×3 см 1 каплю мутной жидкости с пробирки, как только капля впитается, на ее место нанесите 1 каплю 2 н. раствора HCl .

После подкисления грязно-зеленый или желтоватый осадок гидроксидов железа (II) и (III) растворяется, при наличии азота немедленно появляется синее пятно, образовавшейся берлинской лазури:



При отсутствии азота после растворения гидроксидов железа синего пятна не образуется. Аналогичный результат получится и при неудачно проведенном опыте (неправильное сплавление). Подумайте, можно ли открыть азот, если после добавления фенолфталеина сначала добавить HCl до кислой реакции, а потом FeSO₄.

Опыт 3. Открытие серы сплавлением органического вещества с металлическим натрием. Принцип метода состоит в том, что при сплавлении натрия отщепляет от вещества серу, и образует сульфид натрия Na₂S, который открывается дальше обычным путем. Схематически эту реакцию можно изобразить следующим образом:



Для полноты реакции берут некоторый избыток металлического натрия.

Для открытия серы испытуемое вещество, например стрептоцид или сульфаниловую кислоту, поместите в сухую пробирку. Достаточно взять всего несколько крупинок вещества (5-10 мг).

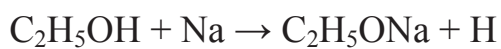
Добавьте к веществу кусочек металлического натрия (столбик длиной около 1 мм). Держа пробирку вертикально, нагрейте смесь докрасна, следя за тем, чтобы натрий плавился не отдельно, а в смеси с веществом, иначе опыт не удастся. Наблюдаемая иногда небольшая вспышка натрия не опасна. Когда пробирка остынет, прибавьте в нее 5 капель этилового спирта для устранения остатка металлического натрия, который со спиртом образует алкоголят натрия C₂H₅ONa. После окончания реакции (прекращение выделения пузырьков газа - водорода) добавьте для растворения сплава 5 капель воды и прокипятите, чтобы ускорить растворение. При этом сульфид натрия перейдет в раствор вместе с едким натром, который, однако, не мешает реакции открытия серы. При сплавлении с металлическим натрием органическое вещество, содержащее серу, часто обугливается, поэтому раствор сульфида натрия получится черным от присутствия частиц угля. Чтобы избавиться от них, так как они мешают реакции, возьмите кусочек фильтрованной бумаги размером 3×3 см, и, наклонив пробирку, смочите темной жидкостью сначала один угол бумажки, а затем другой. Частицы угля адсорбируются в центре бумажного сектора, а раствор сульфида натрия фильтруется и образует

концентрический бесцветный "вытек". Отступая на 3-4 мм от границы "вытека", нанесите маленькую каплю ацетата свинца $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$. Немедленно на границе соприкосновения "вытеков" появляются темно-коричневое окрашивание от сульфида свинца:

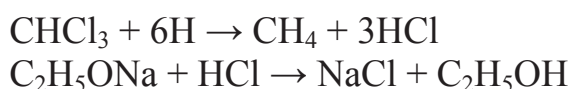


Вблизи границы другого "вытека" нанесите маленькую капельку (прикоснитесь концом пипетки) раствора нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$. Немедленно на границе "вытеков" появляется интенсивное красно-фиолетовое окрашивание, постепенно изменяющее свой цвет. Это цветная реакция на ион двухвалентной серы S^{2-} .

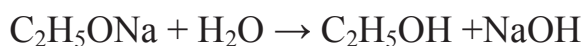
Опыт 4. Открытие хлора при действии водорода в момент выделения на органическое вещество. Поместите в пробирку 1 каплю хлороформа CHCl_3 . Добавьте 5 капель этилового спирта и кусочек металлического натрия (столбик длиной 1 мм). При этом происходит следующая реакция:



Обратите внимание на выделяющийся водород. Его можно зажечь в отверстия пробирки, если предварительно закрыть это отверстие пальцем, чтобы накопить водород, а потом поднести отверстие к пламени горелки. Водород в момент выделения отщепляет хлор от хлороформа и образует хлористый водород, реагирующий затем с образовавшимся алкоголем натрия:

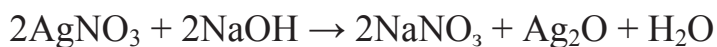


После того как прекращается выделение водорода, для растворения образовавшегося иногда белого осадка NaCl , нерастворимого в этиловом спирте, добавьте 2-3 капли воды. При этом избыток алкоголята натрия реагирует с водой, образуя щелочь:

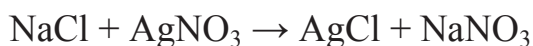


В присутствии щелочи нельзя открывать ион хлора, так как при добавлении раствора нитрата серебра немедленно выпадает

коричневый осадок оксида серебра, маскирующий белый осадок хлорида серебра:



Поэтому добавьте к раствору сначала 2-3 капли концентрированной азотной кислоты HNO_3 для нейтрализации щелочи, а затем уже 1 каплю 0,1 н. раствора AgNO_3 . При наличии хлора немедленно выпадает белый творожистый осадок хлорида серебра, нерастворимый в HNO_3 :



А.В.Степанов предложил использовать эту реакцию для количественного определения галогенов в органическом веществе.

При небольших количествах хлора вместо осадка появляется белая муть.

Ни в коем случае не следует брать для реакции больше 1 капли хлороформа, так как это только вредит чувствительности реакции. Остаток не вступившего в реакцию хлороформа еще до прибавления нитрата серебра дает с водой прочную эмульсию в виде беловатой мутной жидкости, которая будет маскировать появление белой мути от хлорида серебра.

Напишите уравнения приведенных реакций. Подумайте, можно ли при нейтрализации щелочи перед добавлением нитрата серебра взять соляную кислоту вместо азотной?

Опыт 5. Открытие хлора по зеленой окраске пламени (проба Бейльштейна). Получите перед занятием медную проволоку длиной около 10 см, загнутую на конце петлей и вставленную другим концом в небольшую корковую пробку. Держа за пробку, прокаливаете петлю в пламени горелки до исчезновения посторонней окраски пламени (признак загрязнения медной петли).

Остывшую петлю, покрытую черным налетом оксида меди (II), опустите в пробирку, на дно которой поместите каплю испытуемого вещества, например хлороформа. Смоченную веществом петлю вновь внесите в пламя горелки. Немедленно появляется характерная ярко-зеленая окраска пламени вследствие образования летучего соединения меди с хлором. Подобную же окраску пламени дают помимо хлористых и другие галогенсодержащие органические соединения [1].

СОЕДИНЕНИЯ С ОТКРЫТОЙ ЦЕПЬЮ. ПРЕДЕЛЬНЫЕ (НАСЫЩЕННЫЕ) И НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ (НЕНАСЫЩЕННЫЕ) УГЛЕВОДОРОДЫ

Химические соединения, в структуре молекул которых присутствуют и водород и углерод называются углеводородами. Углеводороды бывают двух видов: предельные (насыщенные) и непредельные (ненасыщенные). Предельные углеводороды отличаются от непредельных тем, что

- в первых атомы углерода между собой связаны простыми одинарными связями,

- во вторых существуют также и кратные (двойные, тройные и т.д.) связи.

Одинарная связь атома углерода с другими атомами (включая и атомы углерода) являет собой σ -связь, соединяющая ядра связываемых атомов, путем перекрывания гибридных (sp^3 -, sp^2 -, sp -)электронных орбиталей вдоль осевой линии. А вот кратные связи атома углерода с другими атомами (включая и атомы углерода) относятся к π -связям, в которых ядра взаимодействующих атомов соединяются не гибридными, а p -орбиталями по обе стороны осевой линии. Надо отметить, что π -связи характеризуются большей подвижностью и степень их прочности, по сравнению с σ -связями, существенно слабее [2].

Расположение π -связей в различных соединениях может быть различной. Например, в этилене π -связь находится в плоскости, прямо перпендикулярной плоскости нахождения σ -связей, а в ацетилене, присутствующие две π -связи, расположены в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.

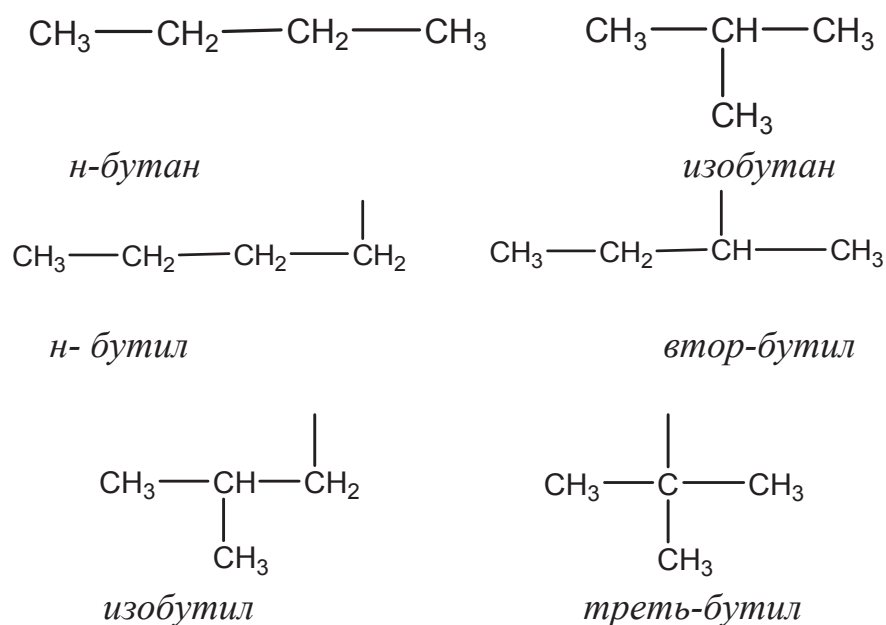
Предельные углеводороды образуют гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n+2} , который по иному именуют еще рядом *метана*, по названию простейшего представителя данного класса соединений.

При отторжении одного атома водорода от алкана мы получим радикал, представленный общей формулой C_nH_{2n+1} . Радикал (R) называют алкилом и обозначают Alk. В названии отличие алканов от радикалов заключается в том, что в первых используется суффикс *-ан*, а во вторых – суффикс *ил*.

В таблице ниже приведен перечень алканов и их радикалов (алкилов)

Алканы	Алкилы
CH_4 метан	CH_3 - метил
C_2H_6 этан	C_2H_5 -этил
C_3H_8 пропан	C_3H_7 -пропил
C_4H_{10} бутан	C_4H_9 - бутил
C_5H_{12} пентан	C_5H_{11} - пентил (амил)
C_7H_{14} гексан	C_6H_{13} - гексил
C_7H_{16} гептан	C_7H_{15} - гептил
C_8H_{18} октан	C_8H_{17} -октил
C_9H_{20} нонан	C_9H_{19} - нонил
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ -децил
$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ ундекан	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ - ундецил
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ додекан	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ - додецил

Ни все алканы могут иметь изомеры. Изомеры есть у алканов, число атомов углерода которых более трех. Простейшим представителем насыщенных (предельных) углеводородов, способный существовать в виде изомера является бутан:



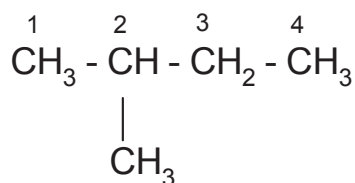
Надо сказать, что изомерия насыщенных углеводородов находится в прямой зависимости от строения углеродного скелета, а вот названия зависят от расположения атома радикала, обладающего свободной валентностью. Однако бывают случаи, когда два разных, но входящих

в одну группу, соединений, имеют аналогичное расположение атома радикала, обладающего свободной валентностью, например, в радикалах *н-бутила* и *изобутила* свободной валентностью обладает и в том и другом случае первичный (т. е. соединенный с одним соседним атомом углерода) углеродный атом. При таком раскладе радикал, с неразветвленной цепью относится к *нормальным бутилам*, а радикал с разветвленной цепью называют *изобутилом*. К началу наименования радикалов, в наличие которых на конце неразветвленной цепи две метильные группы, принято условно добавлять приставку *изо*. Радикал *втор-бутил* своим названием обязан тому, что свободной валентностью обладает вторичный (т.е. связанный с двумя соседними атомами углерода) углеродный атом. Наименование *треть-бутил* связано с тем, что свободная валентность данного радикала присутствует у третичного углеродного атома.

Углеводородам с разветвленной цепью наименования даются на основе двух, наиболее широко известных и активно применяемых, номенклатур.

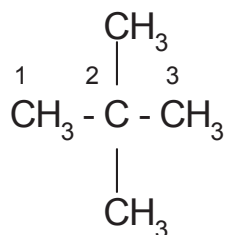
В соответствие с первой, *рациональной* (надо помнить, что названия номенклатур даются условно), своим наименованиям углеводороды обязаны простейшему представителю данного класса соединений – метану, принятого за основу, из которой выводятся все остальные более сложные углеводороды. Названия даются следующим образом: сначала называют радикалы (в порядке увеличения молярной массы), находящиеся рядом с атомом углерода (остатком метана), после чего прибавляют наименование соединения, принятого за основу – *метан*.

В соответствие со второй номенклатурой – *международной*, за основу принято брать наименование алкана с максимально удлиненной (без ответвлений) цепью углеродных атомов. Нумерация осуществляется с конца ближнего к разветвлению атома углерода. Сначала цифрами указывают положение радикалов, затем их название, после пишут наименование углеводорода, принятого за основу:

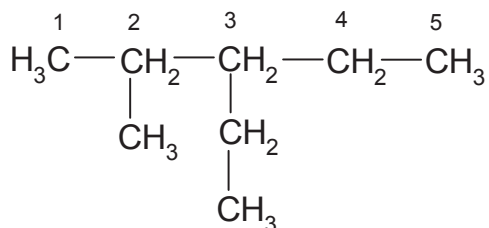


диметилэтилметан (РН),

2-метилбутан (МН)



тетраметилметан (РН),
2,2-диметилпропан (МН)



диэтилизопропилметан (РН),
2-метил-3-этилпентан (МН)

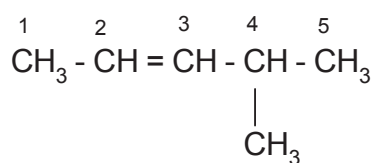
Международная номенклатура (International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)) считается на сегодняшний день более современной и совершенной.

Углеводороды, атомы углерода которых соединены одной двойной связью, называют этиленовыми углеводородами.

Этиленовые углеводороды (олефины, алкены) образуют одноименный гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n} .

В соответствии с рациональной номенклатурой наименования их происходят от наиболее низшего члена гомологического ряда – этилена. Названия этиленовые углеводороды получают следующим образом: сначала называют (в порядке усложнения) радикалы, расположенные около атома углерода (остаток этилена), после чего добавляют наименование соединения, принятого за основание – этилен.

В соответствии с IUPAC номенклатурой при наименовании углеводородов за основу берут максимально удлиненную цепь углеродных атомов с двойной связью и производят нумерацию атомов углерода. Нумерацию цепи начинают со стороны, где ближе двойная связь. Сначала называют основную цепь с суффиксом *-ен*, а в конце указывают расположение двойной связи:



Метилизопропилэтилен (РН)

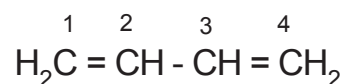
4-метилпентен-2 (МН)



метилиэтилен (РН)

пропен (МН)

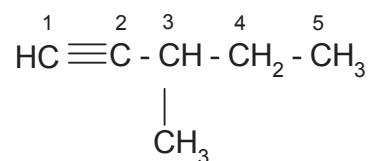
В названии углеводородов, в структуре молекул которых присутствуют сразу две двойные связи, перед суффиксом *-ен* ставят частицу *ди-*:



бутадиен-1,3

Нередко свои названия алкены получают по составу без учета разветвленности (исключение составляет бутилен), применяя окончание *-илен*, например, C_3H_6 – пропилен, C_2H_4 – этилен, и др.

Углеводороды, в молекуле которых присутствуют тройные связи, называют ацетиленовыми углеводородами или алкинами с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Наименования алкинов образуются как и у алканов, только по рациональной номенклатуре за основу берется *ацетилен*, а по международной номенклатуре вместо окончания *-ан*, присущий насыщенным углеводородам, используется *-ин* :



втор-бутилацетилен (РН)

3-метилпентин-1 (МН)



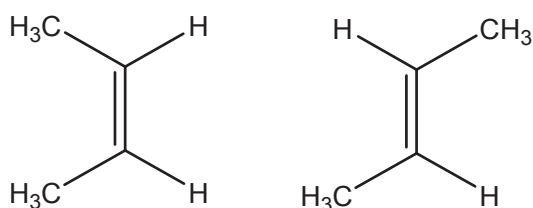
метилацетилен (РН)

пропин (МН)

Непредельные (ненасыщенные) углеводороды характеризуются тем, что все они имеют два типа изомеров: изомерия цепи и изомерия положения кратной связи. Помимо этого, алкены, содержащие два и более радикалов у обоих атомов углерода, соединенных двойной

связью, могут быть представлены в виде пространственных изомеров, в соответствие с расположением замещающих групп по отношению к двойной связи. Такой тип изомерии известен под названием *цис-транс*- или геометрическая изомерия.

Изомер, у которого одинаковые замещающие группы расположены по одну сторону от плоскости двойной связи называются *цис-изомером*. А изомер, у которого одинаковые замещающие группы расположены по разные стороны от плоскости двойной связи называется *транс-изомером*.



цис-бутен-2 *транс-бутен-2*

Насыщенные или предельные углеводороды отличаются устойчивостью к реагентам разного типа и для них характерны реакции замещения.

Ненасыщенные углеводороды обладают большей реакционной способностью и для них типичны реакции присоединения, полимеризации и окисления, а для ацетиленовых характерны еще и реакции замещения водорода при тройной связи на металл.

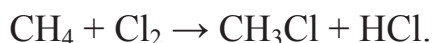
Надо отметить, что в реакциях замещения водорода при тройной связи на металл особенно сильно обнаруживаются кислотные свойства ацетилена, основная причина которых кроется в проявлении более сильных электроотрицательных свойств атома углерода в положении sp -гибридизации по сравнению с sp^2 - и sp^3 -гибридизацией (электроотрицательность 2,8 и 2,5) что сопровождается сдвигом электронных плотностей в молекуле.

Стоит обратить внимание на то, что гомологи в обычных условиях проявляет далеко не одинаковые физико-химические характеристики. Например, первые четыре самых низших представителя алканов - метан, этан, бутан и пропан – при комнатной температуре представляют собой плохо растворимые в воде газы, не имеющие цвета и запаха. При такой же температуре идущие следом гомологи (C₅-C₁₅) являются жидкостями. Гомологи, относящиеся к высшим (C₁₆ и выше) представляют собой твердые вещества.

Особо надо отметить, что алканы, вне зависимости от того, в каком физическом состоянии они представлены – твердом, жидком или

газообразном - по своей сути инертны, так как образуемые в них практически каждым атомом углерода ковалентные связи малополярны, что и делает данную группу химических соединений весьма инертными.

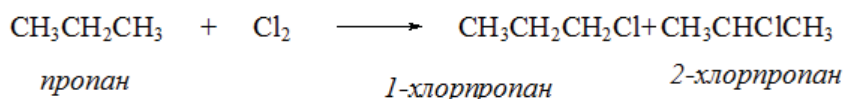
Участвуют алканы, как правило, лишь в реакциях замещения и требуют более жестких условий проведения (высокая температура, яркое освещение), что делает возможным замещение водорода на галоген (Cl, Br) и нитрогруппу (NO₂), например, при обработке метана хлором:



Реакции замещения с участием алканов протекают с радикальным разрывом связей C-H.

По причине смещения электронной плотности к атому хлора и увеличения подвижности остающихся атомов водорода, вторая и все последующие этапы реакции замещения с участием алканов проводятся в менее жестких условиях. В результате реакции мы получаем: CH₃Cl - хлорметан, CH₂Cl₂ - дихлорметан, HCCl₃ - трихлорметан (хлороформ), CCl₄ - тетрахлорметан.

Реакция замещения алканов, в которых помимо первичных присутствуют еще и вторичные и/или третичные атомы углерода, как правило, сопровождается получением смеси однозамещенных продуктов (т. е. в каждой молекуле замещается один атом водорода), в частности, например:

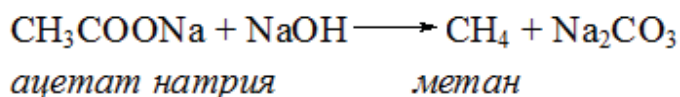


Насыщенные (предельные) углеводороды с циклическим строением называются циклоалканы с общей формулой гомологического ряда C_nH_{2n} (n ≥ 3). Как видим, приведенная химическая формула является идентичной для всех алкенов.

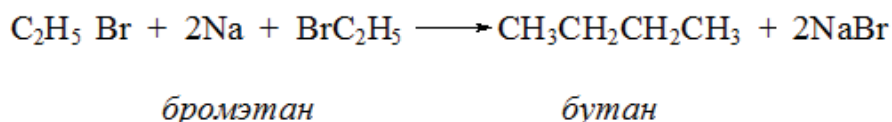
Основными циклоалканами являются: циклопентан C₅H₁₀, циклогексан C₆H₁₂.

В обычных условиях C₅H₁₀ и C₆H₁₂ представляют собой жидкости без цвета и запаха, плохо растворимые в воде. Химические свойства циклоалканов ни чем особо не отличаются от химических свойств алканов. Существует несколько методов получения алканов, которые успешно используются в современных химических лабораториях, например:

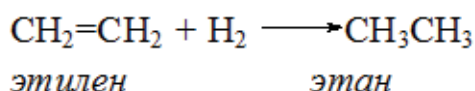
1) реакция сплавления гидроксида натрия с солями карбоновых кислот:



2) действие натрия на галогенпроизводные углеводороды (реакция Вюрца):



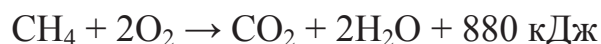
3) реакция гидрирования этиленовых углеводородов (катализаторы Pt, Pd, Ni):



В промышленных масштабах циклоалканы синтезируют из нефти, каменного угля, природного газа.

В химической промышленности алканы довольно активно применяются в качестве сырья для производства, например бензина, мазута, керосина, а вот циклоалканы широко используются в различных химических реакциях для получения некоторых химических соединений, например адипиновой кислоты, циклогексанола и др.

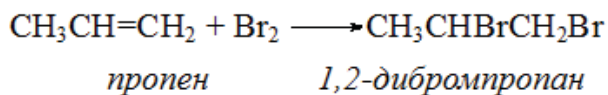
Метан – это природный газ и потому, соответственно, широко используется как в промышленности, так и в быту. Способность при горении выделять значительное количество теплоты делает метан одним из самых востребованных топлив:



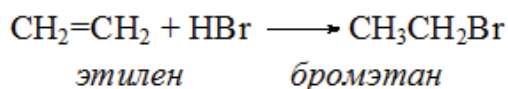
В обычных условиях алкены $\text{C}_2\text{-C}_4$ представляют собой практически нерастворимые в воде бесцветные газы. Газообразные алкены характеризуются наличием едва ощутимого запаха нефти. Последующие алкены (C_{19} и выше) при комнатной температуре являются твердыми веществами, а вот алкены $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ при тех же условиях представляют собой жидкости.

Основные химические характеристики алкенов обусловлены тем, что π -связи можно легко разорвать, так как они слабее, чем σ -связи,

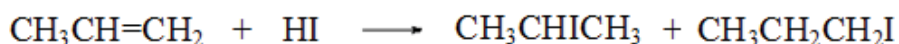
поэтому для них характерны реакции присоединения, в ходе которых у нас есть возможность получить насыщенные органические соединения. Реакции эти проводятся в мягких условиях, зачастую при невысоких температурах и в растворителях таких как вода, CCl_4 и др.:



Точно так же протекает реакция алкенов с бромоводородом:

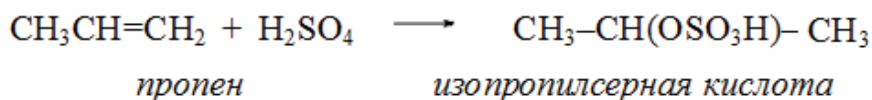


Присоединение несимметричных алкенов к галогеноводородам может привести в теории к двум продуктам реакции:



В ходе реакции присоединения галогеноводородов к несимметричным алкенам, водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода, а галоген к наименее гидрогенизированному атому углерода (правило Марковникова). Единственный продукт, который получаем в ходе этой реакции - $\text{CH}_3\text{CHICH}_3$.

Реакция присоединения воды в присутствии серной кислоты, так же протекает по правилу Марковникова и осуществляется в два этапа: на первом этапе образуется алкилсерная кислота, т. е. H_2SO_4 присоединяется к алкену:

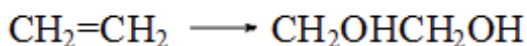


На второй стадии протекает реакция гидролиза (необратимая), что приводит к образованию пропанола-2:

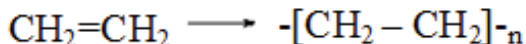


В нейтральной среде на холоде (+/- 0°C) под действием алкенов раствор перманганата калия обесцвечивается, при этом образуются

двухатомные спирты (гликоли):

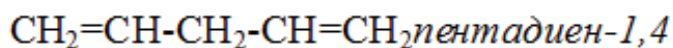
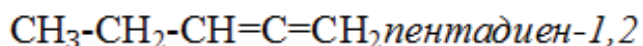


Для алкенов характерны реакции полимеризации:

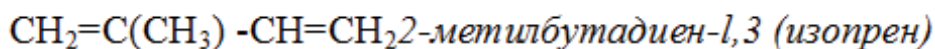
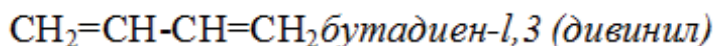


Идентификацию алкенов можно провести путем обесцвечивания бромной воды и раствора KMnO_4 .

Ненасыщенные (непредельные) углеводороды, в структуре молекул которых присутствуют две связи $\text{C}=\text{C}$ называются алкадиенами (общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ($n \geq 3$)).

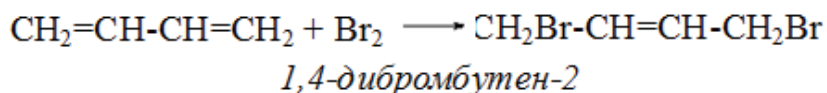


В повседневной практике наибольшее применение имеют сопряженные диены, в структуре молекул которых $\text{C}=\text{C}$ связи разграничены одинарной связью $\text{C}-\text{C}$:

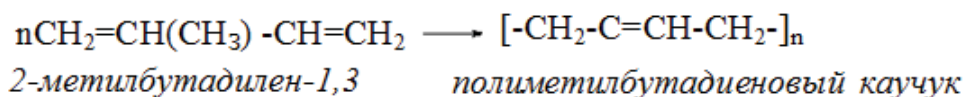
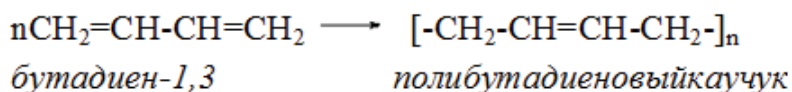


Изопрен (более традиционное и часто используемое название *метилбутадиена-1,3*) – это низкокипящая ($+34^\circ\text{C}$) жидкость. Дивинил (более традиционное и часто используемое название *бутадиена-1,3*) представляет собой бесцветный газ, легко сжижающийся при $-4,5^\circ\text{C}$.

Несмотря на то, что алкадиенам так же, как и алкенам свойственны реакции присоединения, тем не менее, в таких реакциях, сопряженные диены проявляют не характерные для них признаки. В частности, в ходе реакций образуются продукты 1,4-присоединения с одной двойной связью в центре, после чего идет синтез 1,2,3,4-тетрабромбутана:

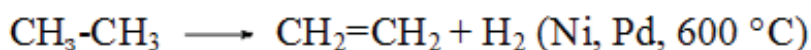


Способность алкадиенов полимеризоваться используется для производства каучука:



Выделенный в природе каучук представляет собой полиметилбутадиеновый каучук (натуральный каучук), а вот искусственно синтезируемый каучук называется полибутадиеновым. Впервые синтетический каучук был получен выдающимся русским ученым-химиком, основоположником промышленного способа получения каучука С.В. Лебедевым в 1932 г.

Алкены в промышленных масштабах получают реакцией каталитического дегидрирования:

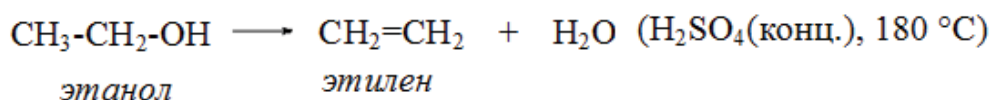


Существует несколько методов получения алкенов в лабораторных условиях:

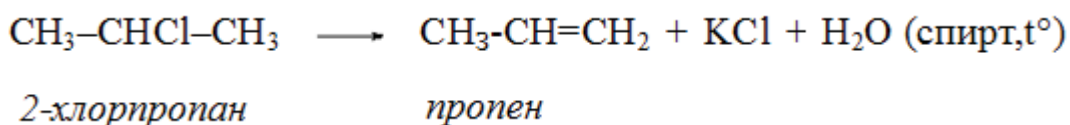
1) метод отщепления галогенов от дигалогенопроизводных (реакция дегалогенирования):



2) метод отщепления воды от спиртов (реакция дегидратации спиртов)

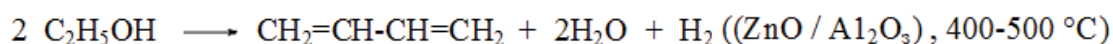


3) метод отщепления в среде спиртового раствора щелочи (KOH) галогеноводорода от моно-галогенопроизводного (реакция дегидрогалогенирования):

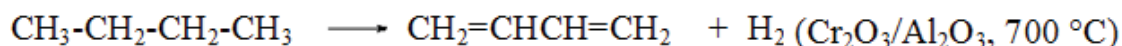


Дивинил в промышленности получают следующим образом:

1) синхронное отщепление воды и водорода от этанола на катализаторе (метод Лебедева):



2) дегидрирование бутана:

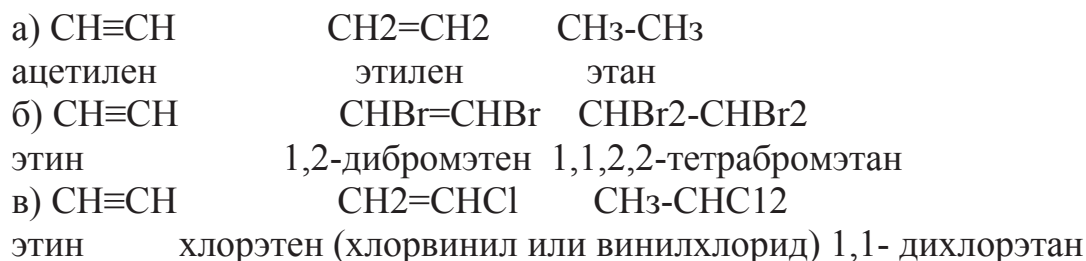


Диеновые углеводороды в промышленных условиях используются для производства искусственного каучука, а вот алкены широко используются в синтезе пластмассы, синтетического топлива и др.

Ненасыщенные (непредельные) углеводороды с тройной связью $\text{C}\equiv\text{C}$ в молекулах называются алкины и с общей химической формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ (при $n\geq 2$). Первым представителем этого ряда является ацетилен (этин) C_2H_2 и потому алкины часто называют углеводородами ряда ацетилена. Помимо ацетилена (этина) простейшими представителями данной группы химических соединений также являются C_3H_4 - пропин (метилацетилен), C_4H_6 – бутин, имеют два изомера: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ *бутин-1*, $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ *бутин-2*

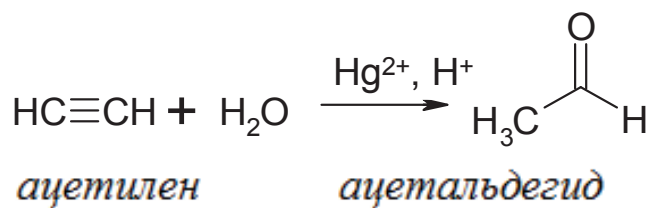
Все они при обычных условиях представляют собой бесцветные газы не растворимые в воде, кроме ацетилена, который способен растворяться немного в воде: 1,21 г C_2H_2 в 1 л H_2O при 20°C . По химическим свойствам от всех отличается бутин-2, представляя собой легко кипящую жидкость, со слабым ароматным «эфирным» запахом.

Ацетилены в наличие имеют две π -связей, также их атомные орбитали углерода у тройной связи имеют линейное строение, что обуславливает их химические свойства (например, предрасположенность к реакциям поэтапного присоединения водорода, хлора, брома, галогеноводородов, воды):

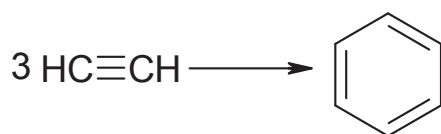


Присоединение HCl к хлорэтену осуществляется по способу Марковникова.

г) реакция Кучерова (гидратация на катализаторе)



Из ацетилена можно получить бензол. Синтез бензола проводится с помощью способа циклизации (пропускание ацетилена над нагретым до 600 °С активированным углём):



Из хлорвинила методом полимеризации можно получить различные ПВХ - синтетический полимер (поливинилхлорид), основа пластмассы, волокон и пленок.

Трудно в нашей современной жизни представить сферу деятельности, где бы не применялись ПВХ. Трубы, ленты для изоляции электропроводов, синтетическая кожа, строительная пена и многое другое – все это ПВХ.

Существует несколько способов определения подлинности алкинов. Общим для всех алкинов является цветная реакция на КМпО₄ (при взаимодействии с алкинами раствор обесцвечивается). Для алкинов с тройной связью на конце характерна также реакция с Cu (I), в результате которой выпадает осадок красно-бурого цвета.

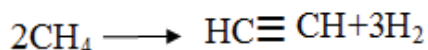


В прошлом ацетилен получали способом гидролиза ацетиленида кальция (дикарбида):

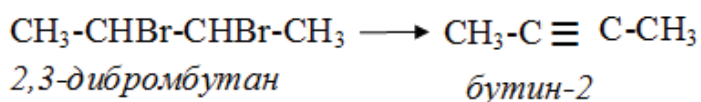


При таком методе ацетилен получал в придачу резкий, отталкивающий «карбидный» запах, причина которого кроется в примесях, в первую очередь фосфина PH₃.

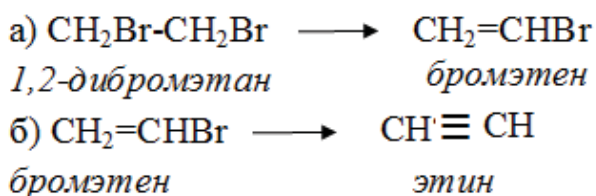
Более современным методом является термическое разложение (пиролиз) метана:



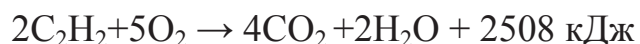
В условиях лабораторного практикума получение ацетилена и его гомологов чаще всего проводят реакцией взаимодействия дигалогенопроизводных алканов со щелочами в спиртовом растворе при нагревании. Для успешного проведения реакции необходимо соблюдать следующее условие: атомы галогенов должны быть при соседних атомах углерода:



Данную реакцию можно провести в одну стадию, однако чаще всего его проводят в два этапа:



В химической промышленности углеводороды ряда ацетилен, и в первую очередь сам ацетилен, широко востребованы как исходное сырье для получения органических веществ. Помимо этого, ацетилен активно применяется для автогенной сварки и резки металлов. Этим качеством ацетилен обязан своей высокой теплотворной способности сгорания:



Одним из современных методов определения подлинности углеводородов является инфракрасная (ИК) спектроскопия. ИК-спектры углеводороды ряда ацетилен наблюдаются полосы поглощения при 2850-3000 см⁻¹ (валентные колебания С-Н), 1300-1500 см⁻¹ (деформационные колебания С-Н в метильной и метиленовой группах) и слабо характерную полосу поглощения при 700-1300 см⁻¹ (валентные колебания С-С). Алкены имеют в ИК-спектрах характерное поглощение при 3100, 1420 и 915 см⁻¹ (=С-Н) и 1650 см⁻¹ (валентные колебания С=С), когда двойная связь расположена на конце цепи). ИК-спектры алкинов имеют полосу поглощения при 2300-2100 см⁻¹ (С≡С-Н) и 3300 см⁻¹ (≡С-Н).

Опыт 6. Получение метана из ацетата натрия. В пробирку, снабженную пробкой с газоотводной трубкой (рис. 1), поместите смесь примерно равных количеств обезвоженного (сплавлением) ацетата натрия и натронной извести на высоту около 10 мм. Держа пробирку в горизонтальном положении, нагрейте ее в пламени горелки и подожгите газообразный метан, выделяющийся из отверстия пробирки (вначале газоотводную трубку можно удалить). Обратите внимание на то, что метан горит несветящимся пламенем. Иногда оно бывает окрашено в желтый цвет за счет натрия, содержавшегося в исходной смеси.

Из данного опыта могли убедиться, что при нагревании ацетата натрия с едким натром (практически берется натронная известь, т.е. смесь едкого натра и гидроксида кальция, так как чистый едкий натр разъедает стекло при нагревании) происходит образование метана. Одновременно образуется карбонат натрия, наличие которого можно обнаружить, если после остывания пробирки добавить в нее 2-3 капли 2 н. раствора HCl . Выделяются пузырьки CO_2 .

Напишите уравнение реакции получения метана.

Опыт 7. Свойства алканов. На предметное стекло нанесите на некотором расстоянии друг от друга по 1 капле раствора перманганата калия, бромной воды и концентрированной серной кислоты. Смешайте каждую из капель с каплей вазелинового масла (смесь предельных углеводородов).

Что вы при этом наблюдаете? Сделайте вывод о реакционной способности алканов.

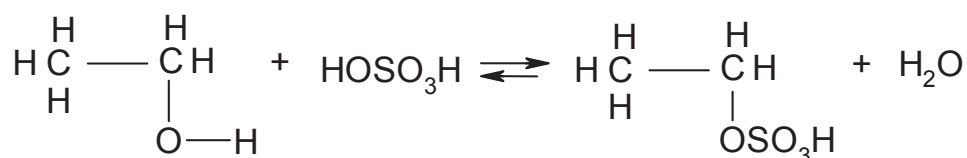
Опыт 8. Получение и свойства этилена. В пробирку *а* (рис.2) поместите 8 капель концентрированной серной кислоты H_2SO_4 , 4 капли этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и несколько крупинок оксида алюминия Al_2O_3 в качестве катализатора. Закройте пробирку *а* пробкой с газоотводной трубкой и конец ее опустите в пробирку *б* с 4 каплями насыщенной бромной воды. Нагревайте пробирку *а* на пламени горелки. Убедившись, что бромная вода быстро обесцвечивается, немедленно опустите конец газоотводной трубки в заранее приготовленную пробирку *б* с 1 каплей 0,1 н. KMnO_4 и 5 каплями воды. Продолжая нагревание пробирки *а*, обратите внимание на быстрое обесцвечивание розового раствора перманганата калия. (Под обесцвечиванием понимают потерю первоначальной розовой окраски раствора. При избытке KMnO_4 могут выпасть бурые хлопья оксида марганца).



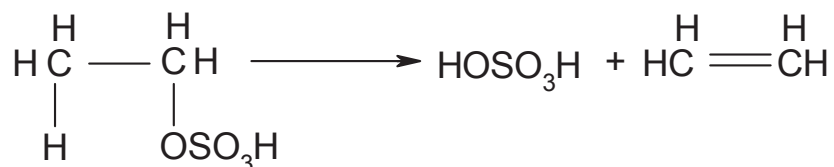
Рис. 2. Получение этилена.

Тотчас же удалите пробирку *б* и подожгите газообразный этилен у конца газоотводной трубки. Убедитесь в том, что он горит, причем светящимся пламенем.

Разберемся в ходе проделанных реакций. При взаимодействии этилового спирта и концентрированной серной кислоты происходит выделение воды так же, как при образовании соли при смешении основания и кислоты. Получается сложный эфир, кислый этиловый эфир серной кислоты (этилсульфат), формально аналогичный кислой соли серной кислоты:

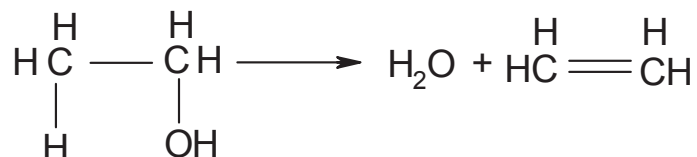


При нагревании сложного кислого эфира остаток серной кислоты отщепляет атом водорода, стоящий у соседнего атома углерода. При этом регенерируется серная кислота и выделяется газообразный этилен - непредельное соединение:



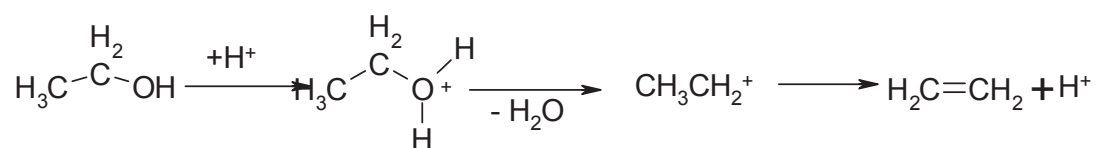
этилен

Таким образом, серная кислота отнимает от этилового спирта молекулу воды, ее часто называют водоотнимающим средством:



Для этой реакции могут использоваться и другие кислоты, например, фосфорная H_3PO_4 .

В зависимости от условий механизм реакции может быть иным:

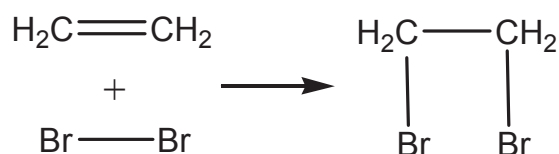


Первая стадия - протонизация спирта, присоединение протона к неподеленной электронной паре атома кислорода. Образующаяся положительно заряженная частица легко теряет воду, превращаясь в карбокатион, который стабилизируется с отщеплением протона.

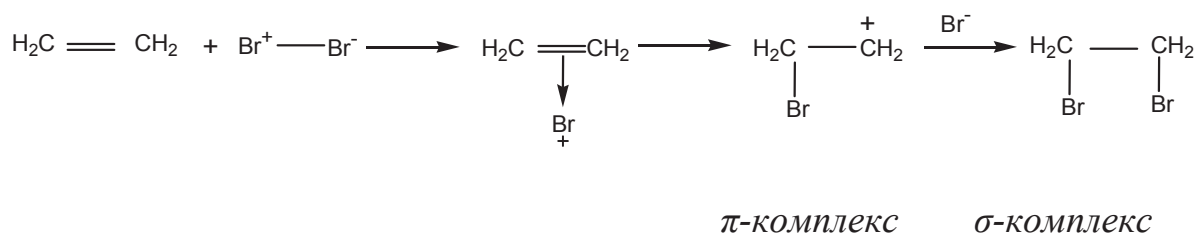
Дегидратация спирта может проводиться и при пропускании его паров через нагретую до 350 °С трубку, наполненную, например, оксидом алюминия.

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

Согласно электронным представлениям, двойная связь осуществляется, помимо прочной σ -связи, мало устойчивой π -связью. В ряде случаев она легко разрывается, и по месту разрыва происходит присоединение различных элементов – брома, кислорода и т. п. Например, из этилена при действии брома получается 1,2-дибромэтан:

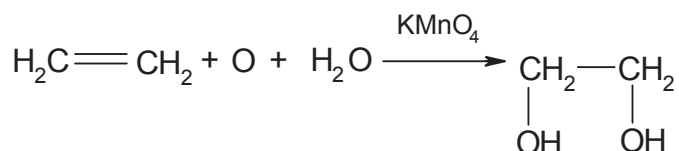


Присоединение брома можно наблюдать по быстрому исчезновению желтой окраски бромной воды. Механизм реакции:



В первой стадии реакции образуется нестойкий π -комплекс с бромкатионом или положительным концом молекулы брома, во второй стадии с расщеплением двойной связи образуется карбокатион (иногда называемый σ -комплексом), т. е. происходит электрофильное присоединение A_E . В последней стадии карбокатион присоединяет анион брома, образуя продукт реакции - бромистый этилен, или 1,2-дибромэтан.

При добавлении раствора перманганата калия в водной среде наряду с кислородом этилен присоединяет молекулу воды и образует двухатомный спирт - этиленгликоль (реакция Вагнера):



При этом, естественно, происходит разрушение перманганата калия, обнаруживающееся по исчезновению розовой окраски раствора. Розовый раствор перманганата калия и желтый раствор брома (бромная вода) являются реактивами на двойную связь.

Напишите уравнение горения этилена. Почему этилен горит светящимся пламенем?

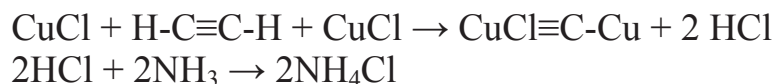
Опыт 9. Получение ацетилена и его свойства. В пробирку *a* (рис. 2) поместите маленький кусочек карбида кальция CaC_2 . Добавьте 2 капли воды. Немедленно начинается выделение газообразного ацетилена. Обратите внимание на характерный запах технического ацетилена, обусловленный наличием ядовитых примесей (фосфористого водорода PH_3). Химически чистый ацетилен не имеет запаха. Зажгите ацетилен у отверстия пробирки. Убедившись, что он горит светящимся или даже коптящим пламенем, немедленно закройте отверстие пробирки *a* пробкой с газоотводной трубкой и конец трубки погрузите, в пробирку *б* с 5 каплями воды, подкрашенной 1 каплей 0,1 н. раствора KMnO_4 . Розовый раствор быстро обесцвечивается. Добавьте в пробирку *a* с CaC_2 еще 2 капли воды и опустите конец газоотводной трубки в пробирку *б* с 5 каплями бромной воды. Наблюдается постепенное обесцвечивание бромной воды. Под конец реакции введите в отверстие пробирки *a* полоску фильтровальной бумаги, смоченной бесцветным аммиачным раствором хлорида меди (I) CuCl . Появляется красновато-коричневое окрашивание вследствие образования ацетиленистой меди $\text{Cu}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cu}$.

В пробирку *a* по окончании выделения ацетилена добавьте 1 каплю спиртового раствора фенолфталеина. Появляется ярко-красное окрашивание.

Напишите схему реакции получения ацетилена и дайте объяснение изменению окраски фенолфталеина.

Наличие ацетилена обнаруживается по его горению и образованию ацетиленистой меди.

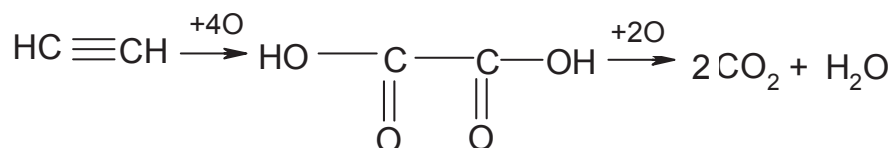
Образование ацетиленистой меди можно выразить уравнением



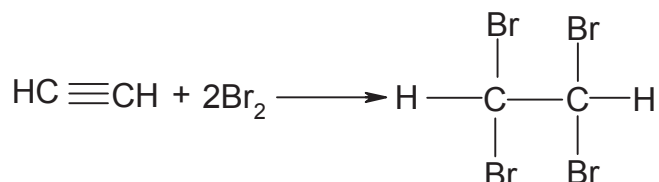
Ацетиленистая медь образуется только в присутствии аммиака (практически берется аммиачный раствор CuCl). Реакция очень чувствительна. Врачи применяют ее для открытия следов ацетилена в воздухе цехов промышленных предприятий, пользующихся ацетиленом.

Ацетиленистая медь требует осторожного обращения. В высушенном виде она очень опасна, так как взрывается при ударе и нагревании.

Непредельный характер ацетилена, обусловленный, согласно электронным представлениям, двумя непрочными π -связями, обнаруживается по обесцвечиванию розового раствора перманганата калия и желтого раствора бромной воды. В условиях опыта в первом случае происходит окисление ацетилена по месту разрыва π -связи с промежуточным образованием щавелевой кислоты, которая окисляется до окиси углерода (IV):



Во втором случае по месту разрыва π -связей присоединяется бром с образованием 1,1,2,2-тетрабромэтана.



Вопросы к контрольной работе

1. Назовите характерные свойства ниже перечисленных химических веществ, отличающие их друг от друга:

- а) гексан, гексен-1 и гексин-1;
- б) пентин-1 и пентин-2;
- в) этилен и ацетилен;
- г) смесь предельных и непредельных углеводородов?

2. Напишите максимальное количество структурных формул изомеров тексана и укажите их наименования в соответствии с рациональной и международной номенклатурой.

3. Напишите максимальное количество структурных формул этиловых (C_4H_8) ацетиленовых и диеновых (C_4H_6) углеводородов и укажите их наименования в соответствии с рациональной и международной номенклатурой.

4. Напишите структурные формулы следующих углеводородов: а) диметилбутилметан; б) 2-метил-3-этилгексан; в) изопропилэтилен; г) 2-метилбутен-2; д) изобутилацетилен; е) 3-этилпентин-1; ж) дивинил; з) винулацетилен.

5. Напишите формулы цис-транс-изомеров гексена-2.

6. Посредством химической реакции C_4H_8 с HBr происходит превращение углеводорода в третичное бромпроизводное, а реакция углеводорода C_4H_8 с Br_2 дает нам $C_4H_6Br_2$. При озонировании с последующим разложением озонида водой получаем $HCHO$ и CH_3COCH_3 . Приведите химизм указанных реакций и напишите структурную формулу исходного углеводорода.

7. Благодаря какой химической реакции можно легко различить метилацетилен и диметилацетилен?

8. Приведите химизм реакций Кучерова для этилацетилена.

9. Приведите химизм реакций взаимодействия гексадиена-1,3 с 1 молекулой хлора, с 1 молекулой водорода.

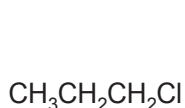
10. Приведите химизм реакций взаимодействия этилэтилена с бромистым водородом. Назовите правило, которое при данной реакции применяется и как оно трактуется в свете последних электронных представлений?

ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

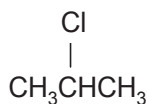
Химические соединения, образование путем замены в углеводородах атомов водорода на один или несколько атомов галогена называются галогенпроизводными [3].

По положению атома галогена в углеродной цепи они делятся на первичные, вторичные и третичные. Если атом галогена присоединен к первичному углеродному атому, т. е. атому, связанному только с одним углеродом, галогенпроизводное называется первичным. Если галоген присоединен к углероду, связанному с двумя другими атомами углерода, т. е. вторичному, галогенпроизводное называют вторичным. Если галоген стоит у третичного атома углерода, галогенпроизводное называют третичным.

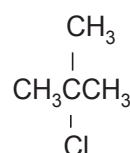
Ниже приведены примеры строения всех трех видов галогенопроизводных:



первичный хлористый пропилен



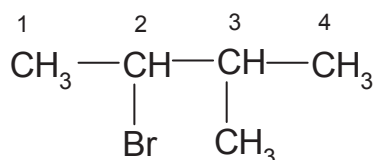
вторичный хлористый пропилен



третичный хлористый бутан

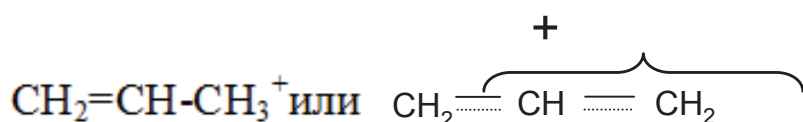
В зависимости от количества атомов галогена в молекуле галогенпроизводные делятся на *моно-*, *ди-*, *три-* и т. д.. Кстати, моногалогенпроизводные в некоторых случаях называют еще галогеналкилами.

В основном все галогенопроизводные имеют тривиальные названия, однако они имеют и более научно обоснованные наименования. По рационально-функциональной номенклатуре, допустим, наименования галогенопроизводных образуются от наименования, соединенного с галогеном радикала, к которому добавляют слово - *хлорид* (например, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ – винилхлорид или хлористый винил и др.). В соответствии с систематической номенклатурой названия, выбирают самую длинную неразветвленную цепь углеродных атомов, содержащую в молекуле. Счет углеродных атомов ведут со стороны галогена, указывая числами его расположение, после пишут их наименование, а в конце указывают название углеводорода,



2-бром-3-метилбутан

Галогенпроизводные представляют собой класс наиболее реакционноспособных химических соединений. Объясняется это большой электроотрицательностью атомов галогенов. Связь углерод-галоген сильно полярна и потому склонна к разрыву. Подвижный галоген легко замещается на другие атомы и группы атомов. Однако если галоген стоит у углерода, связанного двойной связью, например $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, то вследствие сопряжения неподеленной электронной пары атома галогена с близко расположенными π -электронами двойной связи подвижность атома галогена уменьшается. В некоторых химических соединениях, в силу их определенных способностей, подвижность галогена, наоборот, еще больше повышается. Одним из таких соединений является хлористый аллил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$. Объясняется это явление тем, что хлористый аллил и ему подобные соединения способны в ходе реакции довольно легко образовывать ион галогена и карбокатион, в результате чего положительный заряд аллил-катиона частично восполняется, находящимися рядом электронами двойной связи, что приводит к его стабилизации.

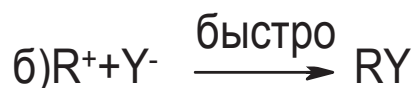


Реакции замещения галогена в галогенпроизводных являются реакциями нуклеофильного замещения S_n . Различают два механизма нуклеофильного замещения:

1) $\text{S}_\text{n}2$ -механизм - замещение бимолекулярное, одноэтапное. Происходит с образованием промежуточного нестойкого вещества.



2) $\text{S}_\text{n}1$ -механизм - замещение мономолекулярное, двухэтапное. Схема реакций:



Первый этап, существенно медленнее, определяет скорость реакции замещения.

Sn1 больше характерен третичным галогеналкилам, в то время как Sn2 присущ в основном первичным галогеналкилам.

Опыт 10. Получение хлористого этила из этилового спирта.

Насыпьте в пробирку мелкие кристаллы хлорида натрия на высоту около 3 мм. Добавьте 3-4 капли этилового спирта, чтобы вся соль была смочена спиртом. Затем добавьте 3-4 капли концентрированной серной кислоты и нагревайте на слабом пламени горелки, не допуская слишком обильного выделения хлористого водорода. Время от времени подносите отверстие пробирки к пламени горелки. Выделяющийся хлористый этил загорается, образуя колечко зеленого цвета, что характерно для низших гагогеноводородов. Так как реакция протекает довольно медленно, то образование хлористого этила начинается не сразу.

В связи с тем, что при реакции выделяются значительные количества хлористого водорода, не следует без нужды нагревать пробирку. По тем же причинам не следует пытаться определить запах хлористого этила, так как его будет заглушать более сильный и удушливый запах хлористого водорода.

Напишите схему реакции между спиртом и хлористым водородом, образующимся из хлорида натрия при действии серной кислоты. Хлористый этил - газ, при небольшом охлаждении сгущающийся в жидкость с т. кип. + 12 °С. Используется в медицине для местного обезболивания (при испарении поглощает большое количество тепла).

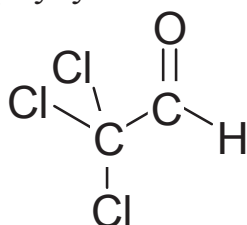
Опыт 11. Получение хлороформа из хлоралгидрата. Хлороформ, или трихлорметан, CHCl_3 , является одним из распространенных химических препаратов; применяется для наркоза при хирургических операциях, приготовления ряда лекарств, употребляется в качестве растворителя для жиров, масел и т.д.

Для медицинских целей используется особо чистый так называемый хлороформ для наркоза. Такой хлороформ очень легко получить из хлоралгидрата.

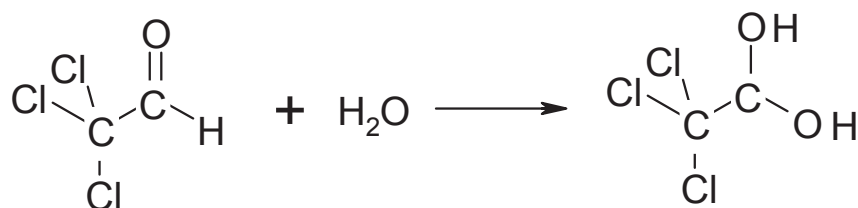
В пробирку поместите 3-4 кристалла хлоралгидрата. Обратите внимание на его характерный запах (напоминает запах дыни), по которому можно отличить хлоралгидрат от других препаратов.

Добавьте 6-8 капель 2 н. раствора NaOH и слегка подогрейте жидкость, помутневшую уже при обычной температуре. Сразу же начинается выделение паров хлороформа (т. кип. 62 °C). Обратите внимание на характерный сладковатый запах. Сравните его с запахом хлороформа из склянки.

Хлорал, или трихлоруксусный альдегид, имеет структурную формулу

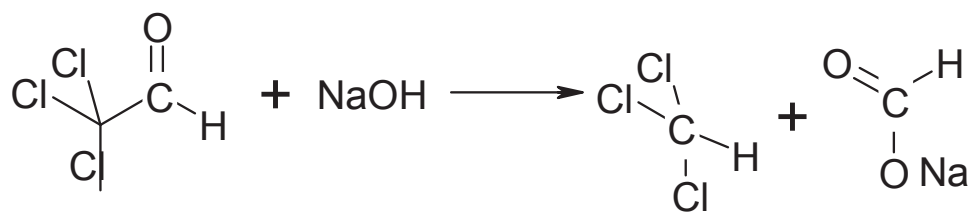


При соединении с водой он дает кристаллический гидрат - хлоралгидрат, который и применяется в качестве снотворного средства в медицине. Уравнение реакции:



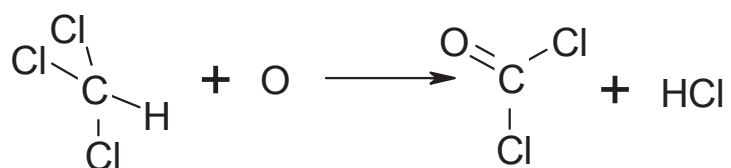
Хлоралгидрат - редкий пример соединения, в котором два гидроксила стоят у одного атома углерода. Это гидратная форма альдегида, которая обычно отщепляет воду, давая карбонильную форму альдегида. Устойчивость гидратной формы хлорала объясняется сильным отрицательным индукционным эффектом атомов хлора, что вызывает, значительное увеличение положительного заряда на углеродном атоме карбонильной группы, который таким образом приобретает способность удерживать прочно две гидроксильные группы.

Наличие трех атомов хлора в молекуле хлоралгидрата значительно понижает прочность связи между радикалом и карбонильной группой. Так, при действии едкой щелочи на хлораль, щелочь уже при обычной температуре отрывает карбонильную группу от галогензамещенного радикала. При этом образуются натриевая соль муравьиной кислоты и хлороформ (трихлорметан). Сравните эту реакцию с получением метана из ацетата натрия (опыт 6). Ход реакции:

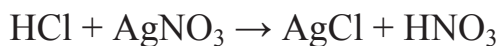


Опыт 12. Определение доброкачественности хлороформа.

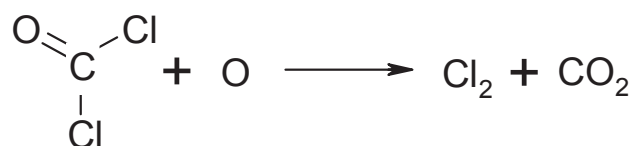
Хлороформ под влиянием света и кислорода воздуха постепенно разлагается, причем отщепляется хлористый водород и одновременно образуется очень ядовитый фосген:



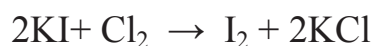
Для открытия хлористого водорода поместите в пробирку 2 капли хлороформа, прибавьте 3 капли дистиллированной воды и 1 каплю 0,2 н. раствора AgNO_3 . Проведите параллельно тот же опыт с чистым хлороформом. В чистом хлороформе не обнаруживается иона хлора. При наличии же в хлороформе хлористого водорода появляется белая муть от хлорида серебра:



Так как отщепление хлористого водорода сопровождается образованием фосгена, то данная проба косвенным образом говорит о наличии последнего в испытуемом образце хлороформа и о непригодности его для наркоза. При дальнейшем окислении фосген, в свою очередь, разлагается, выделяя свободный хлор



Для открытия свободного хлора в пробирку поместите три капли испытуемого хлороформа (опыт проведите с чистым и загрязненным хлороформом), добавьте 5 капель дистиллированной воды, 1 каплю 0,5 н. раствора KI и взболтайте. Если хлороформ испорчен (содержит свободный хлор), то из йодида калия выделится свободный йод, который окрасит нижний слой хлороформа в розовый цвет:



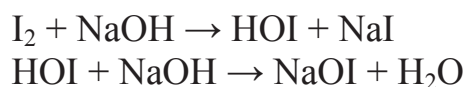
Отсутствие розовой окраски укажет на отсутствие йода, а следовательно, и примеси хлора.

Если розовая окраска получится слабая и возникает сомнение в наличии йода, добавьте в пробирку 1 каплю крахмального клейстера. Синее окрашивание укажет на присутствие йода.

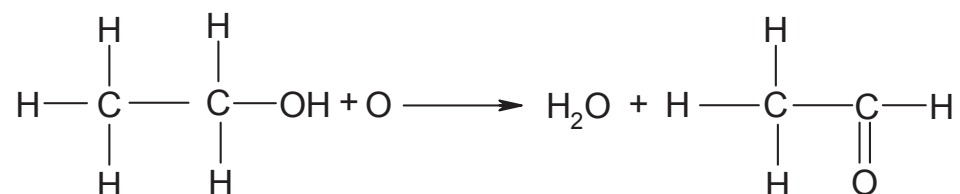
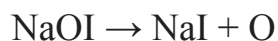
Во избежание случаев отравления больного во время операции медицинский хлороформ необходимо хранить в небольших склянках или ампулах из темно-коричневого стекла. Кроме того, следует проверять хлороформ на отсутствие в нем вредных примесей, указывающих на разложение хлороформа (хлористый водород, свободный хлор).

Опыт 13. Получение йодоформа из этилового спирта

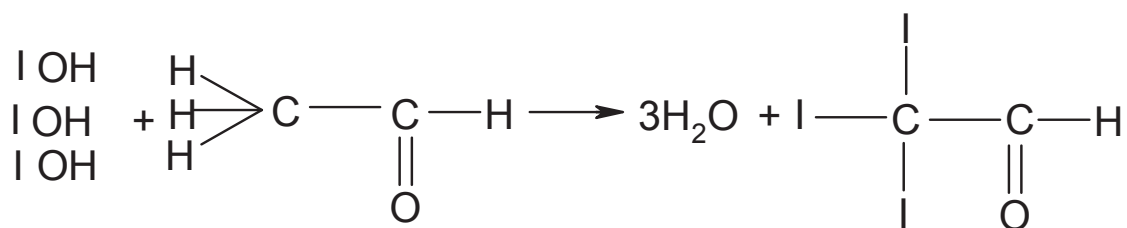
Йодоформ, или трийодметан CHI_3 , можно легко получить из этилового спирта. Поместите в пробирку 1 каплю этилового спирта, 3 капли раствора йода в иодиде калия и при встряхивании 1-2 капли 2 н. раствора NaOH почти до обесцвечивания раствора. Уже при слабом подогревании, даже от тепла руки, появляется желтоватая муть с характерным очень стойким запахом йодоформа. Ход реакции:



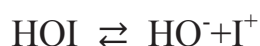
Образовавшаяся натриевая соль йодноватистой кислоты - вещество нестойкое, легко разлагается с выделением кислорода, который и окисляет спирт до уксусного альдегида:



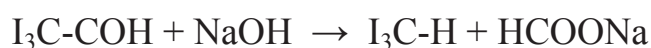
Атомы водорода в уксусном альдегиде очень легко замещаются галогеном, в частности йодом, при действии на него йодноватистой кислоты. При этом образуется трийодуксусный альдегид, или йодал, аналогичный хлоралу (см. опыт 11):



HOI может диссоциировать и по схеме



Едкая щелочь при действии на йодал отщепляет карбонильную группу (см. опыт 11), образуя с ней натриевую соль муравьиной кислоты, а атом водорода с галогензамещенным радикалом образует йодоформ:

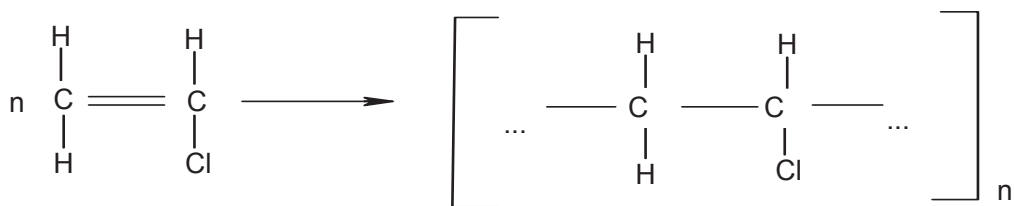


Нагревать смесь йода со спиртом и щелочью до кипения, а тем более кипятить нельзя, так как образующийся йодоформ будет дальше сам разлагаться щелочью и появившаяся вначале желтоватая муть йодоформа на ваших глазах начнет растворяться (см. подробнее об этом опыте 35).

Если будет замечено, что муть растворилась, надо к теплomu раствору добавить еще 3-5 капель раствора йода. Подождите 2-3 мин, пока кристаллы сформируются. Затем при помощи пипетки возьмите со дна пробирки 2 капли осадка с кристаллами йодоформа и перенесите их на предметное стекло. Они имеют форму правильных шестиугольников или шестиконечных звездочек в виде снежинок.

Описанную выше реакцию образования йодоформа часто при меняют для открытия этилового спирта при судебно-медицинской экспертизе.

Опыт 14. Выделение хлористого водорода при термическом разложении поливинилхлорида. Широкое распространение в промышленности и технике имеют продукты полимеризации хлористого винила, получаемые по схеме



хлористый винил (мономер) поливинилхлорид (полимер)

Поливинилхлоридные смолы и пластмассы на их основе, например винипласты, отличаются тем, что при нагревании выше 140 °С они разлагаются с выделением хлористого водорода.

Для открытия хлористого водорода возьмите небольшой (2-3 мм) кусочек испытуемой пластмассы и поместите его в средней части горизонтально расположенной пробирки (рис. 3). У отверстия пробирки поместите 1 каплю раствора нитрата серебра.



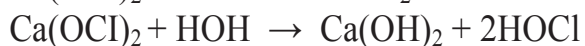
Рис.3. Открытие галогена в поливинилхлоридной смоле

Держа пробирку горизонтально за доньшко, осторожно нагревайте ее над пламенем горелки. Через несколько секунд вещество размягчается, темнеет и начинает выделять газообразные продукты, которые вызывают побеление капли раствора (выделяется хлорид серебра, нерастворимый в азотной кислоте) [1].

Вопросы к контрольной работе

1. Как по внешним признакам (вид, запах) различаются хлороформ и йодоформ?

2. Получите хлороформ действием белильной или хлорной извести на спирт и напишите схемы про исходящих при этом реакций, учитывая, что белильная известь представляет собой смесь CaCl_2 и $\text{Ca}(\text{OCl})_2$. Гипохлорит кальция разлагается по двум направлениям:



3. Напишите структурные формулы всех возможных

галогеналкилов состава C_4H_9Br (4 изомера) и назовите их по международной и рациональной номенклатурам.

4. Напишите формулы следующих соединений: а) изопропилбромид; б) йодистый аллил; в) хлористый винил, г) 1,1,1-трифтор-2-бром-2-хлорэтан (фторотан); д) 1-хлор-3-иод-3-метилпентан.

5. Напишите схемы получения 2,2-дихлопропана: а) из соответствующего непредельного углеводорода; б) из ацетона.

6. Перечислите реакции, с помощью которых можно превратить спирт в галогенпроизводное.

7. Расположите в порядке убывающей активности галогена галогенпроизводные: хлористый винил, хлористый аллил, хлористый пропил. Объясните различную подвижность галогена. Укажите стрелками сдвиги электронных плотностей в молекулах этих соединений.

8. Напишите схемы реакций хлористого изопропила: а) с металлическим натрием (реакция Вюрца); б) с аммиаком; в) с водным раствором щелочи; г) со спиртовым раствором щелочи; д) с ацетатом натрия; е) с этилатом натрия; ж) с металлическим магнием.

9. Какие изменения происходят с хлороформом при стоянии? Напишите схемы двух последовательных реакций.

СПИРТЫ И СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

Спирты – это полученные на основе углеводородов соединения, в которых произошла замена одного или более водородных атомов на гидроксильные [3].

Говоря простым языком, спирты - это продукты начального этапа окисления углеводородов. Функциональная группа спиртов –ОН, -окси или гидроксигруппа, гидроксил.

В зависимости от количества ОН-групп спирты подразделяются на одно- и многоатомные. Кстати, именно одноатомные спирты называются алкоголями и представлены общей формулой $C_nH_{2n+1}OH$. Двухатомные спирты называют гликолями, а трехатомные - глицеринами.

В зависимости от того, с каким (первичным, вторичным или третичным) атомом углерода связана ОН-группа, спирты подразделяются на первичные, вторичные и третичные.

Изомерия спиртов зависит от местоположения гидроксильной группы и от изомерии углеродной цепи. Наименования спиртов образуются следующим образом:

1) для вторичных, третичных и разветвленных первичных спиртов преимущественно берется за основу метиловый спирт (*карбинол*);

2) по международной номенклатуре к наименованию базового углеводорода добавляют окончание-*ол* (от последнего слога слова алкоголь). Для двухатомных спиртов добавляют окончание -*диол*, трехатомных - *триол* и т. д., затем отмечают положение гидроксила в углеродной цепи числом, например:

$CH_3CH_2CH_2OH$ - *-н-пропиловый спирт, первичный пропиловый спирт, этилкарбинол, пропанол-1*

$CH_3CH(OH)CH_3$ - *изопропиловый спирт, вторичный пропиловый, диметилкарбинол, пропанол-2*

$CH_3C(CH_3)_2CH_2OH$ - *трет-бутилкарбинол, 2,2-диметил-пропанол-1.*

3) по радикальной номенклатуре, добавляя к названию радикала общее название группы - *спирт*;

Вследствие замещения в гидроксильной группе спирта водорода на какой-либо радикал мы получаем соединения, которые называются простыми эфирами. Общая брутто формула эфиров - $R-O-R'$. Названия эфиров образуются следующим образом:

1) по международной номенклатуре за основу берут наименование

углеводорода с наиболее длинной неразветвленной цепью, а к наименованию второго радикала эфира присоединяют окончание -окси, причем из слова исчезает характерное для радикалов окончание -ил (CH_3O - метокси, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ - этокси, RO – алкокси):

$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$ — метилэтиловый эфир, метоксиэтан

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ – этилизопропиловый эфир, 2-этоксипропан

2) по рационально-функциональной номенклатуре указывают наименования радикалов простых эфиров в порядке усложнения, к последнему радикалу присоединяют окончание -овый, добавляя к названию радикала общее название группы - эфир.

Характерно, что спирты чрезвычайно плохо вступают в реакцию с водными растворами щелочей, в то время, как со щелочными металлами дают алкоголяты, легко разлагающиеся водой. Еще одной особенностью спиртов, как полярных соединений является то, что кислотные свойства выражены у них намного слабее, чем даже у воды. Спирты не окрашивают лакмус в красный цвет.

По своей сути спирты представляют собой довольно слабые основания, так как обладают способностью протонизироваться за счет неподеленной электронной пары атома кислорода, в результате чего могут образовывать оксониевые соли.

Хотя на первый взгляд, спирты больше похожи на нейтральные соединения (особенно по отношению к фенолам, которые также обладают слабокислыми свойствами, обусловленные наличием в них OH -группы).

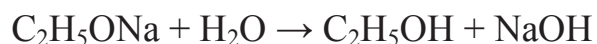
Наиболее важными характеристиками спиртов, как химических соединений является их способность вступать в реакции со щелочными металлами, а также со спиртами и кислотами с образованием простых и сложных эфиров.

Молекулы простых эфиров также обладают (хоть и маленьким) электрическим моментом диполя (у метилового эфира он равен $\mu=4,3 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$ (1,3D), а у диэтилового эфира - $\mu=3,9 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$ (1,18D).

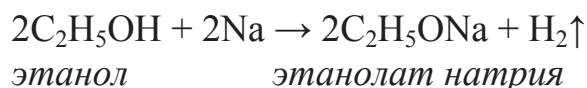
Простые эфиры пассивны по отношению к разного рода реагентам, например, на холоду проявляют инертность к металлическому натрию, что дает возможность активно использовать их в качестве растворителей при проведении химических реакций. Однако при комнатной температуре в среде йодистоводородной кислоты они легко расщепляются, образуя спирт и йодистый алкил.

Наличие в одноатомных спиртах функциональной OH -группы

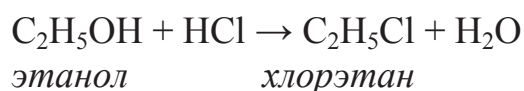
определяет основные химические характеристики спиртов. Например, алкоголяты и этанолаты могут легко гидролизироваться:



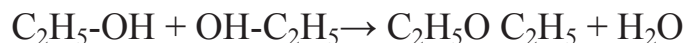
В спиртах водород OH-группы обладает способностью замещаться на металл:



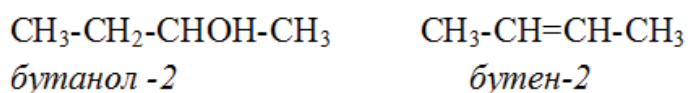
В данных соединениях функциональную гидроксильную группу легко заменяется на Cl или Br:



Для спиртов характерна реакция межмолекулярной дегидратации, в результате которой получаем простой диэтиловый эфир $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Проводится реакция в среде водоотнимающих средств, например концентрированной серной кислоты:



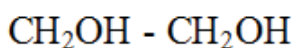
Если вышеуказанную реакцию провести в более жестких условиях дегидратация будет носить внутримолекулярный характер, а в результате реакций мы получим не диэтиловый эфир, а соответствующий алкен:



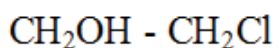
Характеристики многоатомных спиртов разберем на примере двух наиболее известных двух- и трехатомных спиртов: $\text{CH}_2\text{OH-CH}_2\text{OH}$ – этиленгликоль, $\text{CH}_2\text{OH-CHON-CH}_2\text{OH}$ – глицерин.

В обычных условиях этиленгликоль и глицерин представляют собой вязкие жидкости без цвета, хорошо смешивающиеся с водой. Температура кипения глицерина - 290 °С, этиленгликоля – 198 °С. Надо отметить, что в отличие от глицерина, этиленгликоль

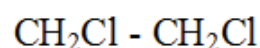
представляет собой ядовитую субстанцию. По своим физико-химическим характеристикам одноатомные и многоатомные спирты практически идентичны. В частности, в этиленгликоле одну или две *ОН-группы* можно заместить на галоген:



этандиол-1,2

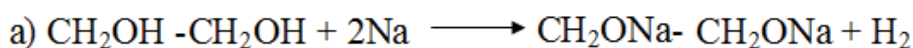


2-хлорэтанол



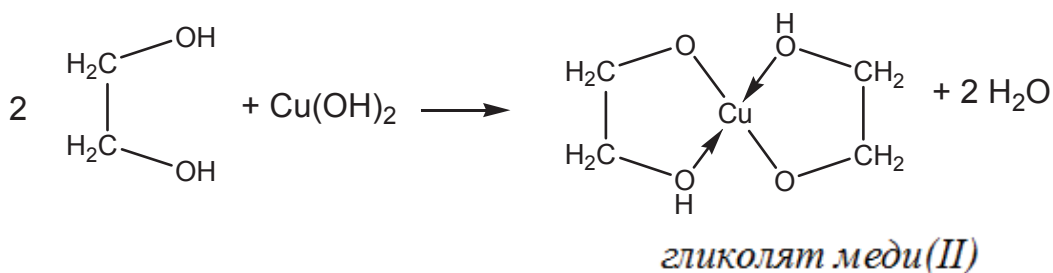
1,2-дихлорэтан

Кислотные характеристики многоатомных спиртов несколько отличаются от кислотных свойств одноатомных спиртов. Например, в реакциях замещения водород *ОН-группы* у одноатомных спиртов замещается на металл под влиянием только металлов, в то время как у многоатомных спиртов эту же реакцию можно провести и с гидроксидами металлов тоже:

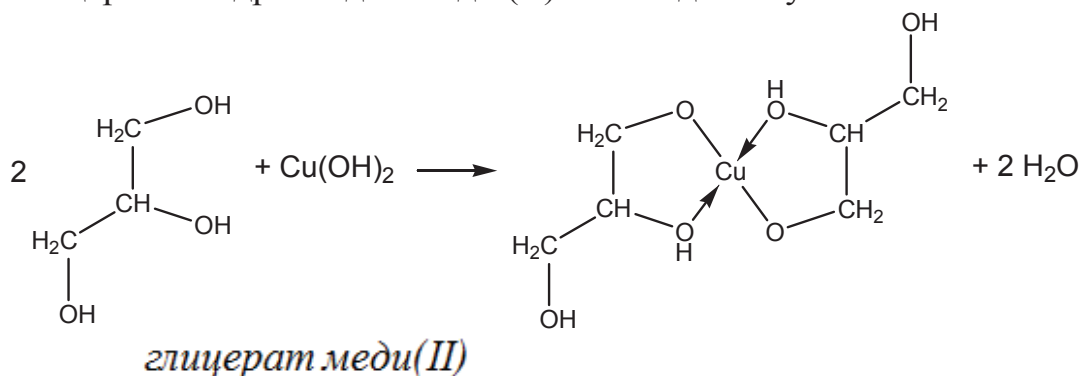


этиленгликоль

гликолят натрия



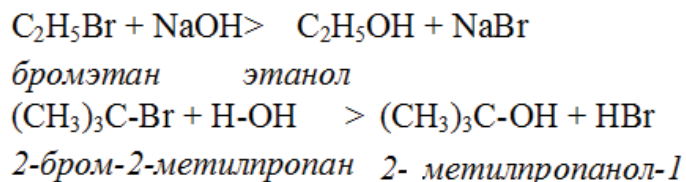
Глицерин с гидроксидом меди (II) взаимодействует так же:



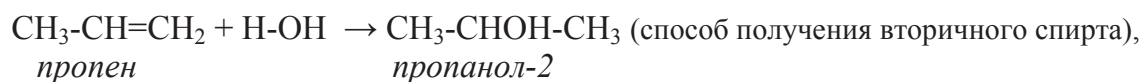
Определение подлинности многоатомных спиртов, как правило, проводят с помощью получения гликолята и глицерата меди (II),

которые, благодаря их характерной ярко-синей окраске, легко идентифицировать.

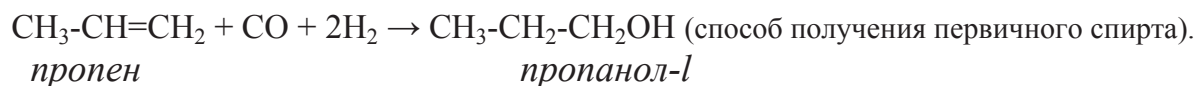
Реакция галогенпроизводных углеводородов с водой или водным раствором щелочи при нагревании считается основным способом лабораторного синтеза спиртов:



В промышленных масштабах одноатомные спирты синтезируют методом гидратации алкенов с использованием катализаторов (H_2SO_4 , Al_2O_3). Реакция протекает по правилу Марковникова:

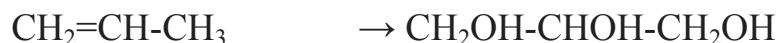


введение в реакцию CO и H_2 кат. Co (процесс называется гидроформилированием):



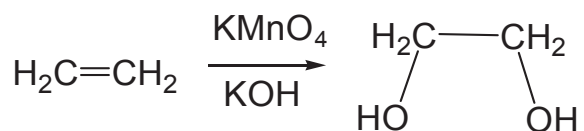
Получить этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ можно и методом спиртового брожения сахаристых веществ, в частности глюкозы.

Известный метод омыления жиров считался еще в недалеком прошлом единственным способом получения глицерина. Однако, прошло совсем немного времени и появился более совершенный и менее затратный способ синтеза глицерина: поэтапное окисление пропена:

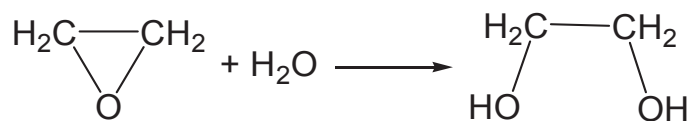


Свой способ получения есть и у еще одного представителя спиртов – этиленгликоля. Синтез этиленгликоля осуществляется в два этапа:

а) окисление этилена:



б) гидратация этиленоксида:



Трудно сегодня представить хоть одну сферу деятельности человека, где бы не применялись спирты и их производные. Они используются в качестве растворителей в химическом производстве, как ароматизаторы применяются в парфюмерии, как исходное сырье – в производстве различных полимеров, не говоря уже об алкогольных напитках. И это далеко не полный список, где в современной практике применяются спирты.

Химические соединения, в структуре молекулы которых мостиком между двумя углеводородными радикалами служит атом кислорода (*O*): *R-O-R'* – называются простыми эфирами. Наиболее известным и востребованным представителем данного класса химических соединений является диэтиловый эфир $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$.

В обычных условиях диэтиловый эфир представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения - $34,51^\circ\text{C}$. Характерной особенностью эфиров является их специфически, только им присущий запах, который так и называется – *эфирный*. Пары эфира могут на воздухе легко вспыхнуть, стоит только поднести к ним источник огня, и это тоже отличительная особенность спиртосодержащих химических соединений, в том числе и эфиров. Диэтиловый эфир практически не смешивается с водой, применяется в основном как растворитель.

Синтезируется диэтиловый эфир методом межмолекулярной дегидратации этанола.

Еще одним соединением с *ОН*-группой в структуре молекулы является фенол. От остальных химических соединений, содержащих гидроксильную *ОН*-группу, фенолы отличаются тем, что группа *ОН* в структуре их молекул напрямую связана с бензольным кольцом. Самым известным представителем группы является сам фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$. В обычных условиях фенол представляет собой белые кристаллы с резким запахом, $t_{\text{пл}} = 41^\circ\text{C}$. Характерной особенностью фенола является то, что он на свету легко из белого цвета переходит в розовый. Фенол является ядовитым веществом. Он так же может вызывать ожог кожи. Фенола также отличают более существенные по отношению к ациклическим спиртам, кислотные свойства. Именно сильные кислотные свойства дают возможность фенолам в водном растворе легко вступать в реакцию с гидроксидом натрия:



Характерно, что ОН-группа фенола не участвует в реакциях замещения, однако именно они делают атомы водорода бензольного кольца более лабильными. Например, фенол без труда вступает в реакцию с Br и HNO₃, в результате чего образуется 2,4,6-трибромфенол и 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота).

Промышленным способом получения фенола является реакция взаимодействия хлорбензола с раствором гидроксида натрия под давлением при температуре 250 °С:



Область применения фенола также многогранна. Скажем, в фармацевтической промышленности фенол широко применяется как дезинфицирующее средство. Фенол также является исходным сырьем для изготовления в промышленных масштабах различных смол и лакокрасочных изделий, а также в производстве пластмассы.

Опыт 15. Влияние радикала и количества гидроксильных групп на растворимость спиртов [1]. Увеличение радикала (углеводородной части молекулы) понижает растворимость спиртов в воде, увеличение числа гидроксильных групп ее повышает. В разные пробирки внесите 2-3 капли этилового и *изо*-амилового спирта, глицерина и немного маннита C₆H₈(OH)₆. В каждую пробирку добавьте по 4-5 капель воды, взболтайте. Запишите в тетрадь результаты опыта (учтите, что маннит - твердое вещество и растворяется медленнее жидкостей).

Опыт 16. Обнаружение воды в этиловом спирте и его обезвоживание. Внесите в сухую пробирку 10 капель этилового спирта, добавьте 3 небольшие лопаточки обезвоженного сульфата меди, тщательно взболтайте, дайте отстояться. Если спирт содержит воду, осадок сульфата меди окрасится в голубой цвет вследствие образования медного купороса (CuSO₄×5H₂O). Сохраните обезвоженный спирт для проведения следующего опыта [1].

Опыт 17. Образование этилата натрия. Поместите в сухую пробирку маленький кусочек металлического натрия, добавьте 3 капли обезвоженного в предыдущем опыте этилового спирта и закройте

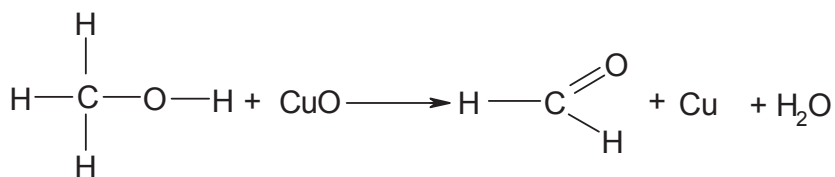
отверстие пробирки пальцем. Сейчас же начинается бурное выделение водорода. По окончании реакции, не отрывая пальца от отверстия пробирки, поднесите ее к пламени горелки. При открытии пробирки водород воспламеняется с характерным звуком, образуя маленькое колечко голубоватого цвета. На дне пробирки остается беловатый осадок этилата натрия или его раствор (если было взято много спирта). От прибавления 2-3 капель воды осадок растворяется. Иногда наблюдается очень незначительная вспышка за счет ничтожных остатков непрореагировавшего натрия (если его было взято больше, чем надо). При добавлении 1 капли спиртового раствора фенолфталеина появляется красное окрашивание.

Напишите схему взаимодействия этилового спирта с металлическим натрием и схему разложения этилата натрия водой. Укажите, почему после прибавления воды раствор окрашивает фенолфталеин в красный цвет?

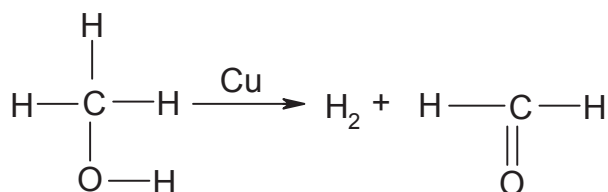
Опыт 18. Окисление и дегидрирование метилового спирта. Поместите в пробирку 1 каплю метилового спирта. **Метиловый спирт** (метанол, древесный спирт, карбинол) **является сильным ядом**: доза в 30 мл может быть смертельной, в меньших количествах вызывает сильное отравление и слепоту. Возьмите небольшую спираль из медной проволоки. Держа спираль пинцетом за верхний конец, нагрейте ее докрасна в окислительном пламени горелки. Вынув спираль из огня, убедитесь, что она покрылась слоем оксида меди (II) черного цвета. Снова внесите спираль в пламя горелки, раскалите докрасна и опустите в пробирку с 1 каплей спирта. Черная поверхность спирали мгновенно превращается в золотистую за счет восстановления оксида меди (II). Одновременно можно определить образование формальдегида по характерному резкому запаху. Эта реакция используется для судебно-химического открытия метилового и этилового спиртов по запаху получающихся соответствующих им альдегидов. Более убедительным доказательством появления формальдегида служит цветная реакция с фуксинсернистой кислотой (раствор фуксина, обесцвеченный сернистым газом - качественная реакция на альдегидную группу).

Для проведения реакции удалите из пробирки медную спираль и введите в пробирку 2 капли раствора фуксинсернистой кислоты. В присутствии формальдегида появляется малиново-красное окрашивание, интенсивность которого постепенно уменьшается.

Ход реакции окисления спирта:



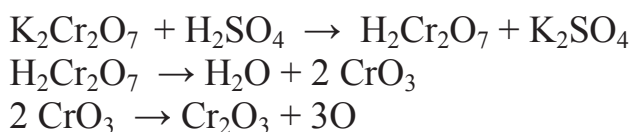
Металлическая медь далее может действовать как катализатор дегидрирования



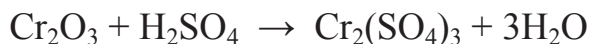
Эта реакция идет при 300-350 °С.

Опыт 19. Окисление этилового спирта хромовой смесью.

Полученный оранжевый раствор нагрейте над пламенем горелки до начала изменения цвета. Обычно уже через несколько секунд цвет раствора становится синевато-зеленым (цвет солей оксида хрома (III)). Одновременно ощущается характерный запах уксусного альдегида, напоминающий запах антоновских яблок. С помощью пипетки введите 1 каплю полученного раствора в пробирку, предварительно поместив туда 3 капли раствора фуксинсернистой кислоты. Появляется розово-фиолетовая окраска (цветная реакция на альдегид). Эта реакция удастся хорошо только в том случае, если фуксинсернистая кислота не содержит избытка сернистого ангидрида, который может связать образующийся уксусный альдегид. Ход реакции:



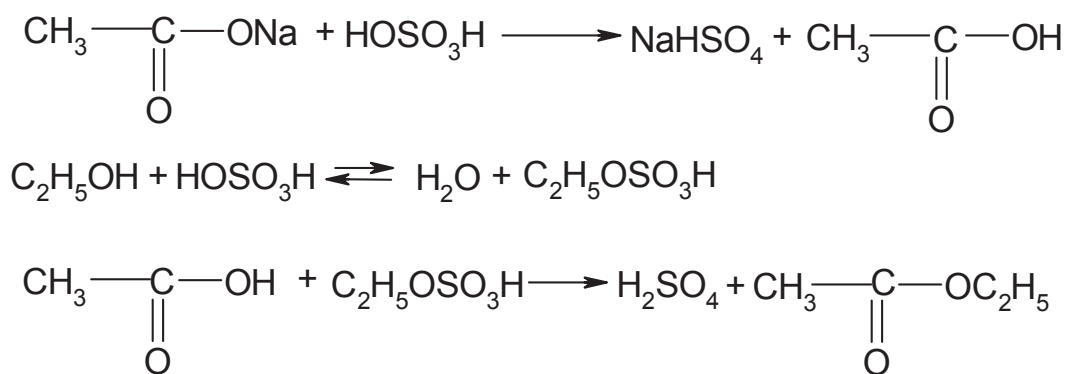
Одновременно происходит образование сульфата хрома (III) синезеленого цвета



Напишите схему реакции окисления этилового спирта кислородом до уксусного альдегида (по аналогии с окислением метилового спирта - опыт 17).

Реакция может быть использована для открытия этилового спирта (по запаху альдегида).

Опыт 20. Получение этилацетата (укусноэтилового эфира). В сухую пробирку поместите немного (высота слоя около 2 мм) порошка обезвоженного ацетата натрия и 3 капли этилового спирта. Добавьте 2 капли концентрированной серной кислоты и нагрейте осторожно над пламенем горелки. Через несколько секунд появляется характерный приятный освежающий запах укусноэтилового эфира. Ход реакции:



Укусноэтиловый эфир, или этилацетат (Aether aceticus), туалетный уксус, употребляется в качестве растворителя. Реакция используется для открытия этилового спирта (по запаху эфира).

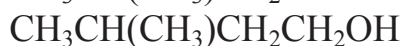
Опыт 21. Получение изоамилацетата. В сухую пробирку поместите немного (высота слоя около 2 мм) порошка обезвоженного ацетата натрия CH_3COONa и 3 капли *изо*-амилового спирта $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$. Добавьте 2 капли концентрированной серной кислоты в вытяжном шкафу и нагрейте осторожно, все время встряхивая пробирку, над пламенем горелки, через 1-2 мин жидкость буреет и появляется характерный запах укусноизоамилового эфира (амилацетата) - запах грушевой эссенции.

Напишите уравнение реакции образования изоамилацетата по аналогии с образованием этилацетата (опыт 20) .

При недостатке уксусной кислоты и относительном избытке серной кислоты может образоваться непредельный углеводород - амилен, неприятно пахнущий. Напишите схему его образования, руководствуясь приведенной в опыте 8.

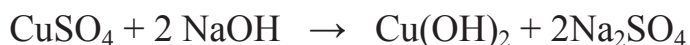
Чтобы освободиться от посторонних примесей, маскирующих запах эфира, добавьте в пробирку около 10 капель воды, взболтайте и вылейте в небольшую (диаметр 5-6 см) фарфоровую чашку или стакан с водой. Примеси растворяются в воде, а эфир распределится на поверхности воды, и запах его будет различаться более отчетливо. Пары амилацетата вредны и вызывают раздражение дыхательных путей.

Опыт 22. Открытие сивушного масла. Сивушное масло - смесь первичных спиртов (C_3-C_5), остающаяся при перегонке спирта-сырца, полученного брожением глюкозы (которая образуется при гидролизе крахмала зерен хлебных злаков или картофеля):

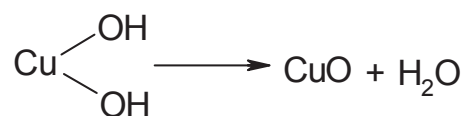


В смеси преобладают два изомерных амиловых (пентиловых) спирта; их плохая растворимость в воде и хорошая растворяющая способность и делают возможным проведение качественной реакции на сивушное масло (а также и на амиловый спирт). Внесите в пробирку 2 капли сивушного масла или амилового спирта, добавьте 2 капли зеленого раствора хлоргидрата (хлористоводородной соли) метилового фиолетового, хорошо взболтайте. Верхний слой, состоящий из сивушного масла, окрасится в фиолетовый цвет, так как сивушное масло извлекает из водного раствора основание метилового фиолетового, образующееся при гидролизе хлоргидрата.

Опыт 23. Реакция глицерина с гидроксидом меди (II) в щелочной среде. Поместите в пробирку 3 капли 0,2 н. раствора $CuSO_4$, 3 капли 2 н. раствора $NaOH$ и взболтайте. Появляется студенистый голубой осадок гидроксида меди (II) по реакции

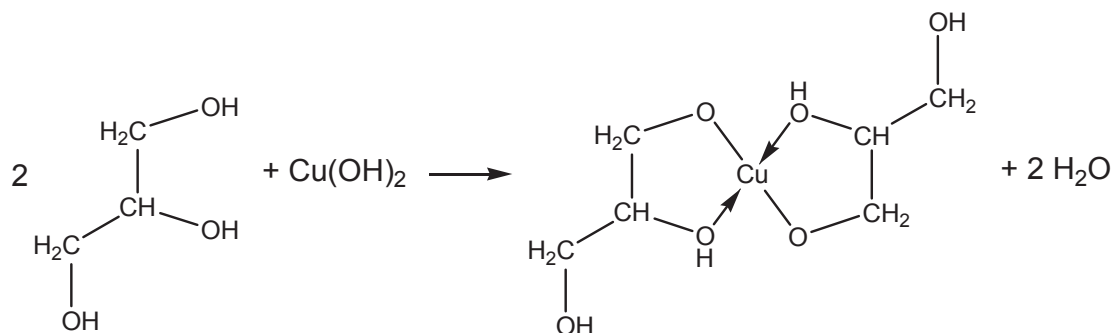


При нагревании в щелочной среде до кипения полученный гидроксид меди (II) разлагается. Это видно по выделению черного осадка оксида меди (II):



Повторите опыт, но перед кипячением гидроксида меди (II) добавьте в пробирку 1 каплю глицерина. Что происходит с осадком при взбалтывании? Как меняется цвет раствора?

Нагрейте до кипения полученный раствор и убедитесь в том, что раствор глицерата меди при кипячении не разлагается. Здесь образуется хелатное соединение:



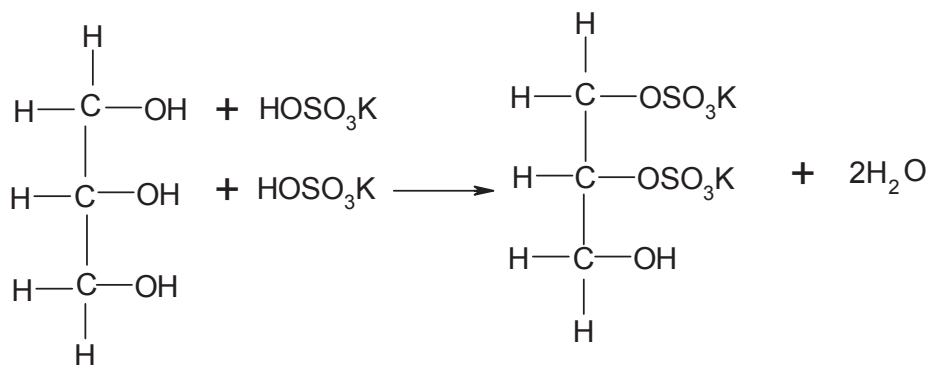
Растворение наблюдается только в щелочной среде. Щелочной раствор глицерата меди под названием реактива Гайнеса применяется в клинических лабораториях для открытия глюкозы в моче. Ниже увидим, что в ряде других соединений, где, подобно глицерину, имеется несколько гидроксильных групп, также наблюдается образование хелатных соединений меди.

Опыт 24. Образование акролеина из глицерина. Поместите в пробирку 3-4 кристалла бисульфата калия KHSO_4 и 1 каплю глицерина. Нагрейте на пламени горелки.

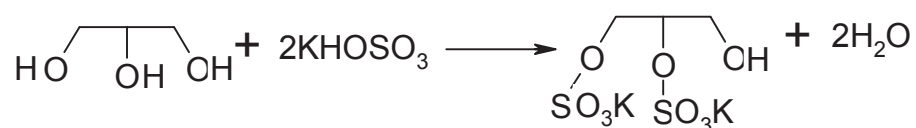
Безводный бисульфат плавится при температуре около 205°C . Сырой бисульфат плавится значительно ниже. Поэтому, пока вся вода из него не удалится, разложения глицерина не происходит. Признаком начавшегося разложения глицерина служит побурение жидкости в пробирке и появление тяжелых паров.

Опустите в пробирку узкую полоску (5 - 30 мм) фильтровальной бумаги, смоченной раствором фуксинсернистой кислоты. Как только пары достигнут бумаги, она покраснеет. На что это указывает? Образование акролеина можно обнаружить по резкому, острому запаху, отчего акролеин и получил свое название.

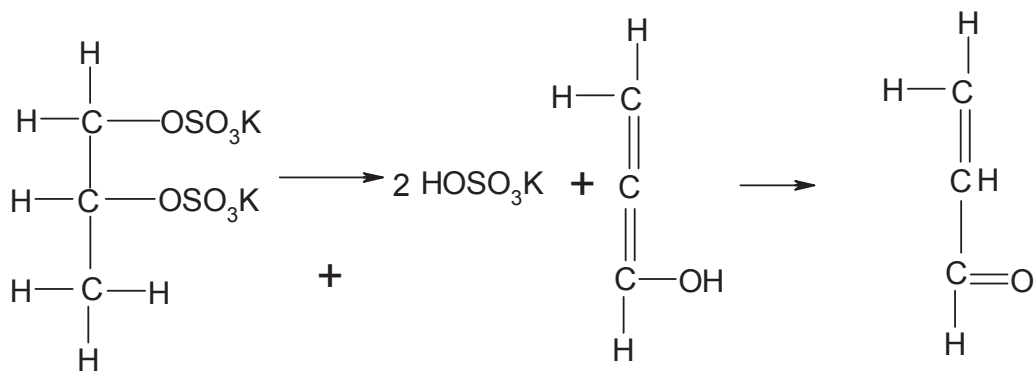
Глицерин, являясь трехатомным спиртом, образует вначале с двумя молекулами гидросульфата калия калиевую соль дисернокислого эфира глицерина:



или



При дальнейшем нагревании соли дисернокислого эфира происходит регенерация гидросульфата калия. Так как атом водорода и остаток гидросульфата калия отщепляются от двух соседних атомов углерода, в результате должен был бы образоваться непредельный спирт - пропadiенoл с двумя двойными связями. Однако практически, как показывает реакция с фуксинсернистой кислотой, вместо такого спирта получается альдегид. Очевидно, в момент образования спирта происходит его изомеризация в альдегид - акролеин:



*калиевая соль
дисернокислого
эфира глицерина*

пропadiенoл

акролеин

Енолами называют соединения, у которых гидроксил стоит при двойной связи. Название это происходит от частицы *-ен*, указывающей на двойную связь, и частицы *-ол*, которой оканчивается название спирта по международной номенклатуре.

Акролеин можно рассматривать как этилен, в котором атом водорода замещен на альдегидную группу. Таким образом, акролеин - простейший непредельный альдегид.

Реакцией образования акролеина пользуются для открытия глицерина и жиров.

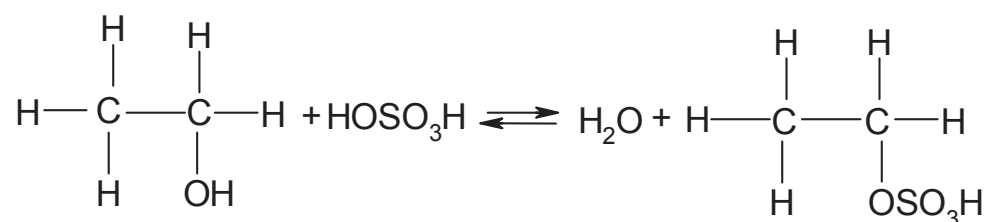
На практике, акролеин часто образуется при перегревании природных жиров и масел, например, при неправильном проведении процесса обжаривания пищи. Всем знаком слезоточивый «чад», возникающий в подобных случаях. Слезоточивость этой смеси паров объясняется наличием акролеина.

Опыт 25. Получение диэтилового эфира. В сухую пробирку поместите 2 капли этилового спирта и 2 капли концентрированной серной кислоты. Нагрейте осторожно над пламенем горелки до начала незначительного побурения раствора. Побурение обусловлено побочной реакцией вследствие частичного обугливания спирта при нагревании с концентрированной серной кислотой. При этом может происходить частичное восстановление серной кислоты в сернистую. Образование этилового эфира можно обнаружить по характерному запаху.

К горячей смеси добавьте еще 2 капли этилового спирта. Без дополнительного нагревания образуется новая порция этилового эфира, запах его становится более заметным. Сравните его с запахом готового этилового эфира.

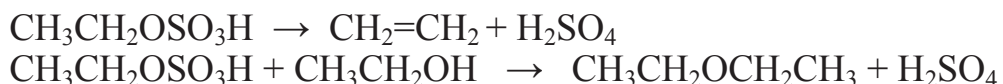
Раньше этиловый эфир называли также серным эфиром, полагая, что серная кислота, применяемая при получении эфира, входит в его состав.

Реакция протекает в две фазы. В начале нагревания спирт постепенно реагирует с серной кислотой, образуя сложный эфир серной кислоты, или этилсульфат. Называют его также этилсерной кислотой:



Если в реакцию вступает относительно много серной кислоты и мало спирта, то при дальнейшем нагревании этилсульфата образуется этилен. Это указывает на то, что в данных условиях регенерация серной кислоты происходит за счет отщепления атома водорода в той же молекуле, но от соседнего атома углерода этилсульфата, ибо только при этих условиях можно ожидать образования непредельного

углеводорода, в данном случае этилена. При обратном соотношении, когда имеется мало серной кислоты и относительно много спирта, образуется эфир. Очевидно, регенерация серной кислоты в этих условиях протекает за счет отщепления атома водорода от новой молекулы спирта, ибо только в этом случае можно ожидать образования простого эфира, для которого характерен кислородный мостик, связывающий два остатка спирта. Приводимая схема показывает направление обеих реакций:



Опыт 26. Определение доброкачественности этилового эфира. Этиловый эфир применяется для наркоза. Однако для этой цели можно применять только особо чистый эфир, не содержащий никаких вредных примесей, так называемый эфир для наркоза. Нужно иметь в виду, что даже чистый этиловый эфир под влиянием света в присутствии воздуха (в склянках, наполненных не доверху) окисляется, образуя небольшие количества пероксидных соединений.

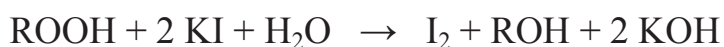
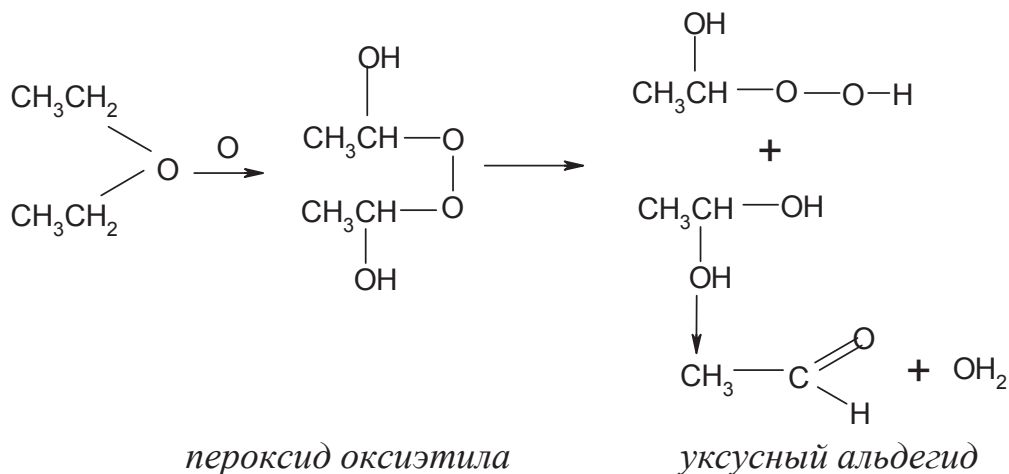
Для открытия перекисей налейте в пробирку 3-4 капли исследуемого эфира. Добавьте к нему 1 каплю 0,5 н. раствора KI и взболтайте содержимое пробирки. При наличии пероксидных соединений иодид калия окисляется с выделением свободного йода.

Выделившийся йод растворяется в эфире лучше, чем в воде, и поэтому при взбалтывании извлекается из водного раствора эфиром, окрашивая его в желтый цвет (признак наличия пероксидов). Если окраска трудно различима, то следует добавить в пробирку 2 капли 0,5%-ного крахмального клейстера. При этом появляется синее окрашивание от взаимодействия крахмала с йодом.

Соединения пероксидного типа очень взрывчаты и часто служат причиной опасных взрывов при неосторожной работе с эфиром. Например, нельзя перегонять долго стоявший эфир, не проверив предварительно его реакцию с KI. Обнаружив в эфире пероксидные соединения, их удаляют. Для этого взбалтывают эфир с концентрированным водным раствором FeSO_4 до исчезновения реакции с KI.

При окислении эфира образуются также и другие продукты, например уксусный альдегид. Для открытия уксусного альдегида налейте 3-4 капли исследуемого эфира и добавьте к нему 3 капли раствора фуксинсернистой кислоты. При наличии уксусного альдегида постепенно появляется розовое окрашивание, указывающее на разложение эфира.

Возможный ход реакции:



Вопросы к контрольной работе

1. Попробуйте по запаху определить этиловый, изоамиловый спирты и этиловый эфир.
2. Укажите химическую реакцию, с помощью которой можно отличить: а) этиловый спирт и этиловый эфир; б) метиловый и этиловый спирты; в) этиловый спирт и глицерин; г) этиленгликоль и глицерин?
3. Приведите максимальное количество структурных формул спиртов $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ и дайте им наименования в соответствии со всеми тремя номенклатурами: международной, радикально-функциональной и карбинольной (за основу наименования берется карбинол-метиловый спирт). Разделите указанные спирты на первичные, вторичные, третичные.
4. Какую реакцию дает метоксиэтан: а) с H_2SO_4 (конц. серн. кисл.); б) с HI (йодоводород) на холоду и при нагревании; в) с Na (металл. натр.) при нагревании (реакция Шорыгина)?
5. Приведите схему одностадийного и двухстадийного (через галогенпроизводное) синтеза изопропилового спирта из соответствующего олефинового углеводорода.
6. Приведите альтернативные наименования перечисленным ниже химическим соединениям и укажите их структурные формулы: а) изопропиловый спирт; б) изобутилкарбинол; в) первичный изоамиловый спирт; г) пропандиол-1,3; д) этиленгликоль; е) пропантриол-1,2,3; ж) аллиловый спирт; з) 2-метоксипропан; и) диэтиловый (этиловый) эфир.
7. Назовите этилен гликоль по IUPAC номенклатуре и приведите химизм его реакций: а) с гидроксидом меди (II); б) с этиловым спиртом в среде серной кислоты; в) с азотной кислотой. Укажите схему синтеза этилен гликоля из этилена по реакции Вагнера.

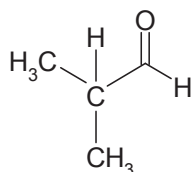
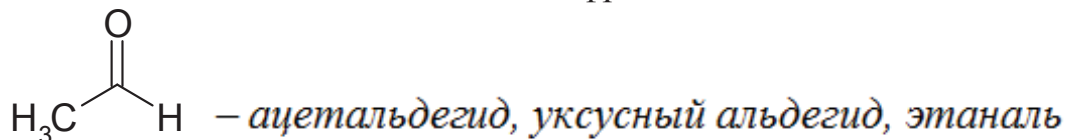
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Производные углеводородов, в структуре молекул которых присутствует карбонильная $C=O$ группа – класс альдегидов и кетонов. В кетонах она связана с двумя радикалами $R-CO-R'$, а в альдегидах - с радикалом и водородом $R-COH$. Альдегиды и кетоны представляют собой изомеры и имеют общую формулу $C_nH_{2n}O$ [4].

Изомерия альдегидов и кетонов зависит от изомерии углеродного скелета, а у кетонов еще и от места расположения карбонильной группы.

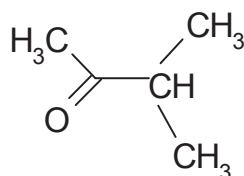
При окисления альдегиды превращаются в кислоты, в соответствие с которыми в дальнейшем они получают свои наименования. Например, при окислении формальдегида образуется муравьиная кислота, ацетальдегид окисляется до уксусной кислоты и т. д. Для названия альдегидов с разветвленным радикалом зачастую за основу берут уксусный альдегид. Кетонам названия по радикально-функциональной номенклатуре дают, прибавляя к наименованиям обоих радикалов название данного класса соединений - *кетон*.

В соответствие с международной номенклатурой для названия кетонов используется окончание *-он* (последний слог от слова кетон), а для альдегидов, наоборот, используется окончание *-ал* (первый слог от слова альдегид). У кетонов счет атомов углерода начинают с карбонильной группы, а у альдегидов - с альдегидной группы, указывая в названии его положение цифрой:



-изомасляный альдегид, диметилуксусный, 2- метилпропаналь

CH_3COCH_3 – *ацетон, диметилметон, пропанон*



- метилизопропилкетон, 3-метилбутанон-2

Ввиду того, что в карбонильной группе более электроотрицательный кислород оттягивает к себе электроны, образующие двойную связь $C=O$ (в первую очередь более подвижные π -электроны) альдегиды и кетоны относятся к сильно полярным соединениям,

Надо сказать, что кетоны по сравнению с альдегидами обладают меньшей реакционной способностью, обусловленной тем, что алкильные радикалы, наделенные электроноотталкивающим положительным индуктивным эффектом $+I$ в определенной мере восполняют частичный положительный заряд (δ^+) на карбонильном углероде и тем самым способствуют снижению электрического момента диполя CO -группы.

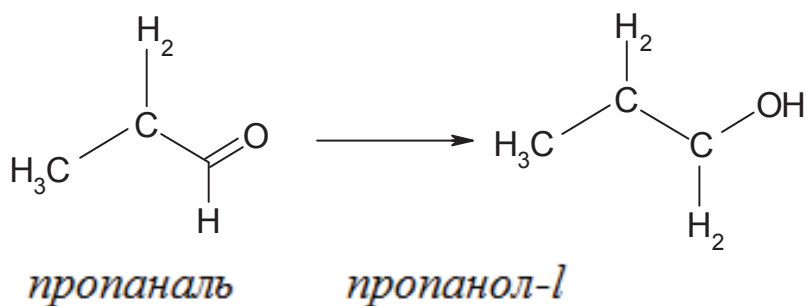
Нагляднее всего реакционную способность альдегидов и кетонов, а точнее то, что их отличает, проявляется при взаимодействии с окислителями. Например, кетоны проявляют свою реакционную способность при взаимодействии только с сильными окислителями, такими, как перманганат калия, хромовая кислота и др., при нагревании, а альдегиды легко окисляются в среде таких слабых окислителей, как оксид серебра и гидроксид меди (II).

В то же время, и кетоны и альдегиды легко вступают в реакции нуклеофильного присоединения A_N по карбонильной группе. Причем, в некоторых случаях продукты присоединения начинают отщеплять воду, в результате чего реакция идет по типу реакций замещения.

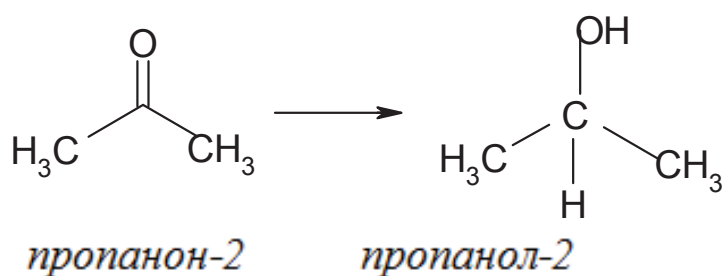
Простейшим представителем кетонов является пропанон-2, хорошо нам известный под названием – ацетон, в обычных условиях представляет собой жидкость без цвета, с фруктовым запахом, смешивается с водой в любых соотношениях $t_{\text{кип}} = 56,24^\circ\text{C}$.

Простейшим представителем альдегидов является метаналь, который по своим физическим характеристикам является бесцветным газом (все последующие члены гомологического ряда альдегидов жидкости и твердые вещества), **ядовитым**, с резким удушливым запахом. В воде метаналь растворяется во всех пропорциях (в практике более известным является 40%-ный раствор этого соединения, который знаком нам под названием формалин).

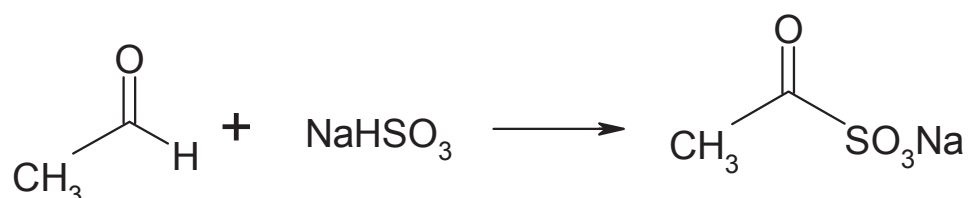
Окисление, присоединение и конденсация – вот, пожалуй, список, наиболее типичных реакций для этого класса соединений. Такой перечень обусловлен наличием в структуре молекул альдегидов и кетонов карбонильной CO -группы, что и определяет их химические свойства. В частности, для получения первичных спиртов можно воспользоваться реакцией присоединения водорода к альдегидам:



Реакция восстановления кетонов водородом приводит к вторичным спиртам:

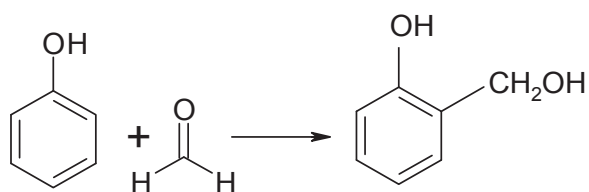


Продукт реакции плохо растворим в воде, поэтому для выделения и очистки альдегидов используют реакцию присоединения гидросульфита натрия (действием разбавленных кислот такие продукты превращаются в альдегиды).

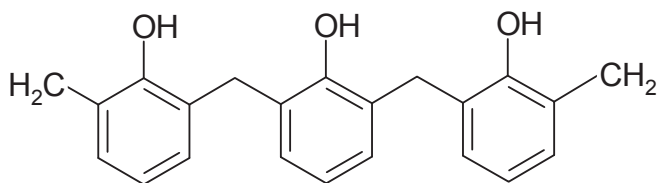


Альдегиды легко окисляются кислородом воздуха с образованием соответствующих карбоновых кислот. А вот кетоны, наоборот, на воздухе довольно устойчивы к окислению.

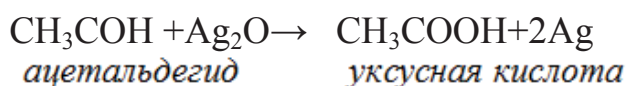
Характерной для альдегидов является реакция конденсации. Рассмотрим реакцию конденсации фенола с альдегидами (на примере формальдегида), на первом этапе которой образуется промежуточный продукт, представляющий собой одновременно и фенол и спирт:



После этого полученный промежуточный продукт, вступая во взаимодействие с другой молекулой фенола, образует продукт поликонденсации - фенолформальдегидную смолу:

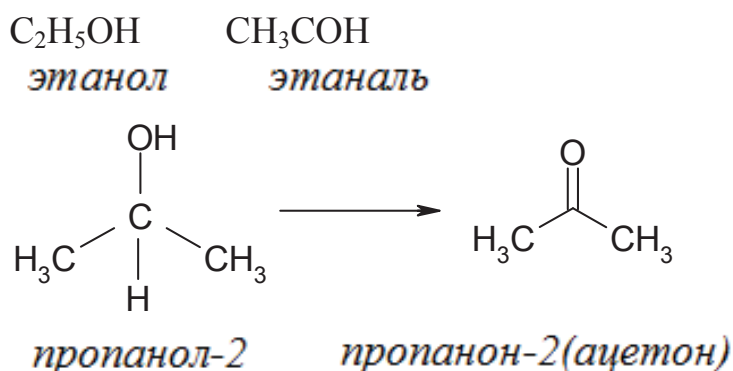


Определение подлинности альдегидов можно провести с помощью реакции окисления карбонильной группы с оксидом серебра (I) в среде гидрата аммиака. Реакция эта известна под названием реакции «серебряного зеркала»:



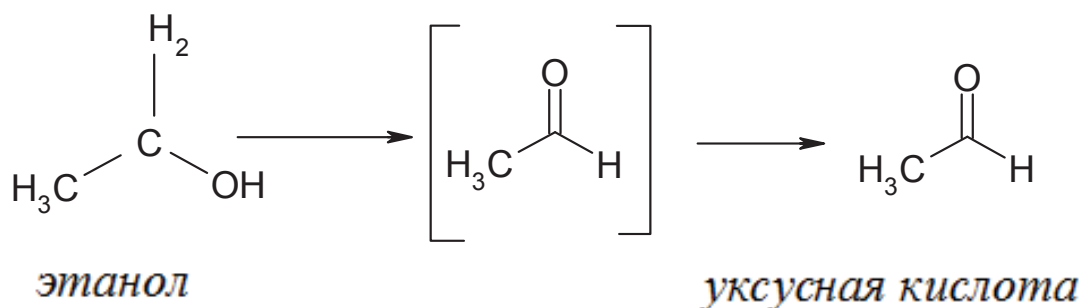
Идентификацию химических соединений альдегидной группы можно провести так же с помощью реакции с $\text{Cu}(\text{OH})_2$, методика проведения которой схожа с предыдущей реакцией с той лишь разницей, что при нагревании выпадает осадок оксида меди (I) Cu_2O буро-красного цвета.

Синтез кетонов и альдегидов можно осуществить методом дегидрирования спиртов, причем при окислении первичных спиртов получают альдегиды, а при дегидрировании вторичных спиртов - кетоны. Реакция эта, как правило, проводится при температуре 300 °С, проводя нагревание над мелкоизмельченной медью:

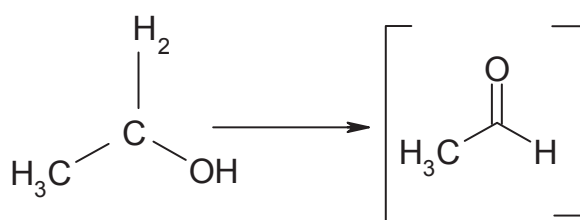


Выше отмечалось, что альдегиды под действием кислорода воздуха легко окисляются, превращаясь в соответствующие кислоты, поэтому, при проведении реакции окисления необходимо помнить, что процесс

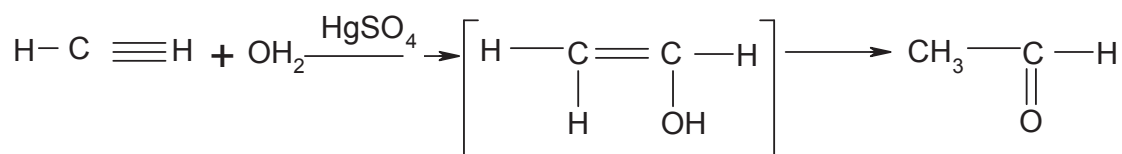
дегидрирования первичных спиртов сильными окислителями (перманганат калия, дихромат калия в кислотной среде) на стадии образования альдегидов бывает сложно остановить:



Наиболее действенным окислителем для получения альдегидов считается оксид меди (II):



В промышленности ацетальдегид получают по реакции Кучерова.

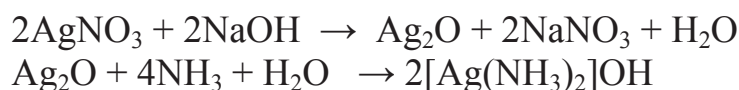


уксусный альдегид

Самыми известными и востребованными в современной промышленности альдегидами являются уксусный альдегид и ацетон. Ацетон применяется в изготовлении лекарств, взрывчатых веществ, лаков, пластмасс, красок. Уксусный альдегид широко используется в производстве синтетического каучука, так как является одним из основных промежуточных продуктов получения бутадиена. Уксусный альдегид, так же, как уже можно понять по одному только названию, является одним из основных источников сырья для синтеза уксусной кислоты.

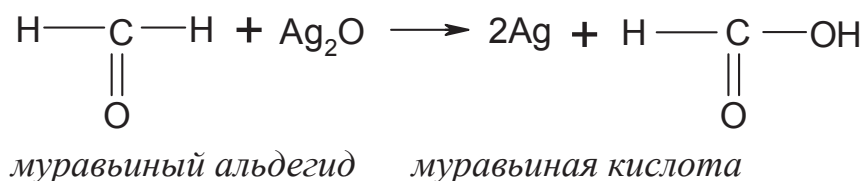
Опыт 27. Окисление формальдегида аммиачным раствором оксида серебра (реакция «серебряного зеркала») [1]. Альдегиды настолько легко окисляются, что могут служить хорошими восстановителями, в частности, оксидов металлов, например серебра, меди, висмута и др. Особенно быстро реакция восстановления протекает в присутствии едкой щелочи.

Хорошим реактивом на альдегидную группу служит бесцветный аммиачный раствор гидроксида серебра. Его готовят непосредственно перед употреблением, добавляя к нитрату серебра щелочь. При этом образуется темно-коричневый осадок Ag_2O . К полученному осадку постепенно добавляют столько аммиака, чтобы получился бесцветный раствор:

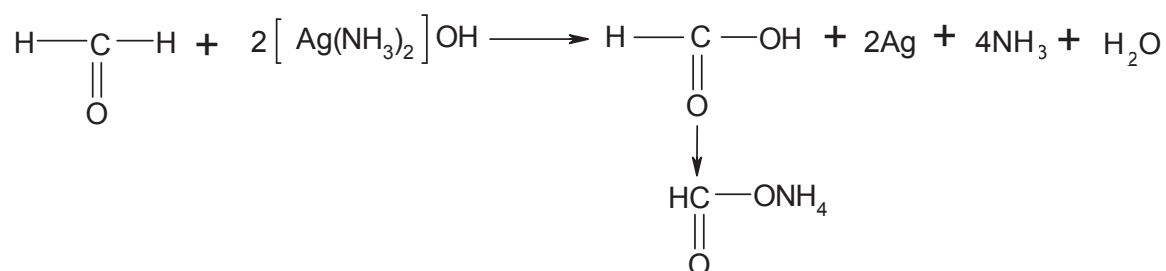


Возьмите два предметных стекла *а* и *б*. На каждое из стекол нанесите по 1 капле 0,2 н. раствора AgNO_3 . К капле на стекле *а* добавьте 1 каплю 0,2 н. раствора NaOH . К полученному бурому осадку, помешивая его тонкой стеклянной палочкой, добавляйте по каплям 2 н. раствор NH_4OH до растворения осадка. Обычно достаточно добавить 1-2 капли. К капле нитрата серебра на стекле *б*, не добавляя щелочи, прибавьте сразу 1 каплю 2 н. раствора NH_4OH . Образующийся бурый осадок оксида серебра растворите, добавляя по каплям избыток раствора аммиака (1-2 капли).

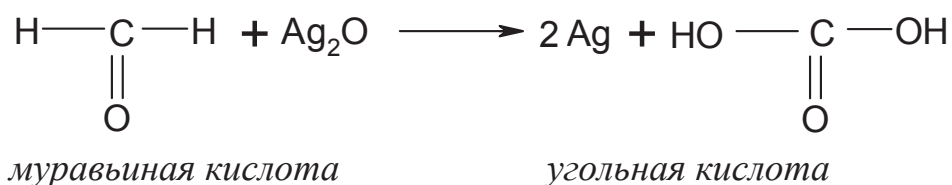
К прозрачным каплям на обоих стеклах добавьте по 1 капле 1%-ного формалина. На стекле *а* без всякого подогревания мгновенно получится восстановленное серебро в виде черного пятна. На стекле *б* при комнатной температуре восстановление идет очень медленно. Если же стекло слегка подогреть, держа его на расстоянии 15-20 см над пламенем горелки, то при медленном и осторожном восстановлении серебро может выделиться в виде блестящего зеркального налета. Вот почему реакцию восстановления аммиачного раствора оксида серебра называют часто реакцией «серебряного зеркала», хотя положительной реакцией считается и просто почернение или даже побурение бесцветного раствора. Ход реакции:



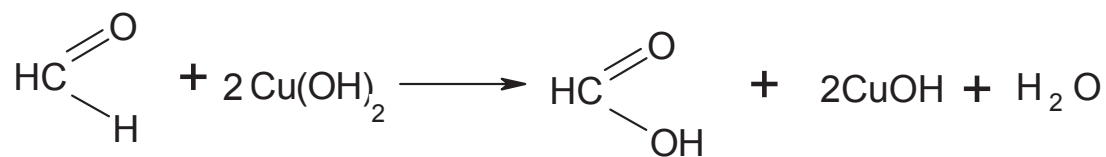
Точнее эту реакцию следует записать следующим образом:



При избытке серебряного реактива муравьиная кислота окисляется до угольной кислоты:

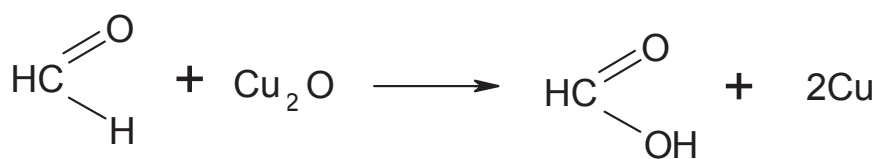


Опыт 28. Окисление формальдегида гидроксидом меди (II) в щелочном растворе. Поместите в пробирку 6 капель 2 н. раствора NaOH, разбавьте его 6 каплями воды и добавьте 1 каплю 0,2 н. раствора CuSO₄. К выпавшему осадку гидроксида меди прибавьте 2-3 капли 40%-ного формалина и взболтайте раствор. Нагрейте до кипения над пламенем горелки только верхнюю часть раствора так, чтобы нижняя часть осталась для контроля холодной. В нагретой части пробирки выделится осадок, вначале желтый, затем краснеет, и, если пробирка чистая, может выделяться на ее стенках даже «медное зеркало» слой металлической меди. Ход реакции:



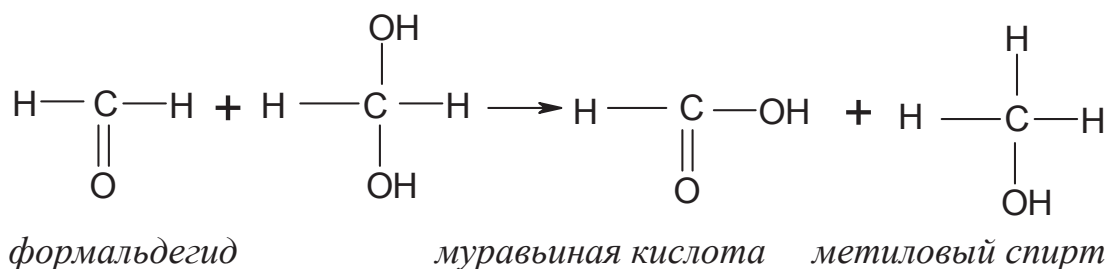
Желтый осадок гидроксида меди (I) при нагревании легко теряет воду и превращается в оксид меди (I) красного цвета: $2\text{CuOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{O}$. Это очень важная качественная реакция на альдегидную группу, ее восстанавливающую способность. Она широко известна в биохимии и медицине как **проба Троммера**; в химии сахаров используется и для количественного определения.

В некоторых случаях, в частности у формальдегида, являющегося наиболее активным из альдегидов, реакция может идти и дальше, до образования металлической меди («медного зеркала»):



Опыт 29. Реакция дисмутации водных растворов формальдегида (реакция Канницаро). Поместите в пробирку 2-3 капли 40%-ного формалина. Добавьте 1 каплю индикатора метилового красного. Убедитесь, что раствор покраснел, это указывает на кислую реакцию.

Альдегиды очень легко окисляются. В водных растворах они могут окисляться в кислоту за счет соседней молекулы альдегида, восстанавливая ее в соответствующий спирт. Реакция эта, известная под названием реакции дисмутации или окислительного восстановления, открытая итальянским учёным С. Канницаро, протекает по схеме:



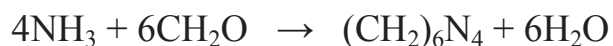
Вот почему водные растворы формальдегида всегда имеют кислую реакцию. В тех случаях, когда требуется нейтральный формалин нужно нейтрализовать его непосредственно перед работой.

Опыт 30. Получение и гидролиз гексаметилентетрамина (уротропина). Поместите в пробирку 1 каплю 10%-ного спиртового раствора фенолфталеина и 2 капли 2 н. раствора NH_4OH . Жидкость принимает ярко розовый цвет. Прибавьте к ней 1 каплю 40%-ного формалина. Через несколько секунд жидкость обесцвечивается. Добавьте вновь 2 капли раствора аммиака - жидкость покраснеет, но снова быстро обесцветится, так как аммиак без всякого нагревания энергично вступает в реакцию с формальдегидом, образуя уротропин, или гексаметилентетрамин $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. Добавьте по каплям раствор аммиака до тех пор, пока не получится исчезающее розовое окрашивание, указывающее на то, что весь формальдегид уже связан аммиаком и в полученном растворе уротропина имеется даже небольшой избыток аммиака. Налейте несколько капель розового

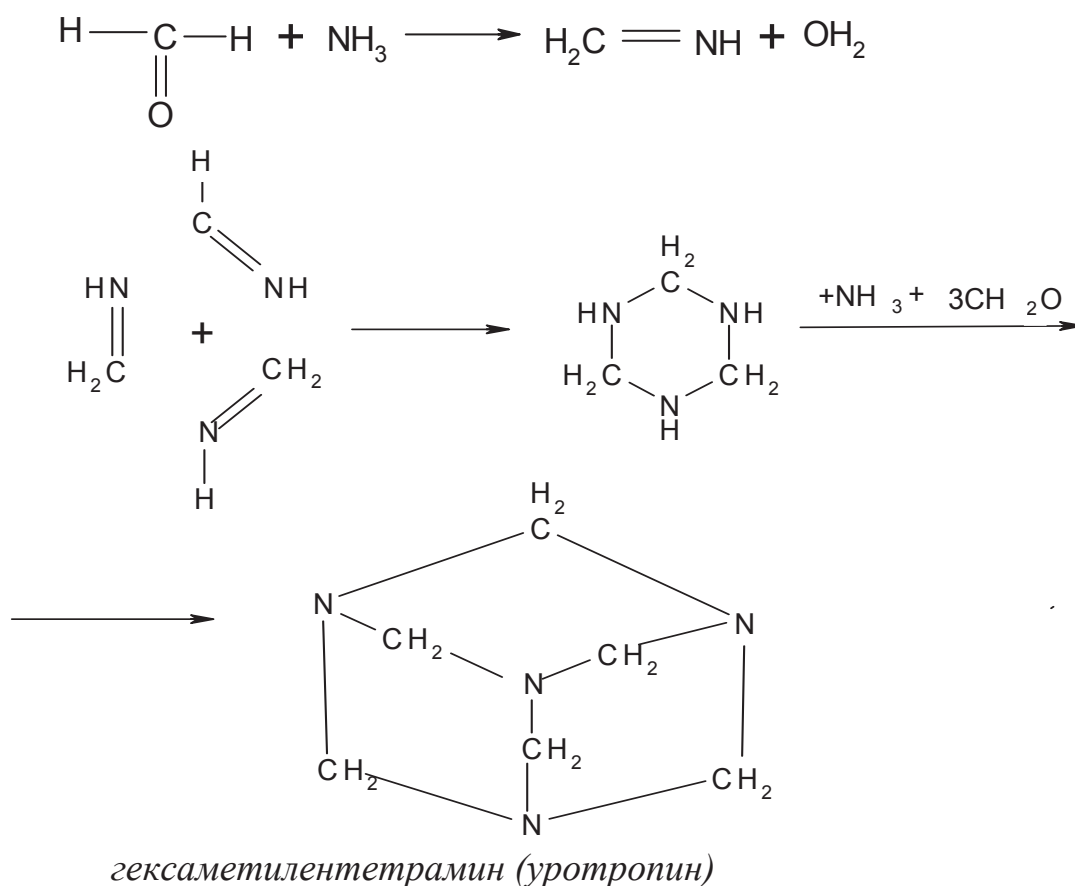
раствора на предметное стекло и осторожно выпаривайте раствор над пламенем горелки. Для ускорения испарения воды помешивайте капли концом запаянного капилляра.

После испарения воды на стекле остаются кристаллы уротропина, они сладковатого вкуса, без запаха.

К оставшемуся в пробирке раствору уротропина добавьте 1 каплю 2 н. раствора HCl и прокипятите, встряхивая пробирку. Внесите по стенкам пробирки 2 капли бесцветного раствора фуксиносернистой кислоты. Появление розового кольца укажет на наличие формальдегида. Ход реакции:



Или более подробно

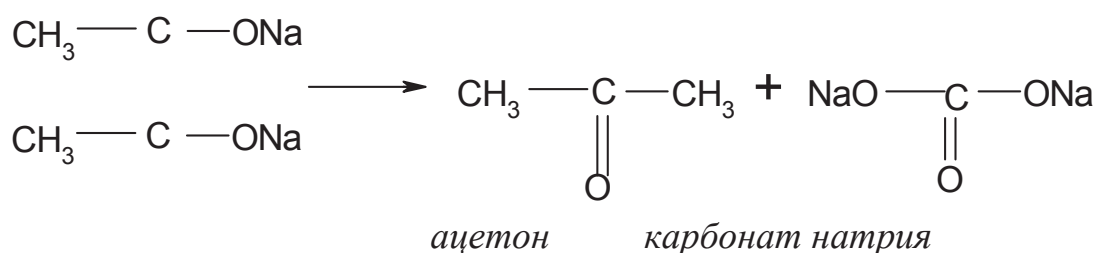


Уротропин был впервые получен А. М. Бутлеровым в 1860 г. Реакция образования уротропина обратима, однако гидролиз идет лишь под влиянием катализатора, в данном случае соляной кислоты, которая связывает образующийся при гидролизе аммиак в виде хлорида аммония и тем сдвигает направление реакции влево.

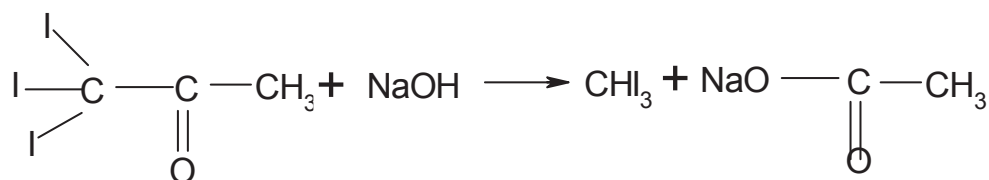
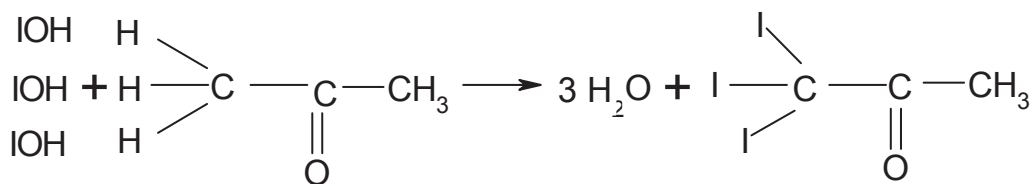
Дезинфицирующее действие уротропина при употреблении внутрь обусловлено разложением его в кислой среде с образованием формальдегида. Уротропин используется также в производстве пластических масс и взрывчатых веществ.

Опыт 31. Осаждение белковых тел формалином. Налейте в пробирку 0,5 мл раствора белка (желатина или куриного белка) и прибавьте несколько капель формалина. Перемешайте - происходит свертывание белка под действием формалина.

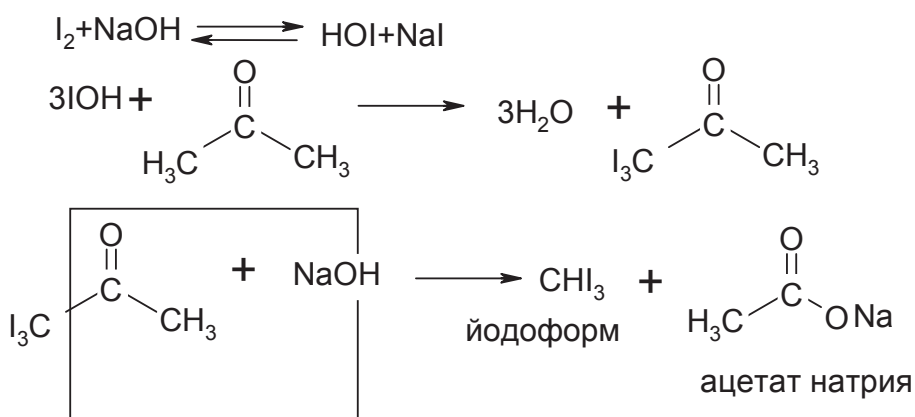
Опыт 32. Получение ацетона из ацетата натрия. В сухую пробирку *а*, снабженную пробкой с газоотводной трубкой (см. рис. 1), поместите около 0,1 г обезвоженного путем сплавления ацетата натрия. Высота слоя должна быть 6-7 мм. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Нижний конец трубки опустите в пробирку *б* с 0,5 мл (10 капель) воды. Держа рукой пробирку *б* с водой так, чтобы пробирка *а* находилась в горизонтальном положении, нагревайте последнюю в пламени горелки. Ацетат натрия сначала плавится, потом начинает вспучиваться от паров ацетона, которые перегоняются, а затем конденсируются в воде, находящейся в пробирке *б*. В пробирке *б* ощущается характерный запах ацетона. Сравните его с запахом готового ацетона. После остывания пробирки *а* добавьте в нее 1 каплю концентрированной соляной кислоты. Наблюдается сильное вспенивание от выделения оксида углерода (IV). Ход реакции:



Опыт 33. Открытие ацетона посредством перевода его в йодоформ. Поместите в пробирку 1 каплю раствора йода в растворе иодида калия и почти до обесцвечивания 2 н. раствора NaOH. К обесцвеченному раствору добавьте пипеткой 1 каплю водного раствора ацетона, полученного в предыдущем опыте. Немедленно без нагревания выпадает желтовато-белый осадок с характерным запахом йодоформа. Ход реакции:



йодоформ ацетат натрия



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

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

Опыт 34. Цветная реакция на ацетон с нитропруссидом натрия. Поместите в пробирку 1 каплю 0,5 н. раствора нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, 5 капель воды и 1 каплю водного раствора ацетона. Добавьте 1 каплю 2 н. раствора NaOH . Что вы наблюдаете?

Разлейте раствор в две пробирки и в одну прибавьте 1 каплю 2 н. раствора CH_3COOH ; сравните цвета растворов в обеих пробирках. Отметьте в протоколе работы изменение цвета раствора. Обратите внимание на чувствительность реакции.

Цветная реакция с нитропруссидом натрия (проба Легала) служит дополнением к йодоформной пробе на ацетон (проба Либена) и широко применяется в клинической практике для открытия ацетона в моче (при сахарном диабете).

Вопросы к контрольной работе

1. Имеются две пробирки с образцами альдегида и кетона. С учетом проведенных выше работ укажите, какие три химические реакции будут иметь различные пути протекания, а так же назовите две реакции, с помощью которых можно определить наличие в структуре молекул обоих химических соединений карбонильную группу.

2. Дайте названия альдегидам в соответствии с тривиальной и IUPAC номенклатурами, а кетонам - в соответствии с рациональной и IUPAC номенклатурами. Приведите максимально возможные для указанных соединений структурные формулы.

3. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) *n*-валериановый альдегид; б) 2-метилбутанал; в) мегилизопропилкетон; г) метил- *трет*-бутилкетон; д) 3,7-диметил-октадиен-2,6-аль (цитраль); е) бромацетон.

4. Перечислите два общих для альдегидов и кетонов способа получения.

5. Перечислите реакции, общие для альдегидов и кетонов.

6. Расположите в ряд по убывающей активности и объясните такое расположение для соединений: муравьиный альдегид, ацетон, пропионовый альдегид.

7. Какая должна быть структурная формула химического соединения C_3H_4O , если учесть, что оно способствует восстановлению Ag_2O и $Cu(OH)_2$, при жестком дегидрировании образует муравьиную и щавелевую кислоты, а затем - CO_2 , при мягком дегидрировании, по Вагнеру, образует $C_3H_4O_4$, а так же дает бисульфитное производное и фенилгидразон. Назовите данное соединение по двум номенклатурам (рациональной и международной) и приведите химизм вышеуказанных реакций.

8. Напишите схемы следующих реакций метилбутилкетона: а) с HCN ; б) с семикарбазидом; в) окисления (по правилу Попова); г) восстановления до соответствующего пинакона и более энергичного восстановления.

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ. ЖИРЫ. МЫЛА

Производные углеводородов, в структуре молекул которых содержится, характеризующая данный класс кислот, карбоксильная COOH -группа, называются карбоновыми кислотами.

Классификация карбоновых кислот осуществляется по двум показателям: по количеству карбоксильных групп и по структурному строению радикала.

По количеству карбоксильных групп кислоты данной группы соединений бывают одно- и многоосновные, по структуре радикала - предельные и непредельные.

Изомерия карбоновых кислот находится в прямой зависимости от строения радикала.

Карбоновые кислоты в подавляющем большинстве представлены под тривиальными наименованиями, однако у них есть и иные названия, построенные в соответствии с рационально-функциональной и международной номенклатурам.

В первом случае, карбоновые кислоты свое название получают по наименованию углеводорода с прибавлением названия данного класса соединений - *карбоновая кислота*. При построении наименований для названий разветвленных карбоновых кислот за основу берется уксусная кислота. При написании названий карбоновых кислот за основу берется наименование предельного углеводорода, соответствующего длинной неразветвленной цепи углеродных атомов, к которой прибавляют суффикс *-ов* и окончание - *ая* (для двухосновных кислот перед суффиксом *-ов* добавляют частицу *-ди*, окончание *-ая* сохраняется) и наименование класса - *кислота*. Нумерацию углеродных атомов в цепи начинают с карбоксильной группы.

Ацилами называются радикалы кислот, полученные при отнятии гидроксильной группы от карбоксила. Наименование радикала происходит от латинского названия соответствующей кислоты. Ацилы свое название получают путем добавления к наименованию углеводорода суффикс *-оил*:

HCOOH – муравьиная кислота, метановая кислота; HCO – формил, метаноил;

CH_3COOH – уксусная кислота, метанкарбоновая, этановая кислота; CH_3CO – ацетил, этаноил;

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ – пропионовая кислота, этанкарбоновая; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}$ – пропионил, пропаноил;

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – масляная кислота, пропанкарбоновая, бутановая кислота; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$ - бутирил, бутаноил;

$\text{CH}_3\text{CHCH}_3\text{COOH}$ – изомасляная кислота, 2-метилпропановая кислота; $\text{CH}_3\text{CHCH}_3\text{C}$ - изобутирил;

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ - валериановая кислота, бутанкарбоновая, пентановая кислота; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$ - валерил, н-пентаноил.

Формула	Систематическое название	Традиционное название	Систематическое название	Традиционное название
HCOOH	Метановая	Муравьиная	Метаноат	Формиат
CH_3COOH	Этановая	Уксусная	Этаноат	Ацетат
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	Пропановая	Пропионовая	Пропаноат	Пропионат
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	Бутановая	Масляная	Бутаноат	Бутират
$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	Пентановая	Валериановая	Пентаноат	Валерат
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	Бензолкарбоновая	Бензойная	Бензолкарбоксилат	Бензоат
COOH-COOH	Этандиовая	Щавелевая	Этандиоат	Оксалат

Для некоторых, наиболее широко используемых кислот с учетом современных реалий, предпочтительнее использовать вместо их номенклатурных наименований тривиальные названия: HCOOH (муравьиная), CH_3COOH (уксусная), $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (бензойная) и $(\text{COOH})_2$ (щавелевая). Надо так же отметить, что наименования солей карбоновых кислот, в том числе и их сложных эфиров, базируются на их тривиальных названиях, например: $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - ацетат кальция, $\text{K}_2(\text{COO})_2$ или $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - оксалат калия, $\text{Na}(\text{HCOO})$ - формиат натрия, $\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})$ - бензоат натрия.

При комнатной температуре простейшие карбоновые кислоты представляют собой жидкости без цвета, но с сильным характерным запахом. Температура кипения зависит от молярной массы. Причем чем больше молярная масса, тем выше температура кипения.

В природе существует довольно значительное количество растительного и животного сырья, в котором содержатся карбоновые кислоты:

HCOOH хвоя ели, крапива, выделения муравьев

$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ – смоляные выделения деревьев

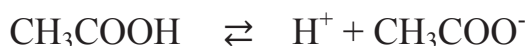
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ - сливочное масло

$\text{C}_4\text{H}_8\text{COOH}$ - корни травы валериана

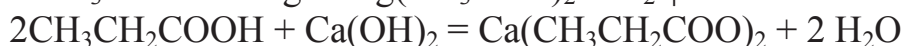
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ - гвоздичное масло

CH₃COOH - продукты окисления (уксус и др.)
(COOH)₂ - соли калия (шпинат, ревень, томаты)

Низшие представители гомологического ряда карбоновых кислот являются, как правило, водорастворимыми соединениями, в водном растворе легко распадаются с образованием катионов водорода:



и проявляют типичные для кислот свойства:



пропионовая кислота

пропионат кальция



Большое значение в промышленности имеет способность карбоновых кислот вступать в реакцию со спиртами:



Причем, HCOOH легко разлагается при взаимодействии с водоотнимающими реагентами (в частности, H₂SO₄):

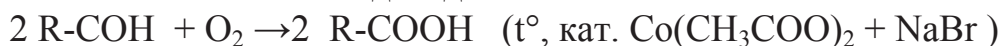


Для HCOOH так же характерна реакция «серебряного зеркала»:



Получение:

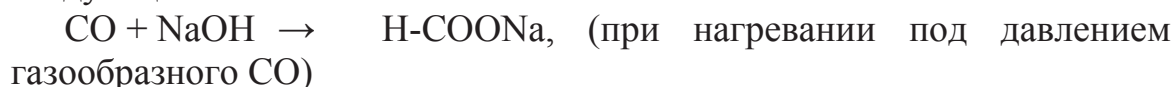
1. окисление альдегидов



2. окисление углеводородов



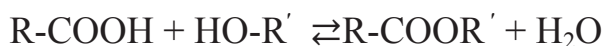
Помимо этого, муравьиную кислоту можно синтезировать по следующей схеме:



а уксусную кислоту по следующей схеме:
 $\text{CH}_3\text{-OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{-COOH}$ (CO, 150 °C).

Муравьиная кислота имеет большое практическое значение. Она активно используется в качестве консерванта фруктовых соков, отбеливателя, дезинфекционного препарата. Уксусная кислота является хорошим сырьем для получения в промышленном масштабе красителей, ацетатного волокна, медикаментов, органического стекла. Основными ингредиентами в современном производстве мыла являются натриевые и калиевые соли высших карбоновых кислот.

Сложные эфиры – продукты реакция обмена карбоновых кислот со спиртами:



Способность карбоновых кислот к этерификации (реакция обмена) была выявлена случайно в реакции с использованием спирта, меченного изотопом ^{18}O . По окончании реакции выяснилось, что кислород оказался в составе не воды, а эфира. Из чего следует, что при обменном взаимодействии карбоновая кислота всегда отдает группу OH , а спирт - атом H , в отличие от реакции нейтрализации неорганической кислоты щелочью ($\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$).

Реакция обменного взаимодействия обратима, однако реакция этерификации лучше протекает в кислотной среде, а обратная реакция (гидролиз) - в щелочной.

В таблице приведены примеры наиболее применяемых сложных эфиров.

$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	Этилэтаноат	Этилацетат, уксусноэтиловый эфир
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$	Метилпропаноат	Метилпропионат, пропионометиловый эфир
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$	Этилбензолкарбоксилат	Этилбензоат, бензойноэтиловый эфир
HCOOC_6H_5	фенилметаноат	Фенилформиат, муравьинофениловый эфир

Среди сложных эфиров не редко встречаются бесцветные легкокипящие горючие жидкости с приятным фруктовым запахом, в частности: $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ - запах бананов, $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOCH}_3$ -

запах яблок, $C_3H_7COOC_2H_5$ - запах ананасов, $C_3H_7COO(\text{изо-}C_5H_{11})$ - запах груш.

Значительная часть сложных эфиров обязана своей известностью в первую очередь именно этому фруктовому или цветочно-травяному запаху, который делает их востребованными и в пищевой промышленности, и в парфюмерии, и косметологии как носителей фруктового растительного аромата. Сложные эфиры как красители активно используются и в производстве лакокрасочных изделий, а также в изготовлении целлюлозы.

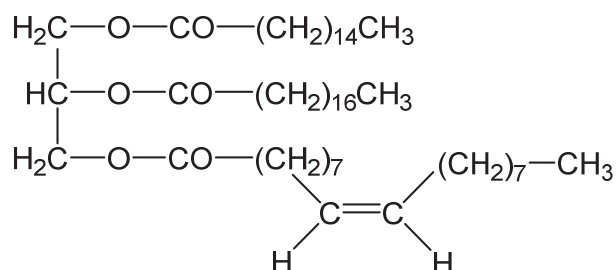
Сложные эфиры трехатомного спирта и высших карбоновых кислот носят названия жиров:

$CH_3(CH_2)_{14}COOH$ или $C_{15}H_{31}COOH$ гексадекановая, или пальмитиновая

$CH_3(CH_2)_{16}COOH$ или $C_{17}H_{35}COOH$ октадекановая, или стеариновая

$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$ или $C_{17}H_{33}COOH$ 9-октадеценовая, или олеиновая

Примером жира может служить любой из вышеуказанных кислот смешанный со сложным эфиром трехатомного спирта (глицерина):

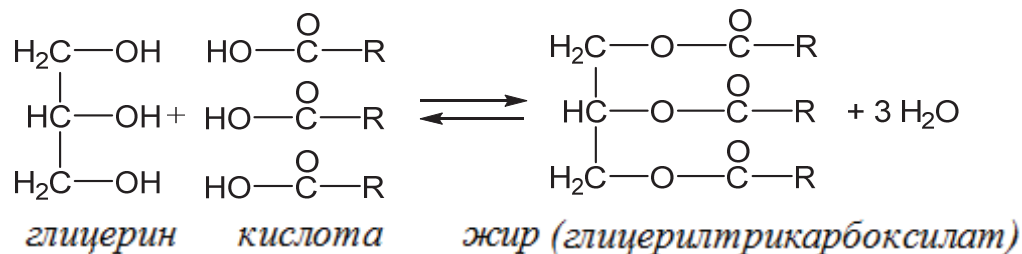


Причем, температура плавления жира находится в прямой зависимости от содержания остатков ненасыщенных кислот. То есть, чем выше содержание остатков ненасыщенных кислот, тем ниже температура плавления жира. Жидкие в обычном состоянии жиры называются маслами, которые легко можно перевести в твердое состояние путем гидрогенизации, т.е. присоединения по двойной связи, например, растительное масло – в маргарин. Большие объёмы применения маргарина в пищевой промышленности и в домашней кухне накладывают жёсткие требования на качество этого продукта. Как правило, для реакции гидрирования применяют катализатор на основе тонкого порошка никеля Ni. Сырой маргарин не всегда удаётся полностью очистить от примеси никеля, и такой продукт может быть опасным для здоровья. Примесь никеля в различных продуктах, в том числе и в маргарине, может вызывать аллергические реакции и ухудшать работу почек. С другой стороны, при действии никеля на

цис-изомеры жирных кислот и их эфиры, в некоторых количествах образуются транс-изомеры жирных кислот и их эфиров, именуемые в популярных изданиях «трансжиры». Эти вещества, по всей видимости, не являются полезными, и даже могут ухудшать здоровье человека; есть данные об их вредном влиянии на сердечно-сосудистую систему человека и т.д..

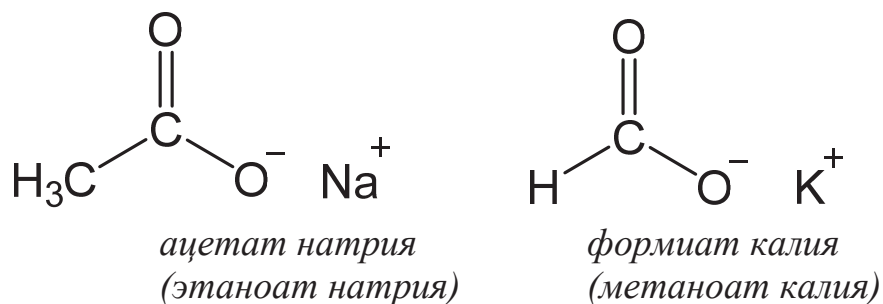
Современные мировые и государственные стандарты производства маргарина более жёстко ограничивают содержание вредных веществ в конечном продукте. В любом случае, всегда следует умеренно потреблять и натуральные животные жиры (говяжий, бараний и т.д.), и также маргарин (в составе готовой выпечки, особенно длительного хранения). С точки зрения диетологии, предпочтение стоит отдавать растительным маслам, таким как подсолнечное, оливковое, кукурузное и т.д., а также рыбьему жиру (содержащемуся в рыбных продуктах). В этих маслах, помимо прочего, содержатся достаточные количества витаминов D (кальциферол), E (токоферол), F (омега-3, омега-6). Витамин A, с другой стороны, присутствует в животных жирах, в печени млекопитающих и рыб, а также в виде бета-каротина в целом ряде растений (морковь, тыква, сладкий перец и др.)

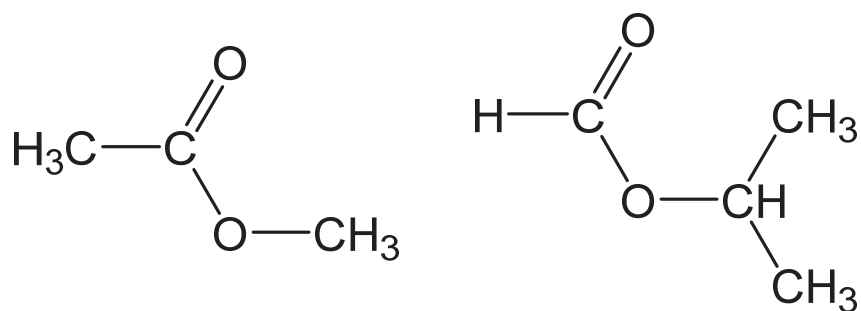
Реакция образования жира обратима (реакция этерификации):



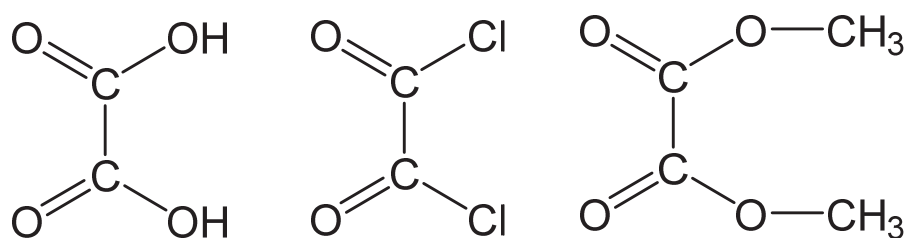
Причем, прямая реакция лучше идет в кислотной среде, а обратная - омыление - в щелочной.

Соли и эфиры кислот свои тривиальные названия, как правило, берут от латинских наименований кислот, а основой для систематических наименований служат названия углеводов, прибавляя к ним суффикс *-оат*:



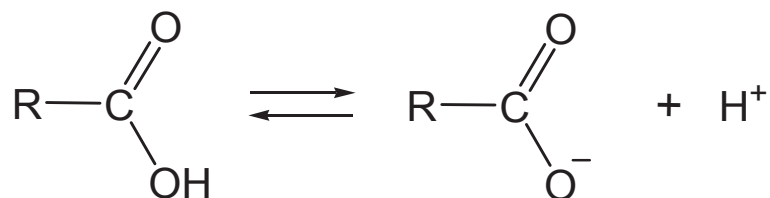


метилацетат изопропилформиат
(метилэтаноат) (изопропилметаноат)



щавелевая хлористый диметил оксалат
кислота оксалил

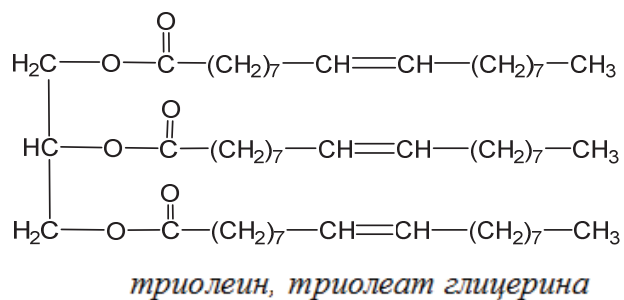
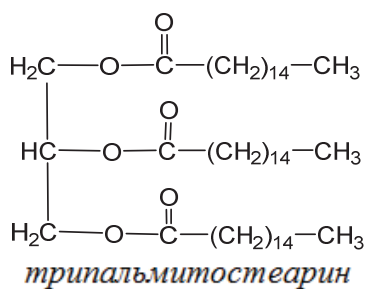
Наглядным примером взаимного влияния атомов в молекуле служит карбоксильная группа карбоновых кислот. Карбонильная группа, входящая в их структуру молекул, теряет свои индивидуальные характеристики, так как ее кислород притягивает к себе электроны от кислорода гидроксильной группы. Кислород гидроксила не столь сильно удерживает атом водорода, в результате чего распадается:



Явление это называется диссоциацией (распад) и является типичной для растворов карбоновых кислот.

Структура солей карбоновых кислот может иметь следующий вид: $[\text{RCOO}]^-\text{Na}^+$

При построении наименований жиров за основу в большинстве случаев берут остатки кислот и прибавляют к нему суффикс *-ин*:



При омылении жиров образуется глицерин и мыла – соли высших жирных кислот, в частности, например $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$ – стеарат натрия.

Сегодня маргарин является одним из продуктов, широко востребованных как в пищевой промышленности, так и в индивидуальном потреблении, что делает требования к качеству данного продукта жесткими. В частности, для реакции гидрирования используют катализатор на основе тонкого порошка никеля Ni , однако не всегда можно сырой маргарин полностью очистить от примеси никеля, что делает конечный продукт вредным для здоровья. Известно, что примесь никеля, который может попасть в наш организм через некоторые продукты, в которых она содержится (в том числе и маргарин) способна как минимум вызвать аллергические реакции или снизить работоспособность почек.

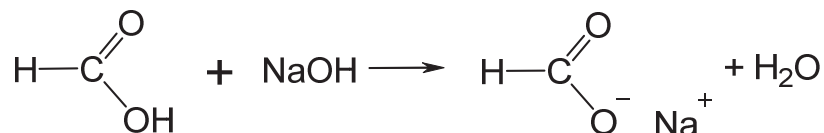
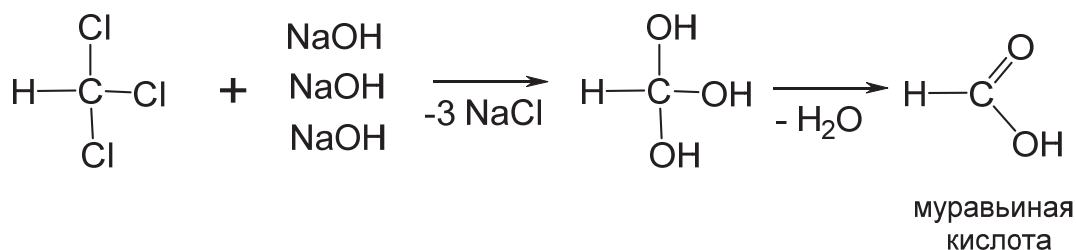
Есть еще другая проблема, скажем, никель своим воздействием на цис-изомеры жирных кислот и их эфиры, способствует образованию транс-изомеров (трансжиров) жирных кислот и их эфиров, которые, как стало известно, не только не являются полезными для здоровья человека, но и, что намного хуже, могут ухудшать ее.

В частности, как свидетельствуют последние открытия, они весьма отрицательно влияют на сердечно-сосудистую систему человека и т.д.. Вследствие всего выше изложенного понятно, почему современные международные и отечественные стандарты качества маргарина довольно жестко ограничивают содержание вредных примесей в это любимом нашими кулинарами продукте.

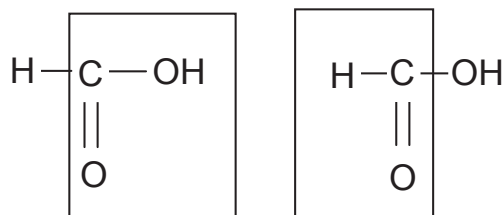
Однако, надо сказать, что не надо злоупотреблять не только маргарином (особенно в составе кондитерских изделий с длительным сроком хранения), но так же и натуральными животными жирами (говяжим, бараним и т.д.). Как рекомендуют современные диетологи лучше всего использовать растительные масла, такие как подсолнечное, оливковое, кукурузное и т.д.. особенно предпочтителен рыбий жир (входит в состав рыбпродуктов). В составе перечисленных жиров находится значительное количество необходимых и полезных для здоровья человека витаминов, например, D (кальциферол), E

(токоферол), F (омега-3, омега-6). Особое место занимает витамин А, который в достаточных количествах содержится животных жирах, в печени млекопитающих и рыб, а также в виде бета-каротина в целом ряде растений (морковь, тыква, сладкий перец и т.д.).

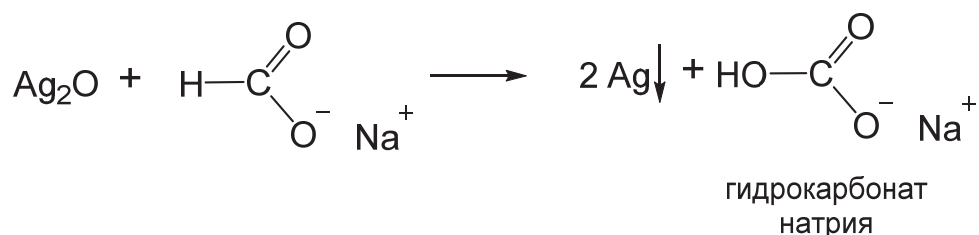
Опыт 35. Получение муравьиной кислоты из хлороформа и ее открытие. В пробирке *а* (см. рис. 2) приготовьте аммиачный раствор гидроксида серебра - реактив для открытия альдегидной группы. Для этого возьмите 1 каплю 0,2 н. раствора AgNO_3 и 1 каплю 2 н. раствора NaOH . Образовавшийся осадок оксида серебра растворите, прибавив 2 капли 2 н. раствора NH_4OH и 2 капли воды. В пробирку *б* поместите 1 каплю хлороформа и 3 капли 2 н. раствора NaOH . Нагревайте осторожно на пламени горелки, пока не исчезнет капля хлороформа. Для открытия образовавшегося формиата натрия влейте в пробирку *б* заготовленный реактив. Серебро немедленно восстанавливается и выделяется в виде черного осадка:



Муравьиная кислота может рассматриваться как содержащая альдегидную группу:



и поэтому должна обладать восстанавливающими свойствами. В данном случае для ее открытия и можно воспользоваться реакцией «серебряного зеркала»:



Разложение трехгалогенпроизводных метана при кипячении со щелочью и образование муравьинокислого натрия объясняет, почему при получении хлороформа из хлоралгидрата или йодоформа из этилового спирта нельзя кипятить раствор.

Этот же опыт показывает, что при консервировании мочи хлороформом клиническая проба Троммера на глюкозу будет положительной и при отсутствии глюкозы в моче.

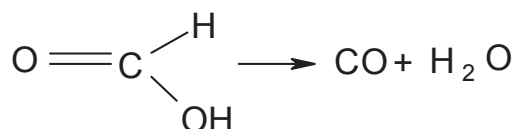
Опыт 36. Окисление муравьиной кислоты перманганатом калия

Подготовьте пробирку **а**, закрывающуюся пробкой с газоотводной трубкой (см. рис. 2). Поместив в пробирку **а** несколько крупинок формиата натрия HCOONa , прибавьте 3 капли 2 н. раствора H_2SO_4 и 2 капли 0,1 н. раствора KMnO_4 . Плотнo закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Нижний конец трубки поместите в пробирку **б** с 4-5 каплями баритовой воды $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Нагревайте осторожно пробирку **а** над пламенем горелки.

Какие изменения наблюдаются в обеих пробирках? Напишите схему окисления муравьиной кислоты перманганатом калия и объясните, почему появляется осадок в пробирке **б**.

Опыт 37. Разложение муравьиной кислоты при нагревании с серной кислотой. Поместите в пробирку несколько крупинок формиата натрия на высоту 1-2 мм. Добавьте 2 капли концентрированной серной кислоты и нагревайте над пламенем горелки.

Вначале выделяется свободная муравьиная кислота. Затем концентрированная серная кислота отнимает от нее воду и происходит бурное разложение муравьиной кислоты с выделением оксида углерода (II):



Поднеся отверстие пробирки к пламени горелки, можно поджечь оксид углерода. Он горит голубоватым пламенем.

С помощью этой реакции можно отличить муравьиную кислоту от очень похожей на нее по запаху уксусной кислоты, которая при нагревании с концентрированной серной кислотой не выделяет оксида углерода (II).

Опыт 38. Диссоциация уксусной кислоты. Налейте в пробирку 2-3 капли уксусной кислоты, прибавьте 2-3 капли воды и испытайте реакцию раствора на лакмус. Запишите в тетрадь схему диссоциации.

Опыт 39. Устойчивость уксусной кислоты к окислителям. К раствору уксусной кислоты; полученному в предыдущем опыте, добавьте несколько капель перманганата калия и 2 н. раствора H_2SO_4 , перемешайте.

Что наблюдается? Какой вывод можно сделать из этого опыта об отношении уксусной кислоты к окислителям?

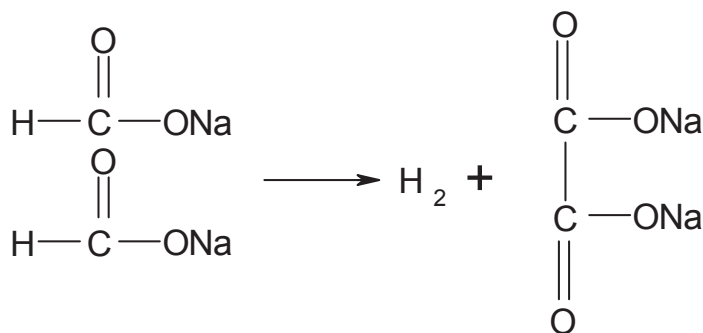
Опыт 40. Открытие уксусной кислоты. Получение комплексной железной соли и разложение ее при кипячении. Поместите в пробирку несколько крупинок ацетата натрия CH_3COONa . Убедитесь в том, что он не имеет запаха. Добавьте в пробирку 3 капли воды и 2 капли 0,1 н. раствора FeCl_3 . Появляется желто-красное окрашивание от образующейся железной соли уксусной кислоты (ацетата железа). Запишите схему реакции.

Фактически ацетат железа частично гидролизуются с образованием комплексного соединения, имеющего гораздо более сложное строение. Подогрейте раствор до кипения. Немедленно происходит гидролиз соли железа. Выделяется красно-бурый осадок нерастворимого в воде основного ацетата железа $\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_7$. Находящийся над ним раствор, не содержащий ионов железа, становится бесцветным.

Описанную реакцию применяют в качественном анализе для удаления оксида железа (III) из раствора.

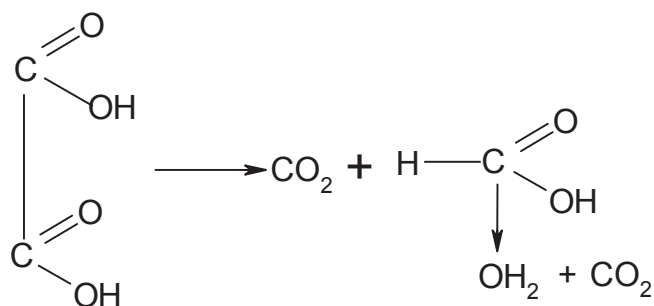
Реакцию эту можно провести и со свободной уксусной кислотой, предварительно нейтрализовав ее щелочью (пользуясь лакмусовой бумажкой).

Опыт 41. Получение натриевой соли щавелевой кислоты (оксалата натрия). Доказательство строения щавелевой кислоты. Поместите в сухую пробирку несколько крупинок формиата натрия и нагревайте над пламенем горелки. Сначала соль плавится, потом начинается ее разложение с бурным выделением водорода. Как можно его открыть? Нагревайте осторожно, чтобы вещество не обуглилось. Ход реакции:



Так как строение муравьиной кислоты хорошо известно, то приведенная реакция может служить для обоснования формулы строения щавелевой кислоты, представляющей, очевидно, соединение двух остатков муравьиной кислоты.

Опыт 42. Разложение щавелевой кислоты при нагревании. Насыпьте в сухую пробирку *а* (см. рис. 2) щавелевую кислоту слоем 10-15 мм, закройте пробкой с газоотводной трубкой и опустите трубку в другую пробирку *б* с 2-3 каплями баритовой воды. Нагрейте пробирку *а* до образования осадка BaCO₃ в пробирке *б*. Затем выньте отводную трубку из жидкости и, продолжая нагревание, подожгите у отверстия трубки выделяющийся газ. Он горит характерным голубым пламенем. Ход реакции:



Последняя реакция проходит в присутствии концентрированной серной кислоты при более низкой температуре.

Опыт 43. Приготовление мыла. Способ 1. Омыление жира водным раствором щелочи. В небольшую фарфоровую чашку диаметром 5-6 см поместите из бюретки (рис. 4) точно 1 мл касторового масла и 0,2 мл (4 капли) 35%-ного раствора едкого натра из соседней бюретки. Так как касторовое масло имеет большую вязкость, то кончик бюретки не должен быть очень узким, чтобы не задерживать работы.

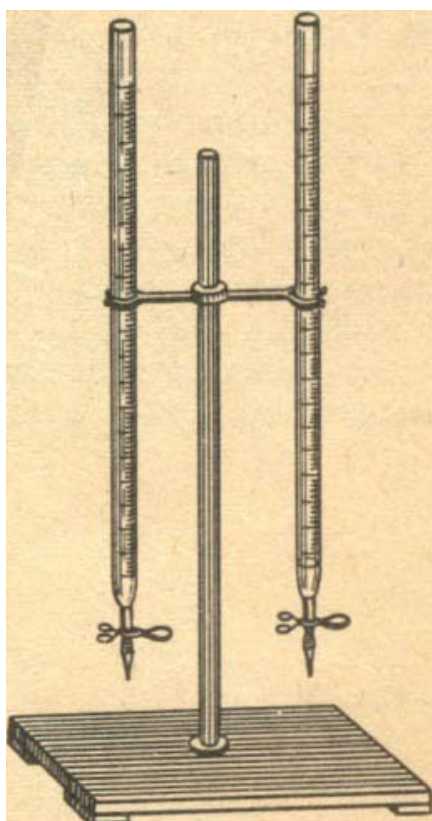


Рис. 4. Бюретка с касторовым маслом и едким натром.

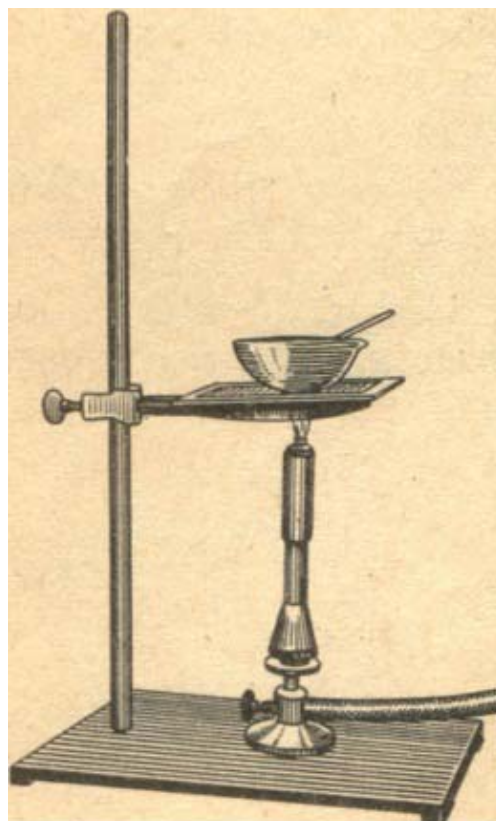


Рис. 5. Варка мыла.

Небольшой стеклянной палочкой размешайте щелочь с маслом до образования вполне однородной эмульсии.

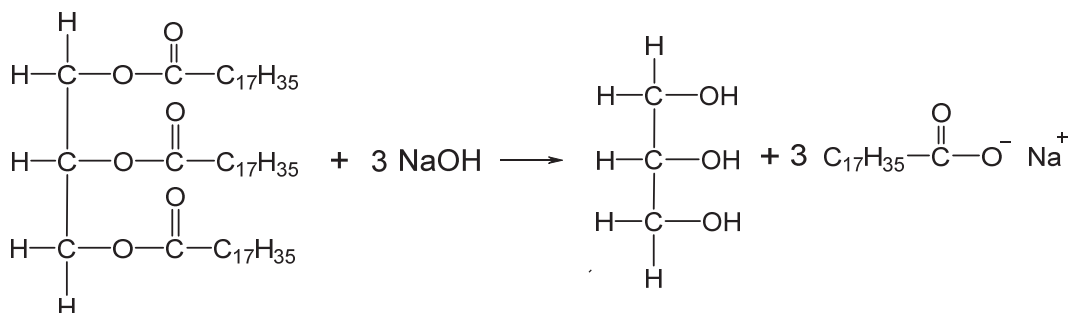
Касторовое масло в отличие от подсолнечного начинает омыляться концентрированной щелочью уже на холоду, что заметно по загустеванию масла при смешении его со щелочью - происходит образование эмульсии.

Затем поставьте чашку на кольцо с асбестовой сеткой и нагревайте на пламени горелки так, чтобы небольшое пламя (10-5 мм) касалось сетки (рис. 5). Все время помешивайте смесь стеклянной палочкой, придерживая чашку рукой или пинцетом.

Когда масса начнет загустевать, добавьте из пробирки 2-3 мл дистиллированной воды и снова нагревайте, все время помешивая, пока не получится однородная и прозрачная слегка желтоватая жидкость, так называемый мыльный клей. Продолжайте выпаривать воду, пока мыльный клей не начнет приставать к палочке все больше и больше и, наконец, не станет застывать в виде белых рыхлых пластинок после вынимания палочки из чашки. Снимите чашку с огня. Если варка шла нормально и мыло не подгорело, то получится небольшой кусочек твердого белого мыла. Произведите пробу на полноту омыления. Для этого крупинку мыла (1-2 мм в диаметре) поместите в пробирку, добавьте 1-2 мл дистиллированной воды и нагрейте до кипения. Если проба растворится нацело, то омыление закончено.

Обратите внимание на то, что при варке мыла одновременно образуется и глицерин, который остается в простом, так называемом клеевом мыле. Схему реакции омыления см. в способе 2.

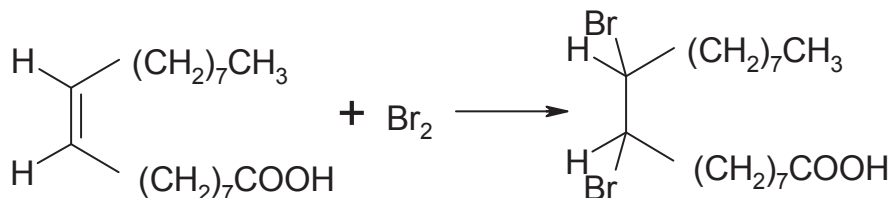
Способ 2. Омыление жира водно-спиртовым раствором щелочи. Поместите в маленькую колбу или пробирку 1 мл касторового масла, 1 мл спирта и 1 мл 35%-ного раствора NaOH, хорошо перемешайте, нагрейте на водяной бане. Омыление протекает при слабом кипячении в течение 5-7 мин. Несколько капель раствора перенесите в пробирку, прибавьте 2-3 мл дистиллированной воды и нагрейте до кипения. Полное растворение пробы в воде указывает на полноту омыления. Для выделения мыла из водно-спиртового раствора добавьте насыщенного горячего раствора NaCl (высаливание мыла) так, чтобы слой мыла поднялся в горлышко колбы. После расслаивания охладите раствор и снимите верхний слой мыла [1]. Примерный ход реакции:



Опыт 44. Растворение мыла в воде. Из полученного натриевого мыла заготовьте водный раствор. Для этого кусочек полученного мыла (около 20-30 мг) растворите в 2-3 мл дистиллированной воды. Подогрейте пробирку на горелке и убедитесь, что при нагревании мыло растворяется значительно быстрее. При встряхивании содержимого пробирки наблюдается обильное вспенивание. Подобно натриевому и другие щелочные мыла (калиевое, аммониевое) хорошо растворяются в воде.

Опыт 45. Выделение свободных жирных кислот из мыла. С помощью пипетки поместите в пробирку 5 капель приготовленного концентрированного раствора мыла и добавьте к нему 1 каплю 2 н. раствора H_2SO_4 . Немедленно выпадает белый хлопьевидный маслянистый осадок свободных жирных кислот, который сохраните для следующего опыта. Напишите схему реакции.

Опыт 46. Доказательство неопределенности жирных кислот. В пробирку с выделенными жирными кислотами добавьте 2-4 капли бромной воды. Немедленно происходит обесцвечивание бромной воды. Очевидно, в состав жирных кислот касторового масла входят и неопределенные жирные кислоты, которые легко присоединяют бром по месту разрыва двойной связи, обесцвечивая при этом бромную воду. Присоединение брома к олеиновой кислоте протекает следующим образом:



Назовите полученное после бромирования соединение. Как видно из формулы строения, жидкая олеиновая кислота является *цис*-изомером. *Транс*-изомером этой кислоты является твердая элаидиновая кислота. Напишите формулу строения элаидиновой кислоты.

Опыт 47. Способность мыла эмульгировать жиры. Поместите в пробирку 1 каплю подсолнечного масла, добавьте 5 капель воды и энергично встряхните. Масло раздробляется на мелкие капельки, образующие мутную жидкость - эмульсию. Однако эта эмульсия очень неустойчива, и уже через несколько секунд капельки масла начинают сливаться в более крупные капли, которые постепенно всплывают кверху.

К образовавшейся эмульсии добавьте с помощью пипетки 5 капель приготовленного ранее раствора мыла и снова энергично встряхните. Образуется молочно-белая эмульсия, которая уже не расслаивается так быстро, как раньше.

Опыт 48. Высаливание мыла хлоридом натрия. С помощью пипетки поместите в пробирку 5 капель раствора мыла. Добавьте несколько лопаточек сухого хлорида натрия. Энергично встряхивайте. По мере растворения хлорида натрия раствор начинает мутнеть, так как растворимость натриевого мыла постепенно понижается, оно как бы «свертывается» и в конце концов выделяется в виде белого творожистого осадка, всплывающего над прозрачной жидкостью. Этот процесс в технике называется высаливанием. Выделившийся наверху белый осадок мыла называют ядром, т. е. чистым мылом. Отсюда название ядровое мыло. Подумайте, что находится в прозрачном водном растворе под слоем мыла?

Опыт 49. Образование нерастворимых кальциевых солей жирных кислот. С помощью пипетки поместите в пробирку 5 капель раствора мыла и добавьте 1 каплю раствора хлорида кальция. Энергично взболтайте. Немедленно выпадает белый осадок нерастворимых в воде кальциевых солей жирных кислот (кальциевое мыло). Напишите схему реакции, используя для обозначения мыла формулу стеарата натрия.

Это одна из реакций, обуславливающих жесткость воды.

Опыт 50. Образование нерастворимого в воде свинцового мыла. С помощью пипетки поместите в пробирку 5 капель раствора мыла и прибавьте 1 каплю 0,1 н. раствора $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$. Немедленно выпадает белый нерастворимый в воде осадок свинцовых солей жирных кислот.

Напишите уравнение реакции образования свинцового мыла из олеата натрия.

Опыт 51. Гидролиз спиртового раствора мыла. Поместите в пробирку крупинку сваренного мыла и добавьте 1 каплю спиртового раствора фенолфталеина. Покраснения не наблюдается. Это подтверждает, что сваренное мыло является смесью солей высших жирных кислот и не содержит свободной щелочи. Прибавьте в пробирку 5-10 капель дистиллированной воды. Как изменяется цвет раствора при прибавлении воды? Напишите уравнение происходящего с мылом превращения.

Реакция водных растворов мыла всегда щелочная.

Если в сваренном мыле есть избыток щелочи и оно сразу окрашивается фенолфталеином, то следует проделать опыт со спиртовым раствором мыла [1].

Вопросы к контрольной работе

1. Аргументировано подтвердите, что данное соединение представляет собой: а) этилацетат; б) изоамилацетат.

2. Напишите реакцию гидролиза жира и приведите аргументы, подтверждающие присутствие продуктов гидролиза.

3. Укажите основные характеристики, отличающие друг от друга: а) щавелевую и уксусную кислоты; б) уксусную и муравьиную кислоты.

4. Приведите структурные формулы и дайте названия по международной номенклатуре перечисленным кислотам: а) *n*-валериановая кислота; б) пропанкарбоновая кислота; в) пропионовая кислота; г) акриловая кислота; д) пропандикарбоновая кислота; е) янтарная кислота; ж) щавелевая кислота.

5. Назовите перечисленные кислоты в соответствии с тремя известными номенклатурами: а) C_3H_7COOH ; б) C_4H_9COOH ; в) $C_5H_{11}COOH$. В качестве примера приведена кислота CH_3COOH : (уксусная кислота, метанкарбоновая, этановая).

6. Укажите пять наиболее известных кислот, входящих в состав жиров и напишите их химические формулы.

7. Напишите схемы получения из пропионовой кислоты: а) соли; б) сложного эфира; в) амида (в две стадии); г) ангидрида.

8. Приведите химизм синтеза *втор-бутилацетата*, применяя для ацилирования: а) уксусный ангидрид; б) хлорангидрид кислоты (ацетил хлорид).

9. Расставьте в порядке убывания активности в реакциях ацетирования указанные химические соединения: ангидрид кислоты, карбоновую кислоту, хлорангидрид кислоты.

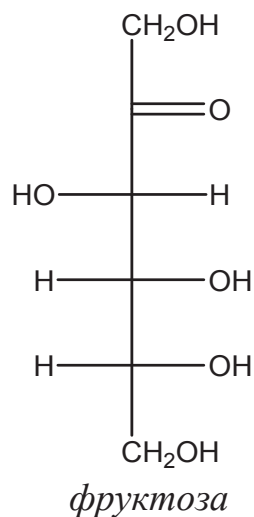
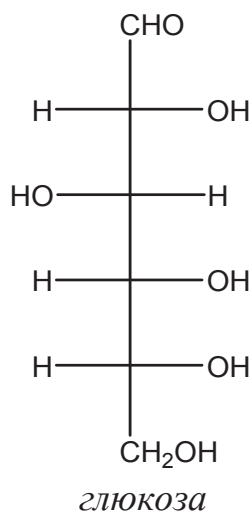
10. Напишите схему щелочного гидролиза тристеарина.

УГЛЕВОДЫ. МОНОСАХАРИДЫ

Углеводы - как показывает название - соединения состава $C_n(H_2O)_m$ (где $n=3, 4, 5$ и т. д.) и родственные им по составу и свойствам. Они делятся на моносахариды, или простые углеводы, монозы и полисахариды или сложные углеводы, или полиозы [5].

Моносахариды имеют тривиальные названия, которые рекомендуются и международной номенклатурой. Для них характерно окончание *-оза*, для названий сахаров, содержащих кетогруппу у второго углеродного атома, часто используют окончание *-улоза* (рибулоза, ксилулоза). Углеводы оптически активны и обычно в природе находятся в *D*-форме, т. е. расположение *H* и *OH* у последнего (считая сверху от альдегидной или кетонной группы) асимметрического углеродного атома такое же, как у *D*-глицеринового альдегида.

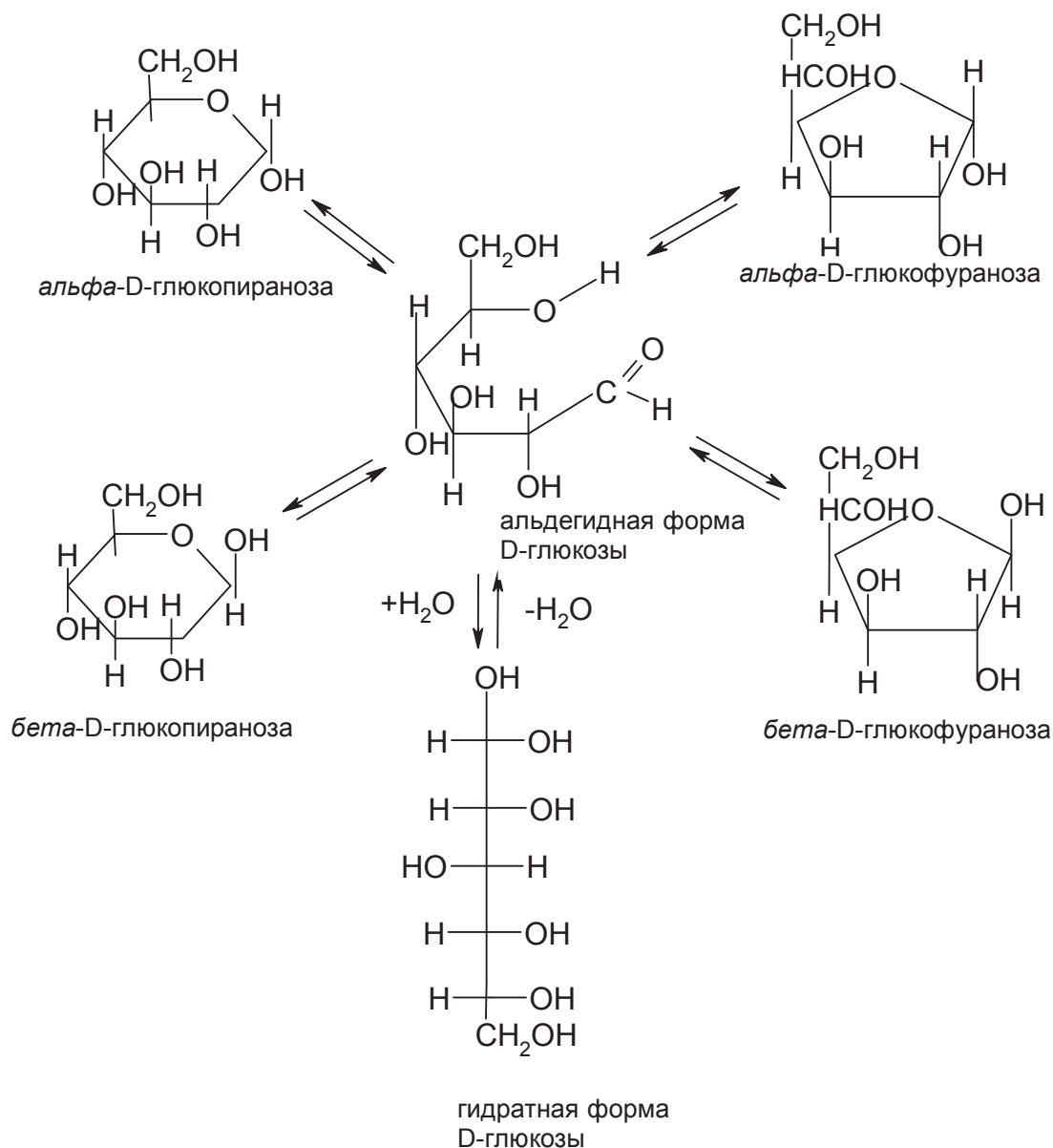
Моносахариды (и все другие углеводы) относятся к полифункциональным соединениям. В молекуле моносахарида имеются функциональные группы разных типов: группы *OH* (спиртовая функция) и группы *CO* (альдегидная или кетонная функция). Поэтому различают альдозы (альдегидоспирты, спиртоальдегиды) и кетозы (кетонспирты, спиртокетоны). Важнейший представитель альдоз - это глюкоза, представитель кетоз - фруктоза:



Глюкоза (виноградный сахар) и фруктоза (фруктовый сахар) являются структурными изомерами, их молекулярная формула $C_6H_{12}O_6$.

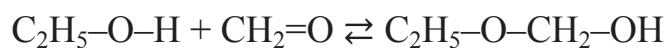
Моносахариды в растворе существуют в нескольких таутомерных формах. Например, наиболее распространенный в природе

моносахарид глюкоза $C_6H_{12}O_6$ существует в растворе в 5 таутомерных формах и одной гидратной, которая образуется с присоединением молекулы воды к альдегидной группе



Циклические формы углеводов называются еще полуацетальными.

Полуацеталь – вещество, являющееся продуктом взаимодействия спирта с карбонильным соединением, альдегидом или кетоном, в соотношении 1:1. Полуацеталь альдегида имеет строение вида $R-CH(OH)-OR'$:

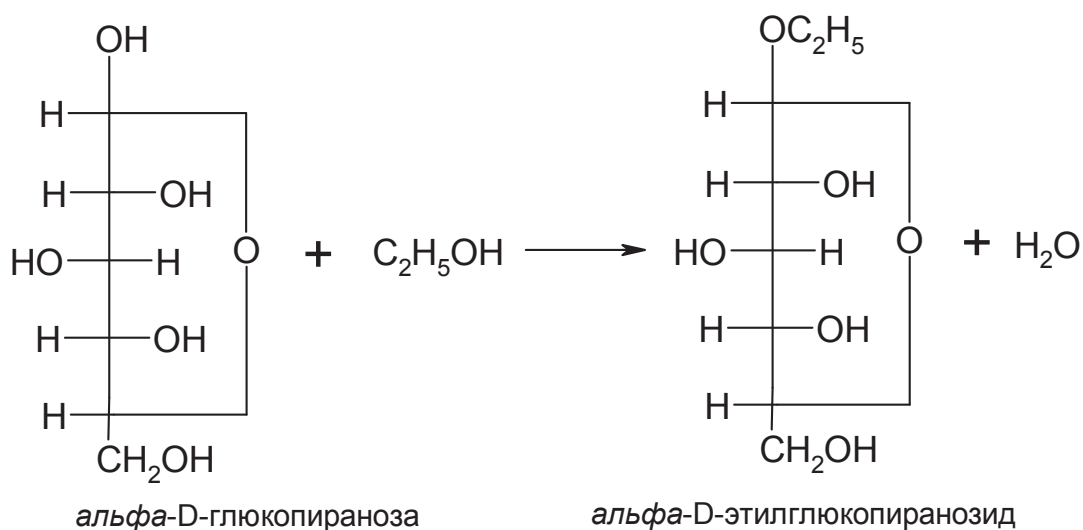


этанол метаналь полуацеталь этанола и метаналья

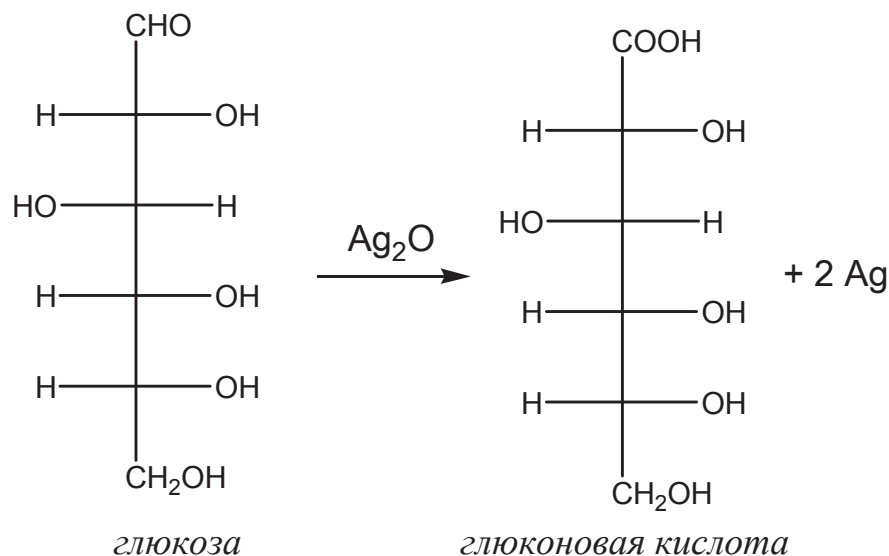
Как правило, полуацетали неустойчивы и разлагаются на исходные компоненты, если попытаться их выделить в чистом виде. Однако, циклические полуацетали, к которым относятся и циклические формы углеводов, вполне устойчивы из-за своего циклического строения. Более того, в случае углеводов именно циклические формы более устойчивы, чем открытые; при этом и открытые, и циклические формы моносахаридов в растворе находятся в равновесии (превращаются друг в друга).

Все углеводы, имеющие в одной из таутомерных форм альдегидную группу, легко окисляются при воздействии Ag_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и потому часто используются в качестве восстановителей.

Одна из важнейших реакций моносахаридов - образование гликозидов в результате взаимодействия полуацетального или гликозидного гидроксила с оксипроизводными (спиртами, фенолами) и первичными или вторичными аминами с выделением воды, например:



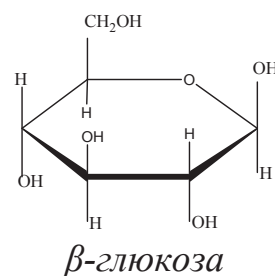
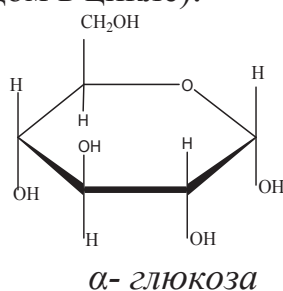
Глюкозу можно отличить от фруктозы так же, как любой альдегид от кетона, - по реакции «серебряного зеркала» в аммиачном растворе Ag_2O :



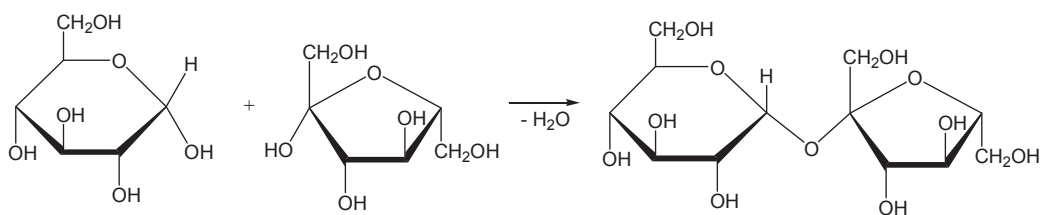
Всегда нужно проводить реакцию «со свидетелем», так как в щелочной среде фруктоза обратимо превращается в глюкозу и маннозу. Иными словами, на практике, в щелочной среде (как в реакции Толленса – реакции серебряного зеркала, и в реакции Троммера или Фелинга с производными Cu^{2+}) фруктоза является восстановителем, но несколько более слабым, чем глюкоза. В кислой же среде фруктоза окисляется труднее, с разрывом углеродной цепи.

Этерификация глюкозы и фруктозы (например, уксусной кислотой) приводит к образованию сложных эфиров по всем группам OH (заменяются на OSCOCH_3).

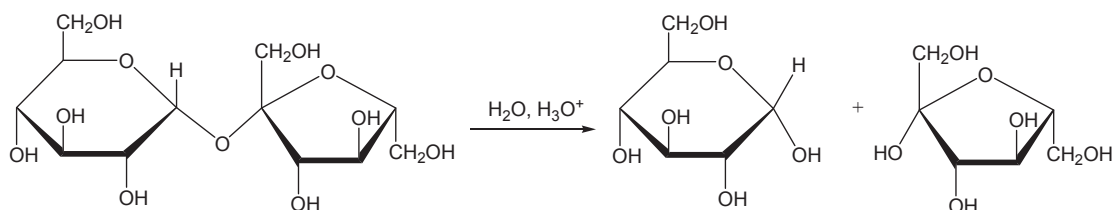
Циклические формы глюкозы не содержат альдегидной группы. Они отличаются друг от друга только пространственным расположением атома H и группы OH у атома углерода C_1 (рядом с кислородом в цикле):



Дисахариды образуются из двух молекул моносахаридов путем межмолекулярной дегидратации. Так, сахароза (обычный сахар) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ является продуктом соединения остатков глюкозы и фруктозы за счет отщепления воды:



При гидролизе в кислотной среде сахароза вновь переходит в моносахариды:



Получившаяся смесь - инертный сахар - содержится в мёде и патоке. При 200 °С сахароза, теряя воду, превращается в бурую массу, карамель).

Полисахариды - крахмал и целлюлоза (клетчатка) - продукты поликонденсации (межмолекулярной дегидратации) соответственно α - и β -форм глюкозы, их общая формула $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$,

Эта формула не даёт представления об истинной структуре молекул.

Молекулы крахмала разветвлены, и это очень важно, так как крахмал, являясь запасным питательным веществом, переваривается достаточно быстро. Высокая скорость переваривания крахмала (и особенно гликогена) как раз и обеспечивается наличием множества ветвей молекулы. Под действием фермента амилазы все ветви начинают одновременно гидролизоваться, и уровень глюкозы в клетке, критически важный параметр, повышается достаточно быстро. Молекулы крахмала разветвлённые в большей или меньшей степени, различного размера, поэтому их нельзя достаточно плотно упаковать, уложить вместе — как мы знаем, крахмал в чистом виде является порошкообразным веществом, а при действии горячей воды набухает и даёт клейстер.

Целлюлоза же — вещество, обеспечивающее структуру растения, твёрдость и прочность растительных тканей. Поэтому молекулы целлюлозы имеют линейное строение. Почти одинаковые, линейные

молекулы целлюлозы легко укладываются в подобие трёхмерной кристаллической решётки, дополнительно укреплённой водородными связями. Как известно, целлюлоза образует волокна и в древесных, и в травянистых растениях, и эти волокна целлюлозы отличаются значительной прочностью. Кроме того, целлюлозу очень трудно перевести в раствор, не разрывая и не изменяя при этом её молекул.

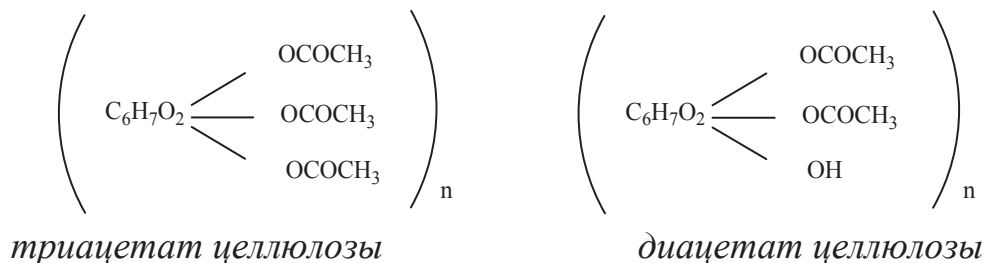
Здесь можно провести наглядную аналогию. Попробуйте плотно увязать в пучок

а) только что срезанные ветви дерева, с листьями или иглами (аналог молекул крахмала),

б) гладкие, без сучков, палочки или прутья (аналог молекул целлюлозы).

Степень полимеризации крахмала составляет 1000-6000, а целлюлозы 10000-14000. Целлюлоза - наиболее распространенное в природе органическое вещество (в древесине массовая доля целлюлозы доходит до 75%). Крахмал (легче) и целлюлоза (труднее) подвергаются гидролизу (условия: H_2SO_4 или HCl , $>100^\circ\text{C}$); конечный продукт - глюкоза.

Большое практическое значение имеют сложные эфиры целлюлозы с уксусной кислотой:



Их используют в производстве искусственного ацетатного волокна и кинофотопленок.

Опыт 52. Доказательство наличия гидроксильных групп в глюкозе [1]. Поместите в пробирку 1 каплю 0,5 %-ного раствора глюкозы и 6 капель 2 н. раствора NaOH . К полученной смеси добавьте 1 каплю 0,2 н. раствора медного купороса. Образующийся вначале осадок гидроксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ немедленно растворяется и получается прозрачный раствор сахарата меди со слабой синей окраской. Растворение гидроксида меди (II) указывает на наличие гидроксильных групп в глюкозе. Полученный раствор сохраните для следующего опыта. Напишите схему реакции (в упрощенном виде и с образованием хелатного соединения).

Опыт 53. Восстановление гидроксида меди (II) глюкозой в присутствии щелочи (проба Троммера). К полученному в предыдущем опыте щелочному синему раствору сахара меди добавьте несколько капель воды так, чтобы высота слоя жидкости была 18–20 мм. Нагрейте ее над пламенем горелки, держа пробирку наклонно так, чтобы нагревалась только верхняя часть раствора, а нижняя оставалась для контроля без нагрева. Нагрейте только до кипения: не кипятите, так как глюкоза восстанавливает гидроксид меди (II) и без кипячения. Что вы наблюдаете?

Схема реакции:



При несколько большем содержании едкой щелочи или более продолжительном нагревании жёлтый мелкодисперсный оксид меди (I) укрупняется и образует кирпично-красный осадок.

Вместо ожидаемой глюконовой кислоты в продуктах реакции были обнаружены глицериновая, гликолевая и муравьиная кислоты. Это указывает на то, что окисление глюкозы в щелочной среде при нагревании сопровождается глубоким расщеплением молекулы глюкозы.

Проба с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ называется **пробой Троммера** и используется, в том числе, для открытия глюкозы в моче. С лучшими результатами ту же реакцию можно проделать, используя не осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$, а раствор его в растворе сегнетовой соли (**реактив Фелинга**, фелингова жидкость).

Фруктоза в щелочном растворе подобно глюкозе претерпевает расщепление на сильно восстанавливающие фрагменты с небольшим числом углеродных атомов, а частично превращается в глюкозу; в связи с этим фруктоза также может дать положительную пробу Троммера.

Опыт 54. Открытие глюкозы со щелочным раствором глицерата меди (реактив Гайнеса). Поместите в пробирку 1 каплю 0,2 н. раствора CuSO_4 и 2 капли 2 н. раствора NaOH . К образовавшемуся осадку гидроксида меди (II) добавьте 1 каплю глицерина и перемешайте. Что происходит с осадком $\text{Cu}(\text{OH})_2$? К полученному раствору добавьте 1 каплю 0,5 %-ного раствора глюкозы и несколько капель воды так, чтобы высота слоя жидкости составила 18–20 мм. Тщательно взболтайте раствор и, держа пробирку наклонно,

нагрейте до кипения только верхнюю часть раствора (нижняя должна оставаться холодной для контроля).

Не взбалтывая содержимого пробирки, обратите внимание на то, что происходит в верхней части раствора.

Запишите формулу образовавшегося соединения и его цвет.

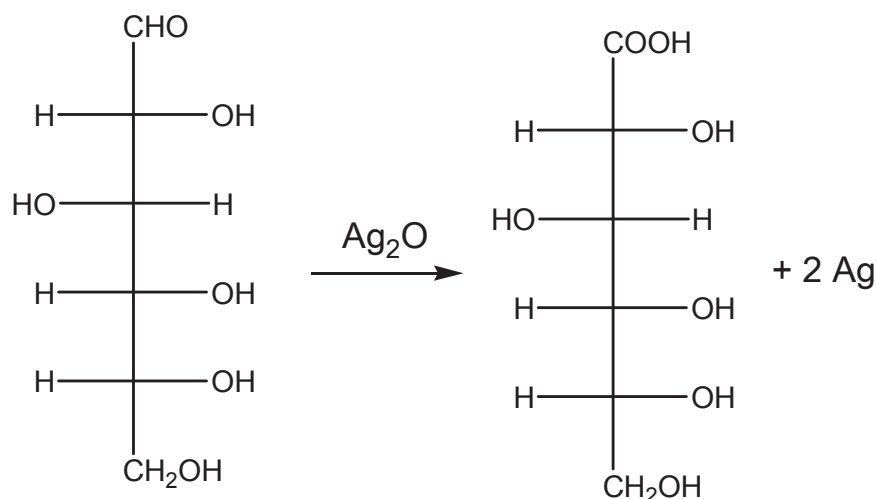
Щелочной раствор глицерата меди применяется для клинического определения глюкозы в моче под названием реактива Гайнеса. Преимущество его состоит в том, что определение происходит быстрее, чем при пробе Троммера. Кроме того, при небольшом количестве глюкозы избыток гидроксида меди (II), находящийся в виде комплексного соединения с глицерином, не разрушается при кипячении с образованием черного осадка оксида меди (II), маскирующего реакцию.

Устойчивость медного комплекса виннокаменной кислоты к нагреванию в присутствии щелочи позволяет его также применить под названием жидкости Фелинга для открытия виноградного сахара в моче.

Опыт 55. Восстановление аммиачного раствора оксида серебра глюкозой. Поместите в пробирку 1 каплю 0,2 н. раствора AgNO_3 . Подщелочите раствор, прибавив 2 капли 2 н. раствора NaOH , и добавьте (по каплям) 3–4 капли 2 н. раствора NH_4OH до растворения образующегося осадка гидроксида серебра.

Полученный прозрачный бесцветный аммиачный раствор гидроксида серебра является реактивом, которым можно окислить глюкозу (реакция «серебряного зеркала»). Для этого добавьте к реактиву 1 каплю 0,5%-ного раствора глюкозы и слегка подогрейте пробирку, держа ее над пламенем горелки; только до начала побурения раствора. Далее реакция идет без нагревания, и металлическое серебро выделяется либо в виде черного осадка, либо, если стенки пробирки были чисты, в виде блестящего зеркального налета. Отсюда и название реакции «серебряного зеркала».

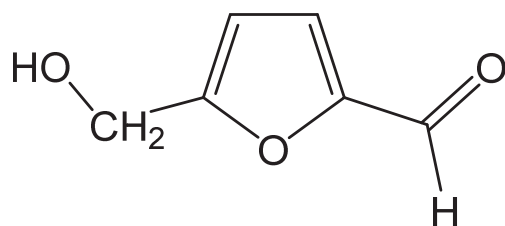
Уравнение реакции:



Процесс осложняется разложением глюкозы в щелочной среде с образованием формальдегида и других продуктов распада.

Реакция восстановления аммиачного раствора оксида серебра глюкозой раньше применялась в технике для серебрения зеркал.

Опыт 56. Реакция Селиванова на фруктозу. Поместите в пробирку крупинку сухого резорцина и 2 капли концентрированной соляной кислоты. Добавьте 2 капли 0,5 %-ного раствора фруктозы и нагрейте только до начала кипения. Постепенно жидкость приобретает красное окрашивание. Реакция обусловлена образованием нестойкого в данных условиях соединения – 5-оксиметилфурфура:



Под влиянием концентрированной соляной кислоты оксиметилфурфурол конденсируется с резорцином, давая окрашенное соединение. Реакция Селиванова характерна для фруктозы (и для других кетогексоз) только при выполнении указанных выше условий. Она основана на том, что оксиметилфурфурол образуется из кетоз легче, чем из альдоз, не требуя кипячения. При длительном же кипячении и глюкоза может вызвать небольшое покраснение раствора.

Опыт 57. Получение озаона глюкозы. Поместите в пробирку немного (на кончике стеклянной лопаточки) солянокислого фенилгидразина и столько же ацетата натрия, а затем 2 капли 0,5%-ного

раствора глюкозы. Поставьте пробирку в заранее нагретую до кипения водяную баню. Через 45 минут в пробирке появляется хорошо выраженный кристаллический осадок озаона глюкозы.

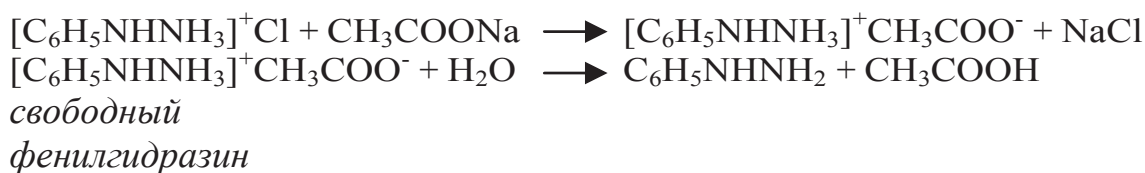
С помощью пипетки перенесите часть кристаллов на предметное стекло. Рассмотрите кристаллы под микроскопом при увеличении $\times 120$ (окуляр $\times 15$, объектив $\times 8$). Кристаллы имеют характерную форму длинных иголочек, соединенных в виде снопов (рис. 6).



Рис. 6. Кристаллы озаона глюкозы.

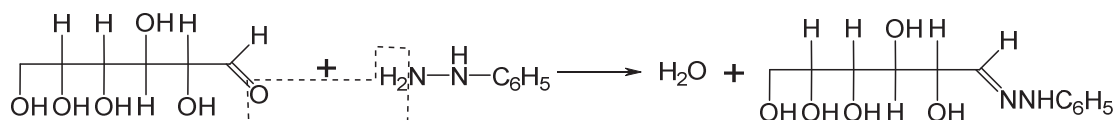
Свободный фенилгидразин – очень нестойкое вещество и легко разлагается при хранении, поэтому применяют его гидрохлорид, который более устойчив. Для перевода прочного гидрохлорида фенилгидразина в легко гидролизующийся ацетат в смесь добавляют ацетат натрия.

Образование уксуснокислого фенилгидразина и последующий гидролиз его с образованием свободного фенилгидразина протекают по схеме:



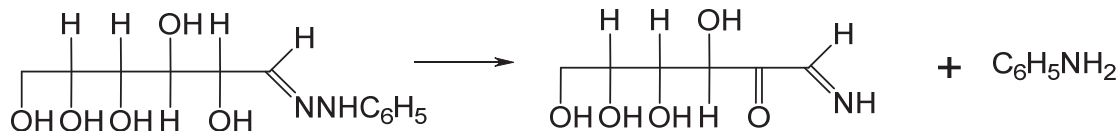
Дальнейшее образование фенилозаона глюкозы проходит через следующие стадии.

А. Первая молекула фенилгидразина присоединяется к глюкозе по месту разрыва двойной связи карбонильной группы, образуя малохарактерный, хорошо растворимый в воде фенилгидразон:

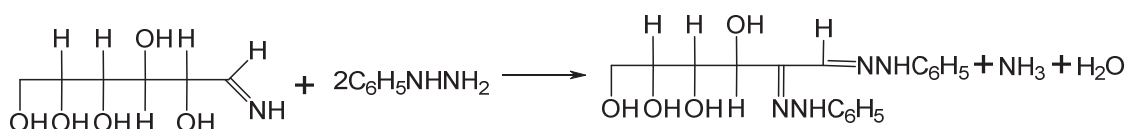


фенилгидразон глюкозы

Б. Образовавшийся фенилгидразон глюкозы легко теряет анилин; образуется оксимин или кетоимин:



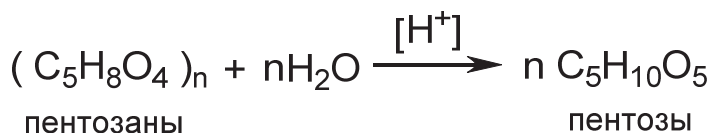
В. При действии двух молекул фенилгидразина оксимин превращается в фенилозозон глюкозы:



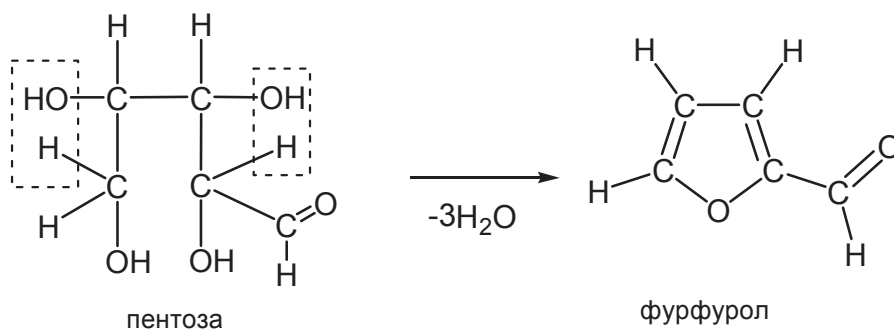
Механизм образования озазонов углеводов был установлен советским химиком М.М. Шемякиным и немецким ученым К. Вейгандом.

Опыт 58. Образование фурфурола и конденсация его с анилином – качественная реакция на пентозы. В пробирку насыпьте слой древесных опилок высотой 15–20 мм, смочите их приготовленной отдельно смесью концентрированной соляной кислоты и воды (в отношении 1:1), перемешайте и прокипятите. Смочите узкую полоску фильтровальной бумаги смесью 2 капель анилина и 4 капель 2 н. раствора CH_3COOH и опустите в пробирку с кипящей смесью. Фильтровальная бумага окрашивается в красный цвет. При этом происходят следующие реакции:

а) содержащиеся в древесине пентозаны в кислой среде гидролизуются:



б) под действием кислоты, при нагревании, пентозы теряют три молекулы воды и превращаются в фурфурол:



в) фурфурол с анилином в кислой среде дает продукты конденсации красного цвета [1].

Вопросы к контрольной работе

1. Назовите химические реакции, с помощью которых можно различить а) пентозу и гексозу; б) глюкозу и фруктозу?
2. Назовите химическую реакцию, с помощью которой можно обнаружить присутствие в глюкозе: а) карбонильной группы; б) нескольких гидроксильных групп?
3. Как вы считаете можно ли с помощью реакций «серебряного зеркала» и восстановления $\text{Cu}(\text{OH})_2$ до Cu_2O доказать присутствие в молекуле глюкозы альдегидной группы?
4. Приведите химизм реакций окисления *D*-глюкозы: а) бромноватистой кислотой; б) азотной кислотой; в) первичноспиртовой до альдегидной группы.
5. Что произойдет при нагревании пентаацетилглюкозы с разбавленной серной кислотой? Напишите схему реакций.

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ. ПОЛИСАХАРИДЫ

Соединения, при гидролизе молекул которых можно получить от двух до десяти тысяч молекул моносахаридов называют полисахаридами. Полисахариды по-иному еще называют сложными углеводами или сложными сахарами.

Полисахариды бывают двух основных видов: сахароподобные полисахариды и несакхароподобные полисахариды.

Сахароподобными называются полисахариды, при гидролизе молекул которых можно получить от 2 до 10 молекул моноз. Сахароподобные полисахариды чаще всего называют олигосахаридами.

Несакхароподобными называются полисахариды, при гидролизе молекул которых можно получить свыше 10 молекул моноз. несакхароподобные полисахариды так же называют высшими полиозами.

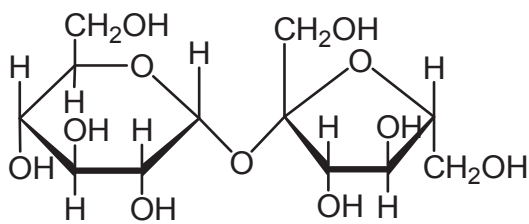
Часть исследователей данную классификацию упрощают, используя вместо определения высшие полиозы понятие полисахариды, тем самым разделяя все сахароподобные и несакхароподобные соединения на две группы: олигосахариды и полисахариды.

Молекулярное строение полисахаридов напоминает конструкцию гликозидов. Объясняется это тем, что в построении межмолекулярных связей моносахаридов участвуют гликозидный гидроксил одной молекулы и спиртовый или гликозидный гидроксил другой молекулы.

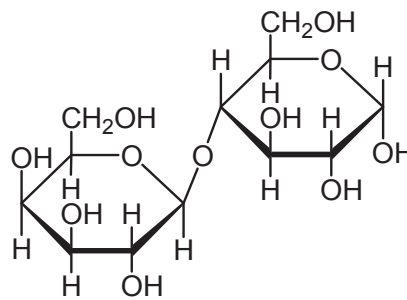
Причем с участием спиртового гидроксила мы получаем восстанавливающие полисахариды, а в случае, когда межмолекулярные связи моносахаридов образованы двумя гликозидными гидроксилами, мы получаем невосстанавливающие олигосахариды. Получение невосстанавливающих олигосахаридов обусловлено в первую очередь полным отсутствием возможности получения таутомерной альдегидной формы.

Так как общее количество свободных полуацетальных гидроксильных групп в высших полиозах сравнительно мало, раскрыть их восстанавливающие свойства элементарными общепринятыми методами не предоставляется возможным и потому высшие полиозы относят, как правило к группе невосстанавливающих олигосахаридов.

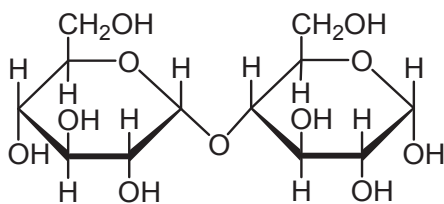
Примеры олигосахаридов:



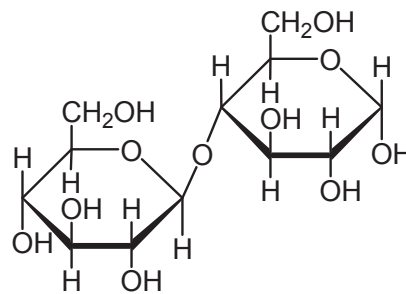
сахароза



лактоза



мальтоза



целлобиоза

В наименованиях олигосахаридов идет простое перечисление содержащихся в них моносахаридов, используя в отношении того остатка, в котором связан полуацетальный гидроксил вместо окончания *-оза* окончание *-озидо* или *-озил*. Для высших полисахаридов в зависимости от того, из какого моносахарида состоит полиоза, используют, как правило, тривиальные или полурациональные названия, например пентозан - полисахарид, состоящий из остатков пентозы (арабан, ксилан).

Опыт 59. Доказательство наличия гидроксильных групп в сахарозе (тростниковом сахаре) [1]. Поместите в пробирку 1 каплю 1 %-ного раствора сахарозы и 6 капель 2 н. раствора NaOH. Добавьте для разбавления 5–6 капель воды, чтобы высота слоя жидкости была 18–20 мм. Прибавьте 1 каплю 0,2 н. раствора CuSO₄. Вместо ожидаемого осадка гидроксида меди Cu(OH)₂ получается раствор сахарата меди. Как он выглядит? Сохраните его для следующего опыта. Для каких соединений характерно растворение Cu(OH)₂?

Опыт 60. Доказательство гидролиза сахарозы. Возьмите две пробирки. Поместите в первую пробирку 1 каплю 1 %-ного раствора сахарозы, добавьте 1 каплю 2 н. раствора HCl и 6 капель воды. Нагрейте над пламенем горелки в течение 0,5–1 минуты. Держите пробирку как можно более наклонно и все время встряхивайте ее, чтобы раствор не выбросило. Отлейте половину раствора во вторую

пробирку и добавьте в нее 6 капель 2 н. раствора NaOH и 4–5 капель воды, чтобы высота слоя жидкости была 18–20 мм. Едкой щелочи добавляют с избытком, чтобы нейтрализовать кислоту, взятую для гидролиза, а также создать необходимую для реакции восстановления щелочную среду. Затем добавьте 1 каплю 0,2 н. раствора CuSO_4 и нагрейте верхнюю часть синего раствора до кипения.

Что образуется в нагретой части раствора? Запишите ваши наблюдения и формулу вещества, выпадающего в осадок. Объясните, почему раствор приобрел восстанавливающую способность.

Во второй части гидролизата, оставшейся в первой пробирке, проделайте реакцию Селиванова. Для этого в пробирку поместите крупинку резорцина и 2 капли концентрированной соляной кислоты. При нагревании до кипения сейчас же замечается отчетливое красное окрашивание. На присутствие какого вещества указывает положительная проба Селиванова?

Надо иметь в виду, что сама сахароза и без специального гидролиза дает слабую реакцию Селиванова, так как в процессе выполнения реакции в кислой среде сахароза успевает частично гидролизоваться.

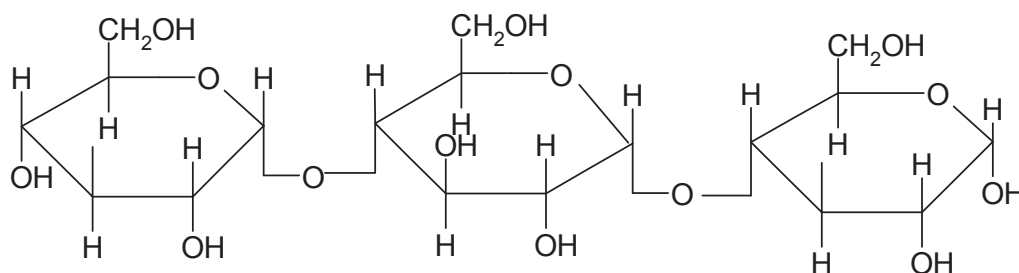
Проделанные опыты убеждают в том, что гидролиз сахарозы и расщепление ее на простые сахара (глюкозу и фруктозу) протекает чрезвычайно легко.

Как видно из приведенной ниже формулы строения сахарозы, входящий в ее молекулу остаток фруктозы находится в виде непрочного пятичленного кольца – фуранозы, а такие сложные сахара очень легко гидролизуются. Это говорит также о том, что в молекуле сахарозы глюкоза и фруктоза связаны между собой по типу гликозидной связи, характерной особенностью которой является легкость разрыва при гидролизе по месту кислородного мостика и освобождение гликозидных гидроксидов.

Полученная в результате гидролиза сахарозы эквимолекулярная смесь глюкозы и фруктозы называется инвертным сахаром. Сам процесс гидролиза сахарозы называют инверсией (от французского *inverse* – обратный), так как раствор сахарозы, имевший до гидролиза правое вращение ($[\alpha]_D +66,5^\circ$), после гидролиза изменяет вращение на левое (глюкоза имеет $[\alpha]_D +52,50^\circ$, фруктоза $[\alpha]_D -92,40^\circ$).

Опыт 61. Открытие крахмала. Крахмал имеет общую формулу $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, где $n = 1000$ и более, и является полиглюкозидом, содержащим α -1,4-гликозидные связи в амилозе и α -1,4- и α -1,6-гликозидные связи в амилопектине. Амилоза и амилопектин – две фракции крахмала.

Формула амилозы:



α -1,4-глюкозидные связи

Крахмал нерастворим в воде, но образует коллоидный раствор – крахмальный клейстер.

В пробирку поместите 5 капель крахмального клейстера и 1 каплю сильно разбавленного раствора йода. Раствор окрашивается в синий цвет вследствие образования комплексных соединений и адсорбции. Нагревайте раствор – он обесцветится, но при остывании окраска восстановится.

Опыт 62. Отсутствие восстанавливающей способности у крахмала. Возьмите в пробирку 1 мл крахмального клейстера, добавьте 2–3 капли 2 н. раствора NaOH и 1 каплю раствора сульфата меди. При перемешивании выпадает осадок гидроксида меди (II). Нагрейте жидкость. Восстановления до оксида меди (I) не происходит. Осадок может почернеть, так как при нагревании гидроксид меди (II), теряя воду, превращается в черный оксид меди (II). Результат опыта объясняется наличием в крахмале очень малого количества восстанавливающих групп, которые нельзя обнаружить с помощью $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Опыт 63. Кислотный гидролиз крахмала. Поместите в пробирку 1 каплю 0,5%-ного крахмального клейстера. Добавьте 2 капли 2 н. раствора H_2SO_4 и поставьте пробирку в кипящую водяную баню. Через 20 минут обратите внимание на то, что мутный раствор клейстера перестал опалесцировать (стал прозрачным). С помощью пипетки нанесите 1 каплю гидролизата на предметное стекло и добавьте 1 каплю очень разбавленного раствора йода в йодиде калия. Для получения такого раствора 1 каплю раствора йода в йодиде калия поместите в отдельную пробирку и долейте ее доверху водой, чтобы получился светло-желтый раствор. Сохраните его для последующих опытов.

Изменяется ли цвет раствора йода после добавления его к раствору, полученному после нагревания крахмального клейстера с разбавленной серной кислотой?

Убедившись в отсутствии крахмала, добавьте к продукту гидролиза избыток щелочи для нейтрализации кислоты и создания щелочной среды. Для этого потребуется примерно 8 капель 2 н раствора NaOH. Добавьте затем 1 каплю 0,2 н. раствора CuSO_4 .

Что при этом происходит? Нагрейте верхнюю часть раствора. Какие изменения должны произойти, если прошел гидролиз крахмала? Будет ли положительна проба Троммера? Напишите схему гидролиза крахмала с указанием промежуточных продуктов.

Опыт 64. Ферментативный гидролиз крахмала под влиянием амилазы слюны. Поместите в пробирку 5 капель 0,5%-ного крахмального клейстера. Добавьте в нее такой же объем собственной слюны и тщательно размешайте. Через 1–2 минут возьмите пипеткой 1 каплю раствора и нанесите на предметное стекло. Добавьте 1 каплю очень разбавленного раствора йода в йодиде калия (приготовление см. опыт. 70). Отсутствие синей окраски укажет на то, что крахмал переварен слюной. Для контроля можно добавить вновь 1 каплю крахмального клейстера – синяя окраска появится моментально.

К продукту гидролиза крахмала в пробирке добавьте 5 капель 2 н. раствора NaOH, 1 каплю 0,2 н. раствора CuSO_4 и взболтайте. Нагрейте до кипения верхнюю часть образовавшегося синеватого раствора над пламенем горелки.

Положительна ли проба Троммера? Какие свойства гидролизата подтверждает эта реакция?

Проведенный опыт показывает, что в слюне находится пищеварительный фермент амилаза (от латинского слова *amylum* – крахмал и *-аза* – окончание для соответствующего фермента).

Обратите внимание на скорость ферментативного гидролиза крахмала под влиянием амилазы слюны по сравнению с кислотным гидролизом, требующим кроме более продолжительного времени еще и высокой температуры. В отличие от кислотного гидролиза, при проведении ферментативного гидролиза под действием амилазы слюны происходит образование главным образом мальтозы, а не глюкозы (К.С. Кирхгоф, 1814).

Опыт 65. Растворение клетчатки в аммиачном растворе оксида меди (II) (реактив Швейцера). Поместите в пробирку с помощью пинцета небольшой кусочек гигроскопической ваты и добавьте 6-8 капель насыщенного аммиачного раствора оксида меди – реактив

Швейцера. Энергично встряхивайте до полного растворения ваты, которое происходит постепенно, причем вязкость раствора резко повышается. Не следует брать слишком большой кусочек, так как это удлиняет продолжительность растворения. К полученному вязкому раствору добавьте 4 капли воды и взболтайте. Затем добавьте одну, а в случае необходимости 2 капли концентрированной соляной кислоты до выделения клетчатки. Обратите внимание на то, что выделившаяся клетчатка потеряла волокнистое строение и имеет вид гомогенного студня (желе).

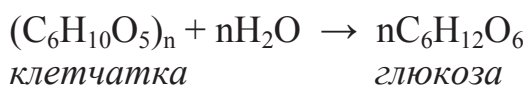
Опыт 66. Кислотный гидролиз клетчатки (целлюлозы).

Целлюлоза или клетчатка $(C_6H_{10}O_5)_n$ (где $n = 6-12$ тыс.) – полисахарид клеточных стенок растений. Она состоит из остатков β -глюкопиранозы и имеет β -1,4-глюкозидные связи. При гидролизе она образует глюкозу. Это промышленный процесс, однако выделять и очищать глюкозу трудно. Непосредственный продукт гидролиза (т.е. кислый раствор) нейтрализуют, подвергают сбраживанию и отгоняют этиловый («гидролизный») спирт.

Напишите структурную формулу фрагмента молекулы клетчатки и схему ее гидролиза (глюкозу изобразите в виде β -глюкопиранозы).

Поместите в пробирку маленький кусочек фильтровальной бумаги ($0,5 \times 1$ см), добавьте 3 капли концентрированной серной кислоты и размешайте стеклянной палочкой до полного растворения клетчатки. Можно слегка подогреть (осторожно), чтобы ускорить растворение. В результате растворения должна получиться слабо окрашенная жидкость, которая после добавления 10 капель воды становится бесцветной. Поставьте пробирку в кипящую водяную баню. Через 20 минут произведите пробу Троммера на глюкозу. Для этого с помощью пипетки поместите 8 капель 2 н. раствора NaOH с расчетом не только нейтрализовать взятую для гидролиза кислоту, но и создать избыток щелочи, необходимый для реакций восстановления. Прибавьте 1 каплю 0,2 н. раствора $CuSO_4$. Образующийся гидроксид меди (II) растворяется с синим окрашиванием. Нагрейте верхнюю часть раствора до кипения. В нагретой части раствора немедленно выделяется желтый осадок гидроксида меди (I). Положительная проба Троммера указывает на появление глюкозы в результате гидролиза клетчатки [1].

Схематически это можно выразить следующим уравнением:



Вопросы к контрольной работе

1. Укажите основные свойства, позволяющие легко отличить: а) фруктозу от молочного сахара; б) глюкозу от тростникового сахара; в) клетчатку от крахмала; г) крахмал от молочного сахара; д) целлюлозу от молочного сахара; е) молочный сахар от тростникового; ж) фруктозу от сахарозы.

2. Укажите химические реакции, с помощью которых можно легко различить глицерин, сахарозу и глюкозу.

3. Приведите химизм реакции гидролиза (в присутствии кислоты) β -галактопиранозилглюкозы (молочного сахара, лактозы).

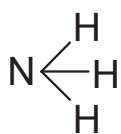
4. Дайте объяснение определению «инвертный» и приведите химизм реакции превращения α -глюкопиранозил- β -фруктофуранозида в инвертный сахар. Объясните название.

5. Приведите химизм реакции получения из 2 молекул глюкозы: а) α -глюкопиранозилглюкозы (мальтозы); б) β -глюкопиранозилглюкозы (целлобиозы).

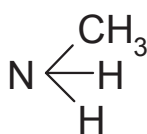
АМИНЫ. АМИНОКИСЛОТЫ И АМИДЫ КИСЛОТ

Азотсодержащие органические вещества очень важны в народном хозяйстве. Азот может входить в органические соединения в виде нитрогруппы $-\text{NO}_2$, аминогруппы $-\text{NH}_2$ и амидогруппы (пептидной группы) $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$, причем всегда атом азота будет непосредственно связан с атомом углерода.

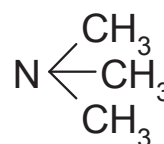
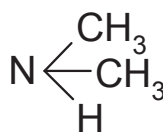
Аминами называются производные аммиака, у которого атомы водорода замещены радикалами. По количеству замещенных в аммиаке водородов на радикалы они делятся на первичные, вторичные и третичные:



*первичный амин,
метиламин*



*вторичный амин,
диметиламин*



*третичный амин,
триметиламин*

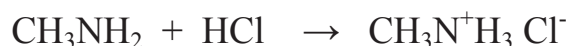
В соответствии с этим группы $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$ называются аминогруппами (первичная, вторичная и третичная аминогруппы), но часто термин «аминогруппа» используется для обозначения первичной аминогруппы, вторичная называется иминогруппой. Для более сложных аминов, где имеется старшая группа (любая кислородсодержащая), применяется приставка *амино-*, например 2-аминопропановая кислота, 2-аминоэтанол, 2-N- метиламиноэтанол $\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$. Буква N показывает, что радикал метил стоит у атома азота.

Изомерия аминов зависит от изомерии углеродной цепи (в радикалах), положения аминогруппы в углеродной цепи ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ – *n*-пропиламин, $\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{CH}_3$ – изопропиламин), от состава радикалов ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NHC}_2\text{H}_5$ – диэтиламин и $\text{CH}_3\text{NHC}_3\text{H}_7$ – метилпропиламин) и их количества.

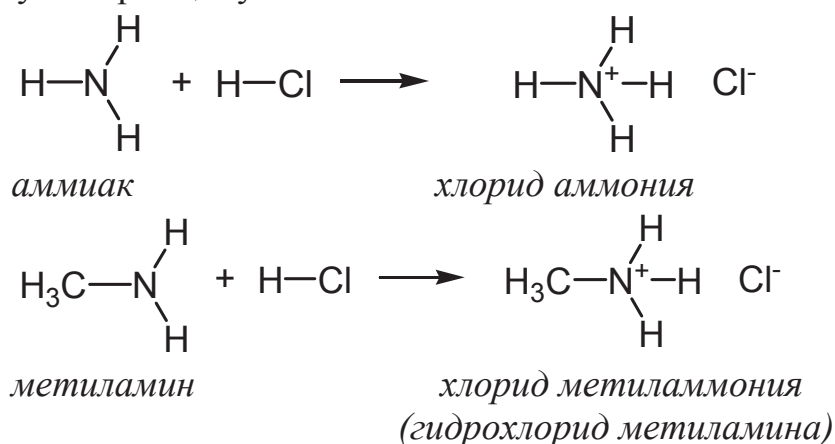
Амины имеют более сильные основные свойства, чем аммиак, так как алкильные радикалы обладают положительным индукционным эффектом и усиливают электронную плотность на атоме азота.

Простые алифатические амины, такие как метил-, диметил- и триметиламин, имеют характерный рыбный запах, отчасти напоминающий запах аммиака. Они образуются при гниении белков. Амины с более длинными радикалами имеют неприятный гнилостный запах.

Соли аминов с кислотами образуются по следующему механизму: атом азота, имея во внешнем энергетическом слое пять электронов, в аминах затрачивает на образование связей три электрона. Остающаяся неподеленная электронная пара притягивает к себе протон кислоты; образуется донорно-акцепторная связь и частица приобретает положительный заряд, например:



В сущности, амины очень похожи на аммиак, и образуют соли по тому же принципу:



Третичные амины могут алкилироваться далее с образованием солей четвертичных аммониевых оснований, например:

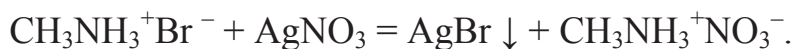


Эти соли нейтральны. Соответствующие гидроксиды четырёхзамещённого аммония, например $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ \text{OH}^-$, гидроксид тетраметиламмония – сильные основания: их растворы имеют сильнощелочную среду, разъедают кожу, поглощают CO_2 из воздуха, как NaOH и KOH .

Многие соли четырёхзамещённого аммония (четвертичные аммониевые соли) встречаются в живой природе: например, ацетилхолина хлорид $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3\text{Cl}^-$ – нейромедиатор, т.е. проводник нервного импульса между соседними нервными клетками, у человека и многих животных.

Соли аминов с сильными кислотами проявляют все типичные свойства солей: они хорошо кристаллизуются, легко растворяются в

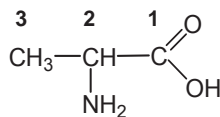
воде, их растворы проводят электрический ток. Эти соли вступают в реакции ионного обмена в растворе:



В отличие от обычных неорганических солей (NaCl , MgSO_4 и т.д.), соли аминов хорошо растворяются в органических растворителях (этанол, ацетон и т.д.), и, кроме того, очень *гигроскопичны* – поглощают влагу из воздуха, вплоть до полного отсыревания (расплываются).

Аминокислоты представляют собой карбоновые кислоты, содержащие в радикале одну или несколько аминогрупп. Белки, составляющие основу жизни на Земле, состоят из остатков аминокислот, поэтому при изучении различных классов органических соединений на аминокислоты должно быть обращено особое внимание.

Для аминокислот используют обычно тривиальные названия; рациональные названия производят от названий соответствующих карбоновых кислот, указывая вначале положение аминогруппы (буквами по рациональной номенклатуре и цифрами по международной номенклатуре), приставку *-амино* и затем название кислоты:



– аланин, α -аминопропионовая, 2-аминопропановая кислота

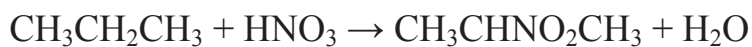
Изомерия аминокислот зависит от изомерии углеродной цепи, положения аминогрупп по отношению к карбоксилу (α -, β -, γ - и т. д.) и пространственного расположения замещающих групп в молекуле (оптическая изомерия). В белках, как правило, содержатся α -аминокислоты *L*-ряда.

Примеры аминокислот, содержащихся в белках:

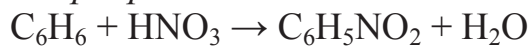
Глицин	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Аланин	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$
Валин	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$
Лейцин	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$
Изолейцин	$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$
Аспарагиновая кислота	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$

Нитросоединения получают при прямом нитровании предельных углеводородов азотной кислотой (давление, температура) или при

нитровании ароматических углеводородов азотной кислотой в присутствии серной кислоты, например:



2-нитропропан



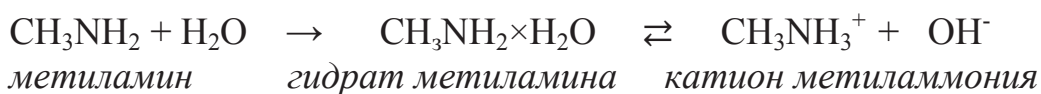
бензол

нитробензол

Низшие нитроалканы используются как растворители пластмасс, целлюлозного волокна, многих лаков, низшие нитроарены – как полупродукты для синтеза аминосоединений.

Амины (или аминосоединения) можно рассматривать как органические производные аммиака. Амины могут быть первичными $R\text{-NH}_2$, вторичными $RR'NH$ и третичными $RR'R''N$ в зависимости от числа атомов водорода, которые замещены на радикалы R , R' , R'' . Например, первичный амин – этиламин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, вторичный амин – диметиламин $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, третичный амин – триэтиламин $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$.

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



метиламин

гидрат метиламина

катион метиламмония

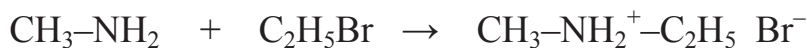
а с кислотами образуют соли:



фениламин (анилин)

сульфат анилинния

Амины, как и аммиак, присоединяют галогеноалканы, это – реакция алкилирования по Гофману (см. ниже):



метиламин

бромэтан

бромид метилэтиламмония

Третичные амины также присоединяют галогенпроизводные с образованием солей четырехзамещенного аммония:

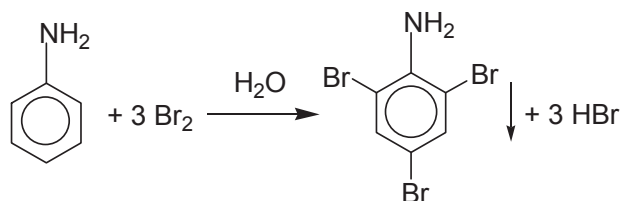


йодид тетраэтиламмония

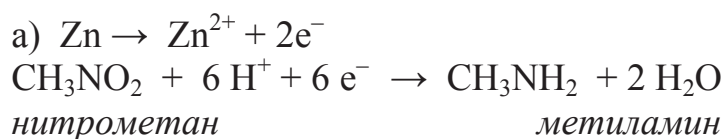
Ароматические амины (в которых аминогруппа связана

непосредственно с бензольным кольцом) являются значительно более слабыми основаниями, чем алкиламины, из-за взаимодействия неподеленной пары электронов атома азота с π -электронами бензольного кольца.

С другой стороны, аминогруппа облегчает замещение водорода в бензольном кольце, например, на бром; из анилина очень легко образуется 2,4,6-триброманилин:



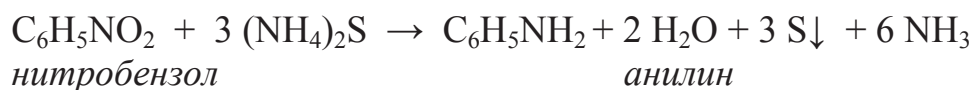
Получение: восстановление нитросоединений с помощью металлов в кислой среде, либо при действии водорода H_2 над никелевым катализатором $\text{H}_2 = 2 [\text{H}]$, или с помощью других восстановителей, приводит к первичным аминам:



Общее уравнение:



б) реакция Н.Н. Зинина:



Для получения аминов также пригодна реакция алкилирования аммиака и некоторых других азотистых соединений при действии галогеноалканов и их аналогов:

реакция А. Гофмана – лабораторный синтез аминов из галогеноалканов. Реакция обычно приводит к смеси первичных, вторичных, третичных аминов и их солей, а также к солям четвертичного аммония:



The reaction scheme shows the synthesis of benzylamine in two steps.
 Step 1: Benzyl chloride (хлористый бензил) reacts with potassium phthalimide (фталимид калия) in ethanol (C₂H₅OH) to form N-benzylphthalimide (N-бензилфталимид) and potassium bromide (-KBr).
 Step 2: N-benzylphthalimide is hydrolyzed with concentrated hydrochloric acid (HCl конц., t°) to yield phthalic acid (фталевая кислота). Phthalic acid is then decarboxylated (indicated by a downward arrow) to form benzene-1,3-dicarboxylic acid. This intermediate reacts with benzylamine hydrochloride (бензиламина гидрохлорид) in the presence of sodium hydroxide (NaOH) to produce benzylamine (бензиламин) and sodium chloride/water (-NaCl, H₂O).

Ароматические амины очень ядовиты, в том числе анилин (всасывается в организм даже через кожу; поражает кровь, печень, головной мозг). Ряд ароматических аминов, как, например, 2-нафтиламин, бензидин, являются **канцерогенами**, т.е. вызывают образование раковых опухолей у человека.

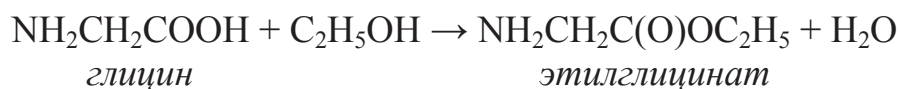
Примеры:

2-аминопропановая кислота (аланин) $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$

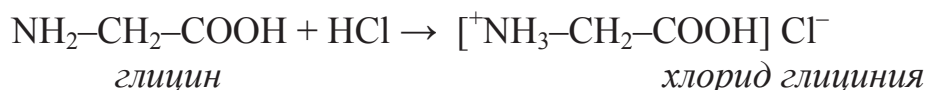
$$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}) + \text{H}_2\text{O}$$

глицин *глицинат натрия*

113



С более сильными (неорганическими) кислотами они проявляют свойства оснований и образуют соли за счет основных свойств аминогруппы:



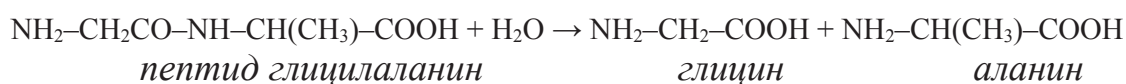
Реакцию образования глицинатов и солей глицина можно объяснить следующим образом. В водном растворе аминокислоты существуют в трех формах (на примере глицина):

<i>глицинат-ион</i>	$\text{H}_2\text{N—CH}_2\text{—COO}^-$	в щелочной среде
<i>биполярный ион (глицин)</i>	$\text{H}_3\text{N}^+\text{—CH}_2\text{—COO}^-$	в нейтральной среде
<i>катион глицина</i>	$\text{H}_3\text{N}^+\text{—CH}_2\text{—COOH}$	в кислотной среде

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

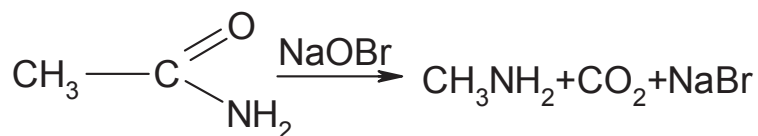
Белки — органические природные соединения; представляют собой биополимеры, построенные из десятков, сотен, тысяч остатков аминокислот. В молекулах белков азот присутствует в виде амидогруппы —C(O)—NH— (так называемая пептидная связь C—N). Белки обязательно содержат С, Н, N, О, почти всегда S, часто Р.

При гидролизе белков и пептидов (малых молекул, аналогичных белкам по строению) получают смесь аминокислот:



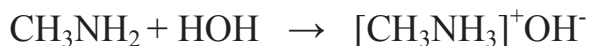
Опыт 67. Получение аминов из амидов кислот (гофмановское расщепление). В пробирку *a* (см. рис. 2) с газоотводной трубкой поместите две лопаточки ацетамида и 2-3 мл свежеприготовленного гипобромита натрия (для его получения, нужно к 100 мл 1 н. раствора NaOH, охлаждённого до 0 °С, добавить по каплям 0,6 мл брома. Нельзя

вдыхать пары брома! Бром оставляет тяжёлые ожоги на коже!). Смесь нагрейте, конец газоотводной трубки поместите в пробирку **б** с 1-2 мл дистиллированной воды. При кипячении смеси в пробирке **а** получается метиламин, который поглощается водой в пробирке **б**:



Раствор метиламина следует разделить на две части и сохранить для следующих опытов.

Опыт 68. Щелочная реакция аминов. В одной из пробирок испытайте реакцию раствора амина на лакмус:



Опыт 69. Реакция первичного амина с азотистой кислотой [1]. В одну из пробирок с раствором амина прибавьте несколько капель раствора нитрита натрия и несколько капель 2 н. раствора H_2SO_4 . Происходит выделение пузырьков азота и образование метилового спирта.

Напишите в общем виде схему реакции первичного амина с азотистой кислотой.

Эта реакция является примером реакций дезаминирования – отщепления аминогруппы.

Опыт 70. Гидролиз ацетамида. Насколько кристаллов ацетамида поместите в пробирку, добавьте 10 капель 2 н. раствора NaOH и нагрейте. Резкий запах аммиака и посинение лакмусовой бумажки свидетельствуют о гидролизе ацетамида.

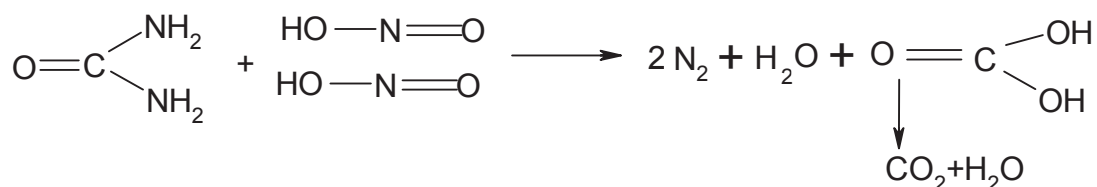
Напишите схему реакции гидролиза ацетамида и взаимодействия продукта гидролиза со щелочью.

Опыт 71. Гидролиз мочевины. Доказательство строения мочевины. Поместите в пробирку 1 лопаточку мочевины. Добавьте 5-6 капель баритовой воды. Старайтесь наливать баритовую воду так, чтобы не смочить пробирку вверху. Закройте пробирку пробкой, но не плотно, иначе при нагревании раствора пробка выскочит из пробирки. Между пробкой и стенками пробирки вставьте узкую полоску (4 мм × 10 мм) красной лакмусовой бумаги.

Поставьте пробирку в нагретую до кипения водяную баню. Через 15-20 минут обратите внимание на посинение красной лакмусовой бумаги в результате выделения аммиака и появления белой мути в пробирке вследствие образования карбоната бария.

Напишите схему гидролиза мочевины и схему реакции продукта гидролиза с гидроксидом бария. В природных условиях гидролиз мочевины протекает без нагревания под влиянием фермента уреазы.

Опыт 72. Разложение мочевины азотистой кислотой. К оставшимся в пробирке кристаллам нитрата мочевины, подкисленным азотной кислотой (см. опыт 78), добавьте 2 капли 0,5 н. раствора NaNO_2 . При встряхивании немедленно начинается бурное выделение пузырьков газа (N_2 и CO_2). При действии азотистой кислоты мочевина количественно (нацело) разлагается по следующему уравнению:



Эта реакция используется для количественного определения мочевины по методу Ван Слайка (измерение объема выделившегося азота).

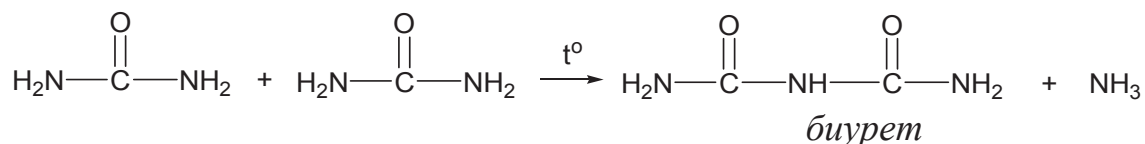
Разрушение аминогруппы под влиянием азотистой кислоты с выделением азота – один из примеров реакции дезаминирования.

Опыт 73. Разложение мочевины при нагревании. Образование биурета и циануровой кислоты. Поместите в сухую пробирку 1 лопаточку мочевины. Нагревайте осторожно над пламенем горелки. Мочевина сначала начинает плавиться, наблюдается частичный возгон цианата аммония. Через несколько секунд начинается выделение пузырьков газа – аммиака, который можно легко узнать по запаху или по посинению красной лакмусовой бумажки.

Вскоре выделение пузырьков аммиака прекращается и реакционная масса затвердевает при продолжающемся нагревании вследствие образования новых веществ – биурета и циануровой кислоты. Для разделения этих веществ можно воспользоваться различной растворимостью их в воде. Охладив пробирку, добавьте в нее 5-6 капель воды и прокипятите в течение 2-3 минут. При этом более легко растворимый биурет перейдет в раствор. Дайте отстояться трудно растворимому осадку циануровой кислоты. Слейте осторожно раствор

биурета в другую пробирку и добавьте к нему 2 капли 2 н. раствора NaOH. При этом незначительная муть от следов циануровой кислоты исчезнет. Добавьте 1 каплю 0,2 н. раствора CuSO₄. Появляется розово-фиолетовое окрашивание комплексной медной соли биурета (биуретовая реакция). Избыток сульфата меди вреден, так как вызывает посинение раствора, маскирующее характерную розовую окраску.

Образование биурета из мочевины протекает по уравнению

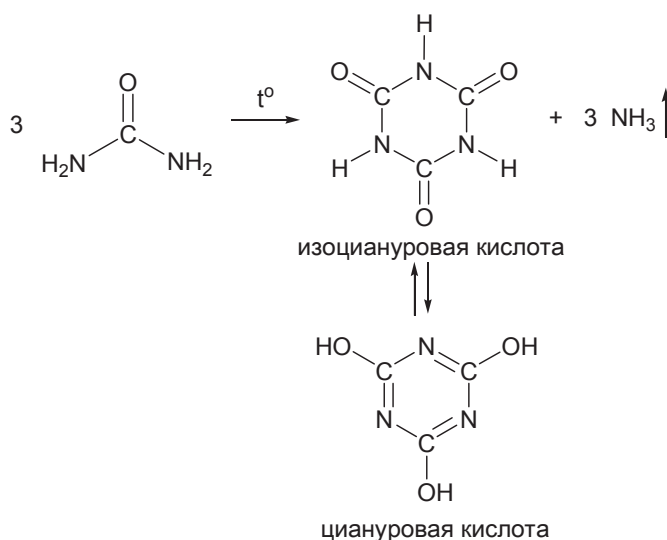


При образовании биурета молекула NH₃ отщепляется от двух молекул мочевины. отсюда и название биурет, указывающее на наличие двух остатков мочевины (от латинского слова *urea* - мочевина).

Биуретовая реакция – одна из цветных реакций на белок и полипептиды.

К оставшемуся в пробирке осадку циануровой кислоты добавьте 2-3 капли 2 н. раствора аммиака, энергично встряхните и добавьте 1 каплю 0,2 н. раствора медного купороса. Образуется сиреневый осадок комплексной медной соли циануровой кислоты.

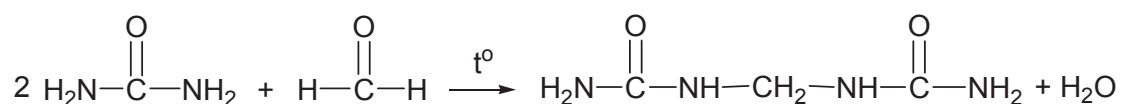
Образование циануровой кислоты из трех молекул мочевины можно представить себе следующим образом:



Циануровая и изоциануровая кислота – две таутомерные формы

Опыт 74. Конденсация мочевины с формальдегидом. Получение полимера. В сухую пробирку поместите 2-3 лопаточки мочевины так, чтобы высота слоя была 2-3 мм. Добавьте 3-4 капли 40%-ного формалина, чтобы получился прозрачный раствор мочевины. Осторожно нагрейте над пламенем горелки. Реакция конденсации далее протекает экзотермически. Через несколько секунд содержимое пробирки мутнеет вследствие образования мочевино-формальдегидной смолы.

Схематически реакцию конденсации мочевины с формальдегидом можно представить таким образом, что молекула формальдегида соединяет аминогруппы соседних молекул мочевины, образуя между ними своеобразные двухатомные метиленовые мостики:



По такому же принципу процесс конденсации может идти и дальше вплоть до образования высокополимерных мочевино-формальдегидных смол.

Мочевино-формальдегидные и родственные смолы служат для промышленного изготовления так называемых аминопластов [1].

Вопросы к контрольной работе

1. Напишите химические реакции, с помощью которых можно идентифицировать следующие соединения: а) амид уксусной кислоты; б) амид кислоты; в) первичный амин?

2. Укажите основные характеристики, отличающие друг от друга: а) гликокол и ацетат натрия; б) гликокол и уксусную кислоту?

3. Приведите структурные формулы перечисленных соединений: а) аминокантарная (аспарагиновая) кислота; б) ацетамид; в) α-аланин; г) внутренняя соль глицина; д) метилизопропиламин; е) формамид, N, N-диметилформамид; ж) метилдиэтиламин.

4. Приведите схему реакции образования этиламина гофмановским методом расщеплением амида. Укажите наименования промежуточных продуктов.

5. Укажите химизм реакций: а) азотистой кислоты с метил-втор-бутиламином; б) азотистой кислоты с этиламином; в) этилпропиламина с соляной кислотой; г) глицина с азотистой кислотой.

6. Аргументированно обоснуйте, почему основные свойства аминов жирного ряда более сильно выражены, чем у аммиака.

АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ) И ИХ ГАЛОГЕНОСУЛЬФО- И НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ

Углеводороды, а также их производные составляют группу ароматических соединений, называемых аренами. В эту же группу входит и бензол (из-за наличия в нем ароматической системы).

В состав молекул нитро- и галогеносульфопроизводных ароматических углеводородов (аренов) входят одно или более бензольных ядер и характеризуются наличием в циклах сопряженной системы из $4n + 2\pi$ -электронов (где $n = 0, 1, 2, 3$ ит. д.) и расположением углеродных атомов в циклах в одной плоскости, что способствует более мощному сопряжению в молекуле.

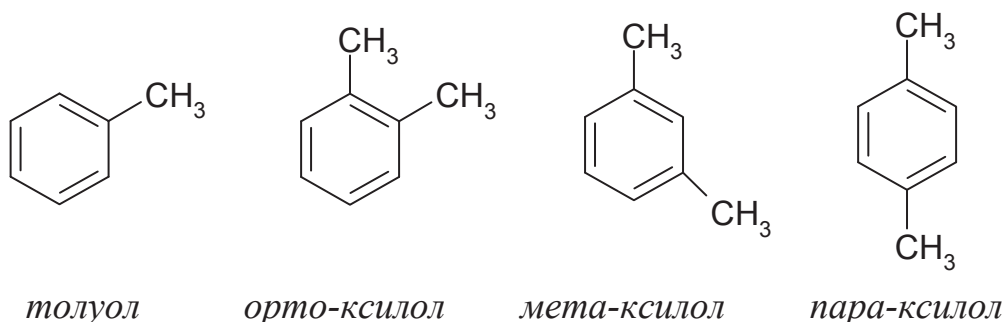
Бензол C_6H_6 считается самым элементарным из соединений одноименного ряда углеводородов (общая формула гомологического ряда C_nH_{2n-6} .) Структурная формула бензола может быть представлена в трех вариациях:



Чаще всего используется первая структурная формула, так как именно она лучше всего отражает характерный сдвиг электронных плотностей в кольце, в то время, как в двух последующих электронная плотность в кольце бензола равномерно распределена. Последняя - формула Кекуле - удобна для изображения сдвига электронных плотностей в кольце и традиционно часто применяется.

Названия гомологи бензола получают в соответствие с тривиальной и рациональной номенклатурой, в которых в качестве основы для наименования берется слово бензол.

Гомологи бензола имеют эмпирические названия и рациональные, производимые от бензола. Производные бензола с одним заместителем не имеют изомеров, а вот дизамещенные бензола имеют три изомера, называемые *орто*- или 1,2-, *мета*- или 1,3 и *пара*- или 1,4-изомер.



Радикалы ароматических углеводородов (аренов) имеют общее название арилы, например C_6H_5 - фенил, $o\text{-}CH_3C_6H_4$ - толил, C_6H_4 – о-фенилен. Радикал от толуола, содержащий свободную связь в боковой цепи, т.е. $C_6H_5CH_2\text{--}$ называется бензилом [1].

Опыт 75. Получение бензола из бензоата натрия и превращение бензола в нитробензол [1]. В сухую пробирку *а* (см. рис. 1) поместите смесь равных по массе частей бензоата натрия и натронной извести на высоту около 5 мм. Закройте пробкой с газоотводной трубкой. Конiec трубки опустите в пробирку *б*, в которую предварительно налейте 3 капли концентрированной серной кислоты и 2 капли концентрированной азотной кислоты. Держа рукой пробирку *б* так, чтобы пробирка *а* находилась в горизонтальном положении, нагревайте ее в пламени горелки. Сначала нагрейте верхнюю часть, чтобы предупредить конденсацию в ней паров бензола, а затем уже нижнюю часть пробирки, где находится реакционная смесь. Через несколько минут в пробирке *б* над слоем кислот появляется темная капля нитробензола. Тогда прекратите нагревание, предварительно удалив газоотводную трубку из пробирки *б*. Влейте в пробирку *б* 8-10 капель воды, чтобы разбавить концентрированные кислоты, взболтайте и определите наличие нитробензола по запаху, напоминающему запах горького миндаля, характерный для ароматических мононитросоединений. Обратите внимание на плотность нитробензола, на положение капли его до и после разбавления кислот водой.

Открыв пробирку *а*, обратите внимание на слабый специфический запах бензола. Сравните его с запахом готового бензола. После остывания пробирки *а* добавьте в нее каплю концентрированной HCl .

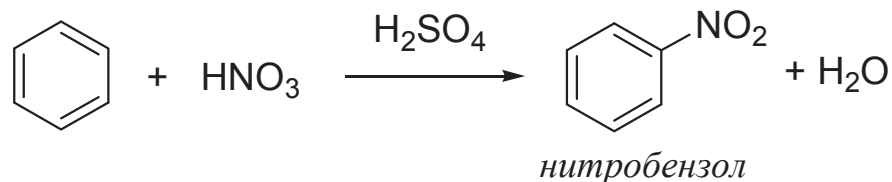
Учтите, что бензол, и особенно нитробензол, **ядовиты!**

Получение бензола из бензоата натрия аналогично получению метана из ацетата натрия.

Составьте схему реакции получения бензола.

Так как пары бензола обладают хотя и специфическим, но довольно слабым запахом, его переводят в опыте в нитробензол, обладающий

очень интенсивным запахом. Для этого пары бензола пропускают через нитрующую смесь из концентрированных азотной и серной кислот. Схему реакции можно записать следующим образом:



Остаток азотной кислоты - NO_2 называется нитрогруппой.

Приведенная схема реакции является суммарной и упрощенной. С позиций электронных механизмов реакций нитрование служит примером реакций электрофильного замещения. В нитрующей смеси содержится ион нитрония NO_2^+ , который в первой стадии присоединяется к углероду бензола, образуя нестойкий σ -комплекс, стабилизирующийся с выделением протона. Протон с имеющимися в смеси кислот анионом HSO_4^- образует молекулу серной кислоты:



Опыт 76. Свойства бензола. А. Бензол не присоединяет бром из бромной воды. В пробирку с 3 каплями бромной воды добавьте 3 капли бензола. Бензол легче воды и в ней не растворяется. Поэтому после встряхивания смеси бензола с водой он всплывает наверх при стоянии. Нижний слой бромной воды при этом обесцвечивается. Однако такое обесцвечивание объясняется не тем, что бром присоединяется по месту двойных связей, как это наблюдалось, например, у этилена, а тем, что бром легче растворяется в бензоле, чем в воде, и поэтому переходит в верхний слой бензола, окрашивая его в желтый цвет.

Таким образом, несмотря на ожидаемую по составу неопределенность, бензол, как и другие ароматические углеводороды, резко отличается от неопределенных соединений жирного ряда тем, что не присоединяет бром непосредственно по месту разрыва двойных связей

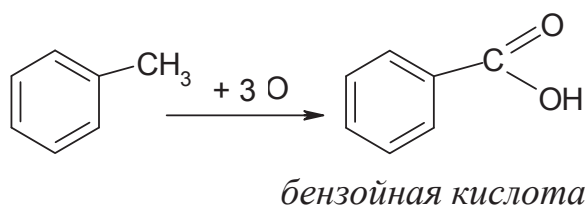
Б. Бензол не окисляется раствором перманганата калия. В пробирку с 5 каплями воды добавьте 1 каплю 0,1 н. раствора KMnO_4 и 1 каплю 2 н. раствора H_2SO_4 . К полученному розовому раствору добавьте 1 каплю бензола и встряхните. Обесцвечивание не наблюдается.

Как с помощью современных представлений о строении бензола можно объяснить его инертность по отношению к бромной воде и перманганату калия?.

Опыт 77. Окисление боковых цепей гомологов бензола. В пробирку с 5 каплями воды поместите 1 каплю 0,1 н. раствора KMnO_4 и 1 каплю 2 н. раствора H_2SO_4 . Добавьте 1 каплю толуола $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ и, энергично встряхивая, нагревайте над пламенем горелки.

Какие изменения вы наблюдаете при нагревании?

Ход реакции:



В результате окисления каждая боковая цепь в кольце бензола, независимо от ее длины, в конечном счете образует карбоксильную группу. Поэтому, пользуясь реакцией окисления боковых цепей, можно установить наличие боковых цепей в ароматических углеводородах.

Опыт 78. Бромирование ароматических углеводородов без катализатора. В две сухие пробирки поместите 10 капель бензола и 10 капель толуола. В каждую пробирку добавьте по 10 капель 1-%-ного раствора брома в четыреххлористом углероде. Пробирки закройте пробками с воздушными холодильниками и нагрейте на почти кипящей водяной бане. Признаком реакции бромирования является исчезновение окраски и выделение бромистого водорода, который можно обнаружить у отверстия пробирки по покраснению смоченной водой лакмусовой бумажки. Бромирование бензола не обнаруживается при нагревании. Бромирование толуола протекает быстро в боковой цепи.

Несколько капель реакционной смеси вылейте на часовое стекло и нагрейте его на водяной бане: при этом не вошедший в реакцию толуол испаряется и ощущается резкий запах бромистого бензила, вызывающий слезотечение.

Напишите уравнение реакции бромирования толуола в боковой цепи.

Опыт 79. Бромирование ароматических углеводородов с катализатором. В две сухие пробирки с воздушными холодильниками поместите в одну 10 капель бензола и в другую 10 капель толуола и в каждую пробирку добавьте 10 капель раствора брома в CCl_4 . Затем в смесь внесите лопаточку железных опилок и нагревайте, как в предыдущем опыте. При этом водород бензольного ядра обменивается на галоген и выделяется бромистый водород. Напишите схемы бромирования бензола и толуола, пользуясь правилами замещения в бензольном ядре [1].

Опыт 80. Различие в свойствах галогена, стоящего в ядре и в боковой цепи. Поместите в 2 разные пробирки 1 каплю хлорбензола и 1 каплю хлористого бензила и добавьте в каждую по 5 капель воды. Нагрейте до кипения и добавьте в каждую пробирку по 1 капле 0,2 н. раствора AgNO_3 . Вследствие различия в подвижности галогена осадок AgCl появляется только во второй пробирке, так как хлористый бензил легко гидролизуетсся с образованием HCl [1].

Вопросы к контрольной работе

1. Приведите несколько уравнений реакций с участием бензола, гексена и гексана, а также назовите основные характеристики данных соединений, отличающих их друг от друга.

2. Укажите основные свойства, благодаря которым можно отличить:
а) бензол от нитробензола; б) толуол от бензола?

3. Приведите структурные формулы следующих соединений: а) *n*-толуолсульфокислота (*n*-сульфотолуол); б) хлористый бензил; в) стирол; г) 1-хлор-2-нитро-4-сульфобензол; д) этилбензол; е) толуол; ж) *o*-хлорнитробензол.

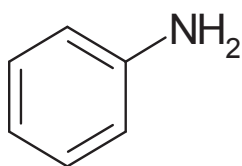
4. Приведите формулы двух соединений C_8H_{10} , если в результате реакций окисления с их участием из одного получен - *n*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$, а из другого - бензойная кислота.

5. Опираясь на правила замещения в бензольном ядре, напишите химизм реакций следующих соединений: а) азотной кислотой и фенолом; б) бензойной кислотой и хлором (в присутствии FeCl_3); в) азотной кислотой и бензойной кислотой; г) толуолом и серной кислотой.

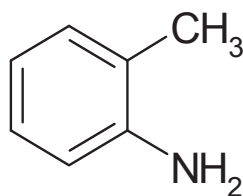
6. Укажите механизм действия наиболее характерных реакций замещения в бензольном ядре? В качестве примера можно указать механизм реакции нитрования бензола.

АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ

Ароматические амины - производные аммиака, у которого атомы водорода (один, два или все три) замещены на радикалы и в числе есть хотя бы один ароматический радикал. По числу радикалов, стоящих у атома азота, амины делят на первичные $ArNH_2$, вторичные Ar_2NH и третичные Ar_3N . Вторичные и третичные амины могут быть чисто ароматическими, если содержат только ароматические радикалы, или смешанными, если содержат жирные и ароматические радикалы:



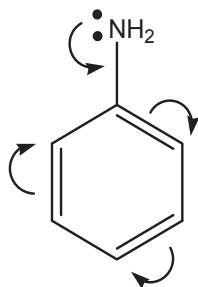
анилин, фениламин
аминобензол
или $C_6H_5NH_2$



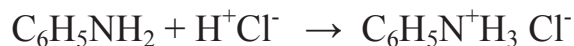
о-толуидин,
о-аминотолуол, 1-метил-2-аминобензол
или $o-CH_3C_6H_4NH_2$

Амины называют или добавляя слово *амин* к названию радикалов, стоящих у азота, или используя приставку *-амино* перед названием углеводорода. Для более сложных, чем анилин, первичных ароматических аминов характерно окончание *-идин*. Так, амин $p-CH_3C_6H_4NH_2$ следует называть *p*-толуидином, амины от ксилолов называют ксилидинами, амин от фенола (этилфенилового эфира) - феноетидином и т. д.

Наличие ароматического радикала уменьшает основность амина. Под влиянием аминогруппы сильно активируется само ароматическое ядро. Это объясняется сдвигом электронных плотностей в ядре и аминогруппе. Так, в анилине неподеленная электронная пара атома азота вступает в сопряжение с π -электронами бензольного ядра, притягивается к ядру, что вызывает сдвиг электронных плотностей в самом ядре (увеличивается электронная плотность, в особенности в *о*- и *п*-положениях).



Уменьшение электронной плотности на атоме азота снижает способность аминов к образованию солей с кислотами, т.е. основность амина, так как при образовании солей происходит присоединение протона к неподеленной электронной паре азота (протонизация амина):

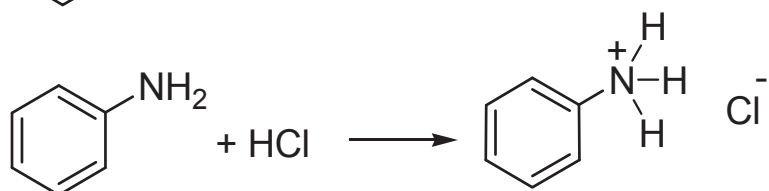
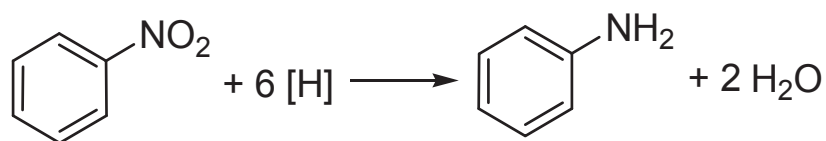
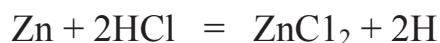


Образуется новая ковалентная связь, вся частица заряжается положительно и притягивает анион хлора. В то же время увеличение электронной плотности в цикле повышает его реакционную способность – аминогруппа является заместителем первого рода (электродонорным) и облегчает дальнейшие реакции в бензольном кольце. В частности, ароматические амины легко окисляются уже кислородом воздуха: бесцветный, свежеперегнанный анилин за несколько часов становится красно-бурым. Ароматические амины при нитровании в обычных условиях подвергаются разрушению (окислению) азотной кислотой; поэтому нитрованию подвергают не сами ароматические амины Ar-NH_2 , а их амиды Ar-NH-CO-R , например, производные уксусной кислоты Ar-NH-CO-CH_3 (к примеру, ацетанилид $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CO-CH}_3$) – в этих соединениях донорная активность аминогруппы сильно ослаблена электронооттягивающим действием карбонильной группы C=O , и они способны нормально вступать в реакцию нитрования без разрушения молекулы [1].

Опыт 81. Получение анилина восстановлением нитробензола (реакция Зинина). Из пипетки с концом, оттянутым в виде капилляра, поместите в пробирку маленькую каплю нитробензола $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. Прибавьте 3 капли концентрированной соляной кислоты (и маленький кусочек (2 мм × 2 мм) металлического цинка. Все время встряхивайте пробирку, чтобы нитробензол не находился в виде маслянистого слоя сверху, а хорошо перемешивался выделяющимся водородом. Если реакция начнет замедляться, подогрейте слегка пробирку над пламенем горелки.

Продолжайте вести реакцию, пока весь кусочек цинка не растворится. Для этого может понадобиться добавить еще 1-2 капли соляной кислоты.

Если нитробензола было взято немного, то в указанных выше условиях реакции весь нитробензол перейдет в анилин, вернее в солянокислую соль его, хорошо растворимую в воде. Сохраните полученный раствор для открытия анилина с помощью реакций в следующем опыте. Схема реакции:



*хлористоводородная соль анилина
(гидрохлорид анилина)*

Из полученной хлористоводородной соли анилина легко можно выделить свободное основание анилина, подщелачивая раствор едким натром.

Опыт 82. Цветные реакции анилина. А. Капельку раствора, содержащего хлористоводородную соль анилина (см. опыт 91), с помощью пипетки поместите на кусочек газетной бумаги, которая всегда содержит много лигнина. Немедленно появляется желто-оранжевое пятно. Попробуйте поместить каплю этого же раствора на образец другой бумаги, на страницу своего рабочего журнала. Чем лучше сорт бумаги, тем меньше в ней древесной массы, тем слабее будет окраска пятна. На фильтровальной бумаге и на ватмане, которые представляют собой чистую клетчатку и не содержат лигнина, окрашивания совсем не получается.

Б. 2 капли раствора солянокислого анилина (см. опыт 91) с помощью пипетки поместите на предметное стекло. К одной из них добавьте каплю 0,5 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и каплю 2 н. раствора H_2SO_4 , к другой - 1 каплю насыщенного раствора хлорной извести CaOCl_2 . Вследствие образования продуктов окисления анилина капли постепенно окрашиваются: с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в темно-синий, переходящий в черный цвет (краситель «анилиновый чёрный»), с CaOCl_2 – в темно-фиолетовый, переходящий далее в темно-синий.

Вопросы к контрольной работе

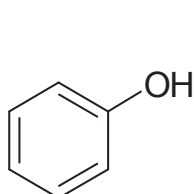
Укажите основные характеристики, отличающие друг от друга:

- а) дифениламин и диметиланилин;
- б) ароматический углеводород и ароматический амин;
- в) соль анилина и дифениламин;
- г) нитробензол и анилин?

ФЕНОЛЫ

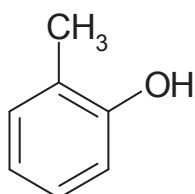
Оксисоединения ароматического ряда, в структуре молекул которых ОН-группа расположена непосредственно у углерода ароматического ядра, называются фенолами.

Фенолы бывают одноатомными и многоатомными:

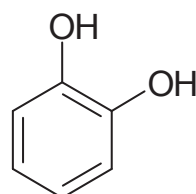


*фенол,
оксибензол,*

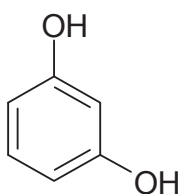
карболовая кислота



*о-крезол,
о-окситолуол*

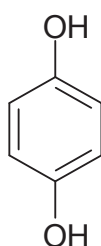


*пирокатехин,
о-диоксибензол*

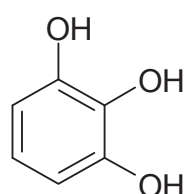


*резорцин,
м-диоксибензол*

рядовой триоксибензол



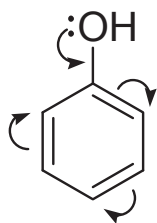
*гидрохинон
п-диоксибензол*



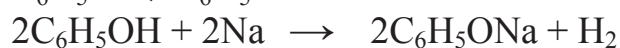
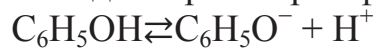
*пирогаллол
1,2,3- или*

Такое деление фенолов связано с количеством, содержащихся в них гидроксильных групп.

Чтобы лучше изучить данную группу соединений, необходимо рассмотреть структурную формулу фенолов, так как именно она определяет их физические и химические свойства:



В водных растворах фенолы проявляют слабокислотные свойства:



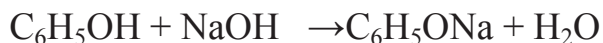
Слабокислотные свойства особенно характерны простым фенолам: их фенолята в водных растворах настолько гидролизованы, что даже угольная кислота (H_2CO_3), которая считается одной из самых слабых среди соединений данного класса, способна выдавить из них свободные фенолы:



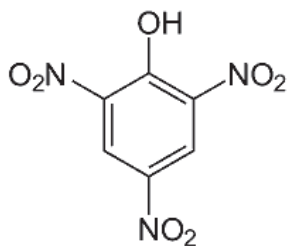
Более простым методом определения слабокислых характеристик простых фенолов является реакция с лакмусом, которую они, как и полагается, не окрашивают в красный цвет.

Сопряженная электронная пара атома кислорода всасывается в систему π -связи электронного бензольного ядра, в результате чего возникает два эффекта: а) снижается электронная плотность на атоме кислорода, вследствие чего атом водорода притягивается им не столь сильно, как, скажем, в спиртах; б) создаются, причем более благоприятные чем у спиртов, условия для распада фенолов по связи $\text{O}-\text{H}$ с отщеплением протона.

Фенолы при взаимодействии с водными растворами щелочей могут образовывать фенолята:



В то же время, сильные акцепторные (электронооттягивающие) заместители, которые могут быть в ароматическом ядре некоторых фенолов, перетягивают к себе большую часть электронной плотности с ароматического ядра, а оно, в свою очередь – со связи $\text{O}-\text{H}$, вследствие чего повышается положительный заряд на атоме водорода, т.е. увеличивается кислотность данного фенола. Например, пикриновая кислота, или 2,4,6-тринитрофенол, в ароматическом ядре которой содержатся 3 сильнейших акцепторных заместителя – нитрогруппы NO_2 , относится к сильным кислотам, равной по кислотности HNO_3 (азотной кислоты).



пикриновая кислота

Как видим, на гидроксильную группу сильное влияние оказывает ароматическое ядро. В то же время, и гидроксильная группа оказывает не меньшее влияние на характеристики ароматического ядра. Например, сопряжение неподеленного электронного атома кислорода с π -электронной системой бензольного ядра способствует повышению общей электронной плотности в ядре, что в свою очередь усиливает его активность в электрофильных реакциях.

Надо отметить, что существует ряд химических реакций, которые невозможно провести с простыми ароматическими соединениями (углеводородами – бензолом, толуолом и т.д.), однако их можно легко осуществить с фенолами. В частности, диазотирование (см. ниже). Это объясняется тем, что к некоторым сравнительно слабым реагентам, по отношению к которым фенолы способны проявить довольно сильную активность, простые арены, наоборот, бывают чрезвычайно инертны.

Гидроксильная группа в фенолах представляет собой довольно сильный орто-пара-ориентант, что существенно облегчает реакции в бензольном ядре, например, галогенирование, сульфирование, нитрование.

Опыт 83. Растворимость фенола в воде [1]. Простейший фенол C_6H_5OH в чистом виде представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с характерным запахом, плавящееся при 41 °С. Долго хранившиеся образцы фенола имеют розовый или красный цвет, из-за окисления кислородом воздуха. 1 г кристаллического фенола растворяется в 15 г воды при 20 °С. В свою очередь, в 100 г фенола может раствориться около 8 г воды. При этом температура плавления фенола понижается настолько, что при обычной температуре он остается жидким веществом, образуя так называемый «жидкий фенол», который обычно и применяют ввиду большого удобства его дозирования. **Фенол не должен попадать на руки**, так как он обжигает кожу, оставляя на ней белые пятна.

Поместите в пробирку 1 каплю жидкого фенола, добавьте 1 каплю воды и взболтайте. Получится мутная жидкость – эмульсия фенола. При стоянии такая эмульсия постепенно расслаивается, причем внизу будет раствор воды в феноле, или жидкий фенол, а сверху – раствор фенола в воде, или карболовая вода.

Прибавляйте по каплям воду, каждый раз встряхивая пробирку, пока не получится прозрачный раствор фенола в воде. Познакомьтесь с характерным запахом фенола.

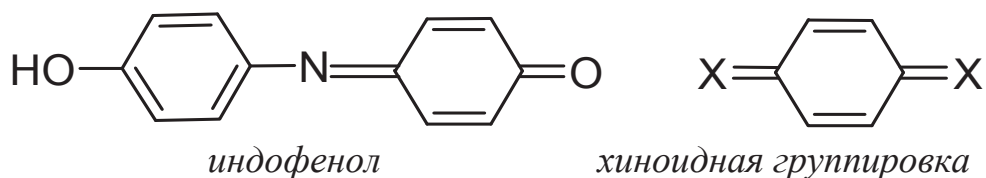
Сохраните полученную фенольную воду для последующих опытов.

Опыт 84. Цветные реакции на фенольную группу. С помощью пипетки поместите 3 капли прозрачной фенольной воды (из предыдущего опыта) в отдельную пробирку и добавьте 1 каплю 0,1 н. раствора FeCl_3 – появляется фиолетовое окрашивание. Это характерная реакция на фенолы, так как фенолы дают с FeCl_3 различные окрашенные комплексы.

Более чувствительной реакцией на фенол является приводимая ниже цветная индофеноловая проба.

Поместите в пробирку 1 каплю прозрачной карболовой воды (см. опыт 94). Добавьте к ней 3 капли 2 н. раствора NH_4OH и затем 3 капли насыщенного раствора бромной воды. Через несколько секунд на белом фоне бумаги можно заметить синее окрашивание, постепенно усиливающееся за счет образования красящего вещества – индофенола.

Появление синей окраски обусловлено возникновением в молекуле индофенола характерной хиноидной группировки:



Опыт 85. Образование трибромфенола. Поместите в пробирку 3 капли бромной воды и добавьте 1 каплю прозрачной карболовой воды.

Что наблюдается? Сохраняется ли цвет бромной воды. Напишите схему взаимодействия фенола с бромной водой.

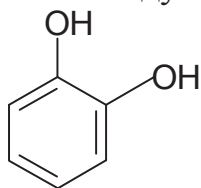
При действии бромной воды на бензол не происходит замещения атомов водорода на бром. Аналогичный опыт с фенолом показывает, что под влиянием гидроксильной группы атомы водорода в бензольном кольце приобретают большую подвижность и очень легко замещаются бромом.

Опыт 86. Доказательство кислотного характера фенола. К остатку фенольной воды добавьте ещё одну каплю фенола и взболтайте. К вновь полученной мутной эмульсии фенола в воде добавьте 1 каплю 2 н. раствора NaOH . Моментально образуется прозрачный раствор фенолята натрия, так как он хорошо растворяется в воде.

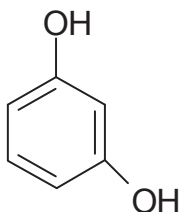
Запишите уравнение реакции.

Опыт 87. Цветные реакции фенолов с хлоридом железа (III). Выше отмечалось, что реакция с хлоридом железа (III) является характерной реакцией на фенолы вообще. С помощью этой реакции легко можно отличать различные фенолы по характерной окраске,

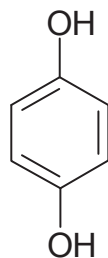
которую они дают с хлоридом железа (III). В наборе реактивов имеются следующие фенолы:



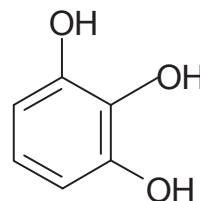
o-дигидроксибензол
(пирокатехин)



m-дигидроксибензол
(резорцин)



p-дигидроксибензол
(гидрохинон)



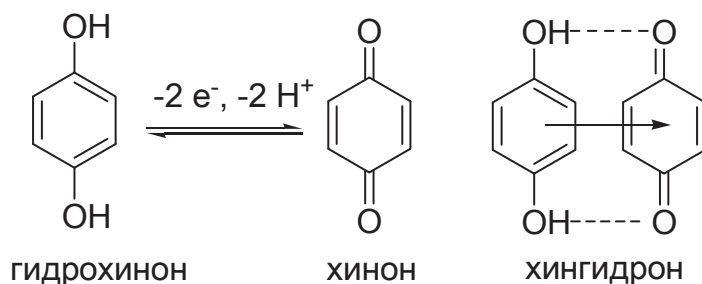
ряд-триоксибензол
(пирогаллол)

Возьмите 4 пробирки. В первую пробирку поместите 3 капли 1%-ного пирокатехина, во вторую – 3 капли 1%-ного раствора резорцина, в третью – 3 капли 1%-ного раствора гидрохинона и в четвертую – 3 капли 1%-ного раствора пирогаллола. В каждую из пробирок прибавьте по 1 капле 0,1 н. раствора FeCl_3 .

В первой пробирке появляется зеленое окрашивание, во второй – фиолетовое, в третьей – зеленое, очень быстро переходящее в желтое (окисление гидрохинона в хинон), и в четвертой – красное.

Уловить зеленую окраску от гидрохинона удастся лишь в момент попадания капли хлорида железа (III) в раствор гидрохинона при наблюдении на фоне белой бумаги. Окраска будет тем заметнее, чем насыщеннее будет раствор гидрохинона и чем слабее раствор хлорида железа (III).

Появление быстро изменяющейся зеленой окраски указывает на то, что при окислении гидрохинона (бесцветный) в хинон (жёлтый) образуется промежуточное соединение одной молекулы гидрохинона с одной молекулой хинона, так называемый хингидрон (тёмно-зелёный):

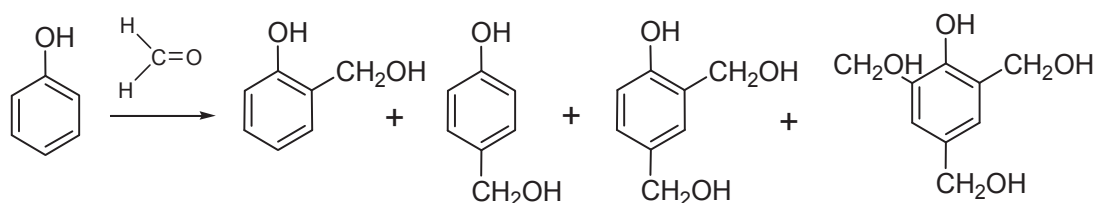


Опыт 88. Получение фенолформальдегидной смолы. Поместите в пробирку 4 капли жидкого фенола. Добавьте к нему всего 5 капель 40%-ного формалина и убедитесь в том, что вместо мутной эмульсии получается прозрачный раствор. Очевидно, фенол вступает в реакцию с формальдегидом, образуя хорошо растворимое в воде соединение.

Добавьте к полученному раствору 1–2 капли концентрированной HCl и поставьте в кипящую водяную баню. Через 5–10 мин тщательного перемешивания и кипячения образуется фенолформальдегидная смола – твердый кусочек, который можно вытряхнуть из пробирки.

В первой фазе реакции образуются цепеобразные молекулы резолов (бакелит А). Эти смолы растворимы в органических растворителях, например в этиловом спирте, образуя так называемые бакелитовые лаки или клеи (например, клей БФ). Резолы термопластичны, при нагревании они размягчаются и могут формоваться. При нагревании до 140 °С в присутствии избытка формальдегида резолы переходят в термоактивные резиты (бакелит Б). Резиты уже не размягчаются при нагревании и ни в чем не растворяются. Фанера, склеенная бакелитовым клеем, не расслаивается в воде даже при кипячении [1].

Прочность резитов обусловлена тем, что молекулы фенола связываются углеродными мостиками во всех направлениях, образуя устойчивую сетчатую структуру. Схема происходящих реакций на начальном этапе:



Вопросы к контрольной работе

1. Укажите основные характеристики, отличающие друг от друга: а) бензальдегид и нитробензол; бензальдегид и формалин?
2. Приведите структурные формулы перечисленных химических соединений: а) фенол-2,4-дисульфокислота; б) резорцин; в) *n*-нитрофенол; г) 2-фенилэтанол.
3. Приведите химизм реакций фенола с указанными химическими веществами, назовите продукты получения: а) серная кислота (в избытке); б) йодистый этил в щелочной среде; в) азотная кислота; г) азотная кислота (в избытке); д) бромная вода; е) уксусный ангидрид; ж) диметилсульфат в щелочной среде.
4. Приведите схемы двух методов преобразования толуола в бензальдегид.
5. Приведите химизм реакций *n*-толуидинового альдегида: а) с бисульфитом натрия; б) с фенилгидрозином; в) с гидроксиламином; г) с водородом (восстановление); д) с синильной кислотой.

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

Растворами называют полисоставные однородные системы, в которых эти самые составные части настолько растворены, что практически невозможно различить их даже с помощью оптических приборов.

Однако, только на первый взгляд можно считать растворы однородными (гомогенными), на самом деле растворы нередко бывают представлены в виде разнородной (гетерогенной) системы.

Основное отличие гомогенных растворов от гетерогенных заключается в том, что во вторых зоны раздела составных частей (фазы) хорошо просматриваются не только под микроскопом, но иногда их неплохо видно и невооруженным глазом.

Более точно фазу можно охарактеризовать следующим образом: часть системы одного состава, разграниченная от других частей поверхностью раздела. Однофазная система, обладающая одинаковыми во всех точках микроскопическими свойствами, называется гомогенной. Двух или более фазная система, каждая из которых наделена своими, отличными от других микроскопическими и физическими характеристиками, называется гетерогенной.

Как уже говорилось выше, в гетерогенных системах каждая фаза обладает своими микроскопическими свойствами, в соответствие с которыми они могут быть микрогетерогенными и ультрамикрогетерогенными.

Многофазную неоднородную систему, в которой одна из фаз присутствует в виде мельчайших частиц, невидимых даже для простого оптического микроскопа, называют микрогетерогенной.

Такие микрочастицы в виде бликов можно увидеть с помощью более сложного ультрамикроскопа. Более современным оптическим прибором, с помощью которого можно довольно хорошо рассмотреть мельчайшие частицы микрогетерогенной системы является электронный микроскоп. Отличительной особенностью электронного микроскопа, позволяющего рассмотреть микрочастицы не в виде бликов, а с довольно четкими контурами, является то, что вместо светового излучения в нем используются потоки электронов в вакууме.

Однако, есть гетерогенные системы, которые состоят из частиц настолько мельчайших, что их невозможно обнаружить даже с помощью современных оптических приборов. Систему, содержащую столь малые частицы, называют ультрамикрогетерогенной. Надо подчеркнуть, что, несмотря на столь ультрамалые размеры таких частиц, масса их все же в десятки и сотни тысяч раз больше массы отдельных обычных молекул и ионов.

Фазу, содержащуюся в микрогетерогенной или ультрамикрогетерогенной системе в виде микроскопических частиц, по предложению Оствальда и Веймарна, ученых мирового значения, называют **дисперсной фазой**, а систему, в которую она входит – **дисперсной системой**.

Еще одним отличием микрогетерогенных и ультрамикрогетерогенных дисперсных систем является более четкий поверхностный раздел фаз. Надо сказать, что определение «дисперсные системы» включает в себя не только системы с мельчайшими во всех направлениях микрочастицами, но и системы с частицами, имеющими в отдельных измерениях довольно крупные (макроскопические) размеры.

В частности, к первому роду систем относятся дисперсии золота, серы, берлинской лазури и других веществ в воде, ко второму – активированный уголь, силикагель, синтетические пористые алюмосиликаты (цеолиты) [6].

Как мы уже выше отметили, структура неоднородных систем состоит из дисперсионной среды и дисперсной фазы, которые необходимо различать друг от друга [7].

Величина частиц дисперсной фазы (берется средний показатель), является одним из основных характеристик дисперсных систем.

В зависимости от степени измельчения дисперсные системы бывают:

- б) высоко (тонко) дисперсные (диаметр частиц от 10^{-6} до 10^{-9} м);
- а) грубодисперсные (диаметр частиц более 10^{-6} м)

Степень измельчения является очень важным показателем, так как от нее зависят все важнейшие характеристики дисперсных систем, и в первую очередь, их стабильность. К слову, коллоиднодисперсные системы отличаются более высокой степенью устойчивости, чего не скажешь о грубодисперсных системах, которые являясь менее стабильными с течением определенного времени распадаются на дисперсную фазу и дисперсионную среду.

Таблица

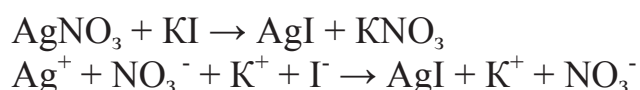
Дисперсионная фаза	Дисперсионная среда			
		Газообразная	Жидкая	Твердая
	Газообразная	—	Пены	Горные породы, руды, рубиновые стекла и др.
	Жидкая	Аэрозоли жидкости в газе (туман)	Эмульсии	Жидкость в пористых телах
	Твердая	Аэрозоли (смог, дым, пыль)	Коллоидные растворы, суспензии	Пористые материалы (кирпич, пемза)

В таблице, в соответствии с агрегатным состоянием дисперсионной среды и дисперсной фазы, указаны основные дисперсные системы.

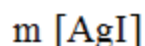
Тонкодисперсные системы с текучей дисперсионной средой принято называть коллоидными растворами или золями, а коллоидные частицы - мицеллами.

По своей химической структуре вещество ядра мицелл обладает, не растворимым в дисперсионной среде, аморфным или кристаллическим строением и содержит довольно большое количество нейтральных молекул.

Например, так выглядят мицеллы золи йодида серебра:



Ядро мицеллы золи йодида серебра имеет микрокристаллическое строение и содержит несколько тысяч (m) нейтральных нерастворимых в дисперсионной среде молекул йодида серебра AgI :

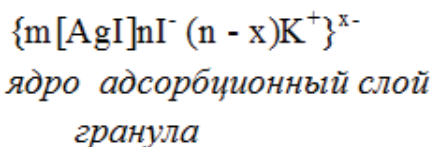


ядро мицеллы

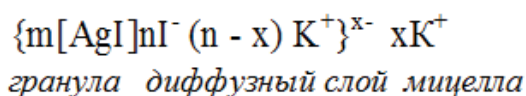
Ядро на своей поверхности адсорбирует остатки, присутствующих в растворе ионов и в первую очередь тех, что входят в ее структуру. Так же, именно они, создавая адсорбционный слой, прочно встраиваются в его структуру, завершая кристаллическую решетку

ядра, и придают ей отрицательный заряд. В нашем примере адсорбируются ионы серебра или ионы йодида, так как именно они содержатся в структуре ядра, и тонкодисперсный раствор получен при их избытке. Они достраивают кристаллическую решетку ядра и придают ей отрицательный заряд: $m [AgI] nI^-$.

Ионы, адсорбирующиеся на поверхности ядра и придающие ему отрицательный заряд, называются **потенциалопределяющими ионами**. А ионы, противоположные по знаку потенциалопределяющим ионам, называются **противоионами**. В описанном выше случае в качестве противоионов выступают катионы K^+ , электростатически притягиваемые потенциалопределяющими ионами адсорбционного слоя. Одна часть противоионов K^+ входит в адсорбционный слой. Ядро с адсорбционным слоем называется **гранулой**:



Из другой части противоионов образуется диффузный слой ионов. Мицелла состоит из ядра с адсорбционным и диффузным слоями:



Основная причина устойчивости того или иного коллоидного раствора заключается в том, чтобы все присутствующие в золи гранулы обладали одноименным зарядом. Это необходимо во избежание выпадения в осадок веществ, нерастворимых при комнатной температуре, так как именно заряд способствует предотвращению их коагуляции и агрегации. В данном случае таким веществом является AgI .

Одной из причин коагуляции (укрупнение коллоидных частиц путем их слипания) является уменьшение зарядов гранул, которое зачастую происходит при введении в раствор электролитов. Укрупнение коллоидных частиц путем слипания может привести либо к образованию полумягкой, желеобразной (или гелеобразной) субстанции, либо к образованию мутного осадка.

Выпадение коллоидных частиц в результате коагуляции под действием силы тяжести в осадок называется седиментацией.

С коллоидными растворами мы нередко сталкиваемся и в повседневной жизни. Например, молоко – типичный представитель сложного коллоида, в состав которого входят вода, молочный сахар,

жир и белки. Рассмотрим многослойность данного, хорошо известного всем продукта с точки зрения коллоидной химии. Молочный сахар присутствует в молоке в виде молекулярного раствора и выделяется только после испарения воды. Жир в молоке содержится в виде эмульсии и потому при охлаждении медленно всплывает наверх, образуя всем нам хорошо известные, а многими и любимые, сливки. Белки, в частности казеин, находятся в молоке в виде коллоидного раствора и потому выделить их можно путем осаждения любым, пригодным для употребления в пищу, окислителем, скажем уксусом или лимоном. Получим мы в этом случае казеин в виде творога.

К коллоидным растворам в недавнем прошлом причисляли и растворы крахмала и некоторых других растворов высокомолекулярных веществ, в частности белков и др. Высокомолекулярные соединения по-иному называют еще полимерами.

Сегодня полимеры все относятся к истинным растворам, так как, они, что было подтверждено всеми последующими исследованиями, не обладают главной характеристикой коллоидных растворов – гетерогенностью.

Гетерогенность – это наличие двух и более неодинаковых частей в структуре чего либо, в данном случае дисперсной фазы и дисперсной среды, ограниченных поверхностью раздела.

Сторонников их коллоидного строения ввели в заблуждение некоторые свойства полимеров, которые присущи золям. Например, молекулы и тех и других (и полимеров и зольей) не проникают через полупроницаемые (полиэтилен, перманентная бумага) мембраны. Общим для зольей и растворенных полимеров является и их способность к опалесценции (рассеивание света).

Величина молекул растворов высокомолекулярных веществ совпадает с размерами мицелл, и это притом, что молекулы и тех и других по размеру превосходят размеры обычных молекул. Именно этой особенностью молекул можно объяснить сходство некоторых свойств полимеров и зольей, что и делало в недавнем прошлом возможным первых причислять ко вторым.

В современной практике трудно представить хотя бы одну область нашей жизнедеятельности, где не применялись коллоидные растворы, где бы не применялись коллоидные растворы. Они широко и активно используются в фармацевтической промышленности, в косметологии, в бумажном производстве, в изготовлении различного вида текстиля и т.д.

Не последняя роль коллоидным растворам отводится в жизнедеятельности организмов. По своей сути зольями являются и сок растений и протоплазма живых клеток, и даже кровь.

Опыт 89. Седиментационный анализ суспензий.

Седиментационный анализ применяется для определения размеров частиц в системах относительно низкой степени дисперсности (суспензии, эмульсии). Для высокодисперсных систем дисперсионный анализ проводят в центробежном поле.

Целью дисперсионного анализа является получение кривых распределения, которые позволяют установить, каково относительное содержание частиц в заданных интервалах радиусов или, иначе говоря, каков фракционный состав системы.

В работе используется метод непрерывного взвешивания седиментационного осадка. По полученным экспериментальным данным строят седиментационную кривую – зависимость массы седиментационного осадка P от времени оседания τ (рис. 7). В реальных полидисперсных системах кривые оседания имеют вид параболы. Затем экспериментальную седиментационную кривую обрабатывают графическим способом (путем построения касательных в точках кривой, соответствующих разным значениям τ) и получают, данные для построения интегральной и дифференциальной кривых распределения.

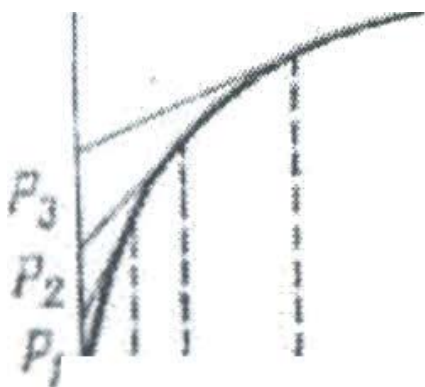


Рис. 7. Седиментационная кривая зависимости массы седиментационного осадка P от времени оседания τ

Порядок выполнения работы. Для проведения седиментационного анализа дисперсной системы пользуются торзионными весами, схема которых дана на рис. 8. Приступая к работе, устанавливают весы посредством опорных винтов 1 и 2 по уровню. После этого, открыв арретир 3, устанавливают стрелку 5 на нуле с помощью рычага 4. При правильно установленных весах стрелка – указатель равновесия 6 находится на нулевом делении шкалы. Если равновесие смещено, его выравнивают при помощи винта 7, затем арретер закрывают.

Наполняют стакан 10 дисперсионной средой до верхней метки на миллиметровой шкале 8 и ставят стакан к торзионным весам. Затем помещают в него чашечку 9, подвешивая ее на крючок коромысла 12 с помощью тонкого стеклянного капилляра 11; чашечка должна

находиться в центре стакана на расстоянии 2-3 см от дна. Открывают арретир 3 и движением рычага 4 устанавливают указатель равновесия 6 в нулевое положение; стрелка весов 5 покажет на шкале массу чашечки в дисперсионной среде P_0 в мг.

По миллиметровой шкале 8 измеряют глубину погружения чашечки H (в см). Затем закрывают арретир и снимают чашечку с коромысла.

Исследуемую суспензию (концентрация ее не должна превышать 1% наливают в стакан 10 (верхний уровень суспензии должен находиться на нуле шкалы) и тщательно перемешивают суспензию специальной мешалкой 1-2 мин. Затем мешалку вынимают из стакана, быстро помещают в него чашечку 9, подвешивая ее к весам, и одновременно включают секундомер.

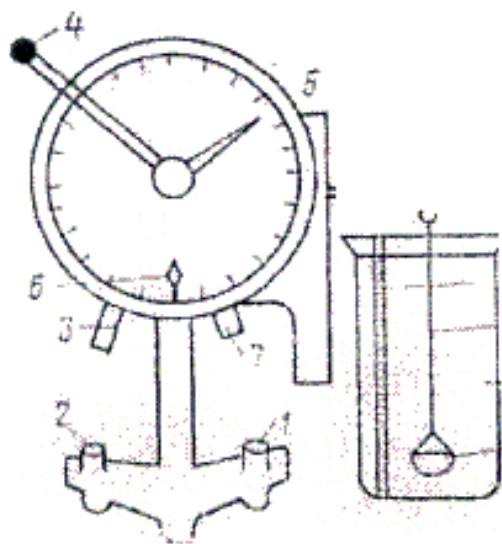


Рис. 8. Торсионные весы

Открыв арретир 3 и перемещая рычаг 4 до установления равновесия, находят массу чашечки через 15 с от начала опыта. Следующие отчеты массы P производят через промежутки времени (от начала опыта), указанные в табл., записывая туда результаты измерений. Опыт проводят до тех пор, пока масса чашечки не станет постоянной (не будет изменяться по крайней мере за 6-8 мин).

По данным табл. строят кривую оседания $P = f(\tau)$, где P - масса седиментационного осадка, мг; τ - время оседания, мин. Затем обрабатывают седиментационную кривую методом построения касательных (см. теоретическую часть работы). Для этого на кривой выбирают 7-8 точек и проводят касательные к седиментационной кривой, продолжая их до пересечения с осью ординат. Отрезки ординат, отсекаемые касательными, дают массу отдельных фракций частиц (P_1, P_2, \dots, P_n). Отрезок ординаты от начала координат до первой касательной соответствует массе наиболее крупной фракции

(P_1). Последний отрезок, ординаты (между последней касательной и горизонтальной прямой, соответствующей P_{\max}) даст массу частиц самой мелкой фракции. Последнюю касательную нужно проводить как можно ближе к горизонтальной прямой, чтобы величина P_n была небольшой.

Таблица. Экспериментальные данные седиментационного анализа

Время оседания (от начала опыта) τ	15"	30"	1'	2'	4'	6'	8'	10'	12" и т. д. до постоянной массы
Масса чашечки с осадком P' , мг									
Масса осадка $P = P' - P_o$, мг									

Зная массу частиц отдельных фракций, а также общую массу седиментационного осадка (P_{\max}), можно определить процентное содержание отдельных фракций:

$$Q = \frac{P}{P_{\max}} 100,$$

где Q - процентное содержание фракции; P – масса фракции, мг;
(P_{\max}), - общая масса седиментационного осадка, мг.

ЛИОФОБНЫЕ КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ И ИХ ПОЛУЧЕНИЕ

Лиофобными коллоидными системами называют системы, в которых дисперсная фаза не смешивается и не растворяется в дисперсионной среде, вследствие чего (лиофобные коллоиды) отличаются нестабильностью и с течением времени разлагаются.

Нет четких временных пределов, при которых происходит процесс уменьшения дисперсности золей. Например, в практике известны случаи, когда коллоидные системы золота десятилетиями сохраняются в неизменном виде, однако такие же коллоидные системы, способны под действием соответствующих веществ за минуту потерять свою дисперсность. Многочисленными исследованиями также было установлено отсутствие прямой зависимости между скоростью укрупнения частиц и термодинамической неравновесностью золей. Из чего следует, что только путем тщательного изучения механизма уменьшения дисперсности в системах можно выяснить характер их временных изменений.

На сегодняшний день известны два пути укрупнения частиц в золях:

а) увеличение крупных частиц за счет более мелких в ходе перекристаллизации (известно, чем меньше частица, тем выше ее способность растворяться, поэтому мелкие частицы растворяясь переходят в раствор и оседают на более крупные частицы, тем самым увеличивая их в размере);

б) укрупнение частиц в процессе **коагуляции** (слипания частиц) дисперсной фазы друг с другом. Основными признаками изменения дисперсности методом слипания частиц является помутнение раствора с течением времени. В некоторых случаях, в частности, скажем при коагуляции коллоидных систем металлов, происходит также изменение цвета, например, в случае с золями золота красный переходит в синий. Надо отметить, что чаще всего причиной изменения дисперсности коллоидных систем является именно процесс коагуляции.

В современной практике невозможно переоценить умение управлять (в некоторых случаях ускорять, а в некоторых, наоборот, предотвращать) процессом коагуляции. Коснемся только нескольких областей, в которых управление процессом коагуляции играет исключительное значение:

- 1) образование и рассасывание тромбов в кровеносной системе человека и животных;
- 2) превращение не питьевой сырой озёрной (речной) воды в

питьевую, методом специальной очистки, основанной на изученном досконально процессе коагуляции;

3) изготовление в фармации суспензий и эмульсий.

В настоящее время известны два способа получения коллоидных растворов:

а) способом сборки (*агрегации*) мельчайших частиц (ионов, молекул), в более крупные коллоидные частицы;

б) методом раздробления, рассеивания (*диспергирования*) более крупных частиц на мелкие.

В первом случае способ (*агрегация* мельчайших частиц в более крупные) получил название конденсационный, во втором (*диспергирование* более крупных частиц на мелкие) – способ диспергирования.

Для получения стабильной коллоидной системы важнейшее значение имеет введение соответствующих веществ, способных адсорбироваться на поверхности коллоидных частиц, устанавливая крепкую связь между поверхностью частиц и окружающей их средой. Вещества, с помощью которых придают стабильность коллоидным системам, называются *стабилизаторами*. Как правило, для стабилизации вводятся дополнительные вещества, обладающие способностью придавать коллоидным растворам необходимую устойчивость, однако бывают случаи, когда стабилизатором служит уже присутствующий в растворе компонент.

Изготовление золь методом диспергирования проводится путем механического измельчения твердого вещества и стабилизатора с помощью коллоидной мельницы или ступки.

Однако, коллоидные растворы можно получить так же из студней или рыхлых осадков, в присутствии соответствующих веществ, обладающих способностью хорошо адсорбироваться на поверхности коллоидных частиц, под действием которых они способны переходить в золь (метод *пептизации*).

Важно понять, что при получении коллоидных растворов методом пептизации величина дисперсности частиц, образующих студень или осадок не меняется, происходит лишь их разъединение. Например, коллоидные растворы с применением гидроксидов металлов, в частности $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ и т.д. целесообразнее получить с помощью метода пептизации [8].

А. МЕТОД КОНДЕНСАЦИИ

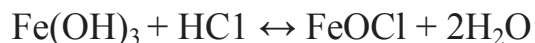
Опыт 90. Получение гидрозолей серы и канифоли [8] Сера или канифоль растворяется в этиловом спирте, образуя истинный раствор. В воде сера и канифоль практически нерастворимы, поэтому при добавлении воды к их спиртовому раствору молекулы конденсируются в более крупные агрегаты.

Насыщенный раствор серы в абсолютном спирте вливают по каплям в дистиллированную воду при взбалтывании. Получается молочно-белый опалесцирующий золь. 5-10 мл 2%-ного спиртового раствора канифоли добавляют по каплям при энергичном взбалтывании к 100 мл дистиллированной воды. Образуется молочно-белый довольно устойчивый золь.

Опыт 91. Получение золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ посредством гидролиза. Реакция получения гидроксида железа (III) идет по схеме:



Поверхностные молекулы агрегата $\text{Fe}(\text{OH})_3$ вступают в химическое соединение с HCl :



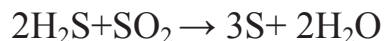
Молекулы FeOCl , подвергаясь диссоциации, образуют ионы $\text{FeO}^+ + \text{Cl}^-$.

Руководствуясь правилом С. М. Липатова (известно также как правило К. Фаянса и Ф. Панета), заключающимся в том, что *из растворов на поверхности коллоидных частиц адсорбируются ионы, близкие по своей природе к составу ядра*, схематически можно изобразить строение частиц золя гидроксида железа (III) следующим образом:



100 мл дистиллированной воды нагревают до кипения. Затем в кипящую воду по каплям добавляют 5-10 мл 2%-ного раствора FeCl_3 . Получают коллоидный раствор гидроксида железа (III) интенсивного красно-коричневого цвета.

Опыт 92. Получение гидрозольа серы методом окисления. При окислении сероводорода кислородом воздуха или оксидом серы (IV) сера выпадает в коллоидном состоянии:



Практически наиболее удобно получать золь серы из раствора тиосульфата натрия, действуя на него серной кислотой:



50 г кристаллического тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 30 мл воды. В другом стакане к 300 мл воды медленно, при перемешивании прибавляют 38 мл концентрированной серной кислоты ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$). Стакан погружают в мелко истолченный лед, тщательно перемешивают кислоту и медленно приливают к ней из капельной воронки приготовленный раствор тиосульфата натрия (*работать под тягой!*). В результате реакции образуется густая масса бледно-желтого цвета. К ней прибавляют 100 мл воды и нагревают на кипящей водяной бане, изредка помешивая, в течение 30-60 мин. После охлаждения полученный молочно-белый золь серы отфильтровывают через стеклянную вату. Золь серы содержит значительный избыток электролитов, главным образом серной кислоты и сульфата натрия. Для удаления последних золь сразу же подвергают полной коагуляции (осаждению), путем прибавления к нему небольшого количества насыщенного раствора чистого хлорида натрия. Полученный осадок после полного отстаивания отделяют от жидкости, отжимают между листами фильтровальной бумаги и пептизируют его в дистиллированной воде. Не растворившуюся в воде часть отделяют сливанием золя в другой стакан. Полученный таким образом коллоидный раствор серы обладает высокой степенью дисперсности.

КОАГУЛЯЦИЯ

Характерной особенностью коллоидных систем является их неустойчивость, вследствие чего нередко даже от введения в раствор небольшого количества электролитов, выпадает осадок, сохраняющий тот же химический состав, что и дисперсная фаза [8].

Неустойчивость коллоидных систем обусловлена, в первую очередь, непостоянством их дисперсности.

Теоретическое и практическое значение устойчивости коллоидных систем отмечали многие исследователи, в частности, Н.П. Песков. Профессор Песков считал, что лиофобным золям способность оказывать сопротивление агрегации мелких частиц придает, в первую очередь, стабилизатор. По его мнению, стабилизатор, присутствующий в коллоидной системе в растворенном виде образует вокруг частицы сольватный слой.

Именно по предложению Н. П. Пескова в науку о коллоидных растворах вошли понятия об молекулярно-кинетической и агрегативной устойчивости.

Кинетическая устойчивость золь находится в тесной зависимости от противостоять способности диспергированных частиц влиянию центробежной силы, под действием которой и происходит выделение мицелл из коллоидных систем.

Агрегативная устойчивость обусловлена, в первую очередь, существованием у коллоидных частиц одноименных зарядов, что препятствует их укрупнению, так как одноимённые заряды, как мы все хорошо знаем, всегда отталкиваются, что мешает агрегатам сблизиться достаточно тесно. Еще одной причиной агрегативной устойчивости золь являются сольватные оболочки из молекул растворителя, которые образуются вокруг коллоидных частиц и препятствуют, столкнувшимся частицам слипнуться друг с другом, тем самым мешая укрупнению частиц. Именно такие сольватные оболочки, по мнению П.А. Ребиндера являются, своего рода механическими преградами для осуществления процесса **коагуляции** (слипание коллоидных частиц, ведущего к их укрупнению).

Мицеллы сначала слипаются друг с другом, увеличиваясь в размерах настолько, что их уже можно бывает разглядеть с помощью оптических приборов, а при дальнейшем их росте они просто выпадают в осадок.

Оседание дисперсной фазы под действием силы тяжести называется **седиментацией**.

Основными признаками седиментации коллоидных растворов

является появление мути, а в некоторых случаях наблюдается и изменение цвета.

Существует довольно значительное количество всевозможных факторов, способных спровоцировать процесс коагуляции. Например, это и длительный процесс очистки коллоидной системы, это и введение в раствор электролитов или, наоборот, неэлектролитов, простое встряхивание или даже размешивание, нагревание или, наоборот, охлаждение и т.д.

Порой механизмы процесса коагуляции включаются и без всякого воздействия из вне, а просто по причине «старения» зольей. Примером коагуляции по причине «старения» служит процесс скисания молока.

Опыт 93. Определение порога коагуляции золя гидроксида железа (III). Минимальная концентрации электролита, вызывающая явную коагуляцию, называется порогом коагуляции лиофобных зольей. Порог коагуляции выражается в миллимолях на литр (ммоль/л) электролита. Порог коагуляции зависит как от природы электролита, так и от степени окисления коагулирующего иона. Порог коагуляции вычисляют по формуле:

$$C_{\text{пор}} = 100CV,$$

где C - молярная концентрация электролита; V - наименьшее число миллилитров раствора электролита, достаточное для коагуляции золя.

Если, например, для коагуляции золя гидроксида железа (III) 0,01М раствором K_2SO_4 пошло 2 мл электролита, то порог коагуляции будет равен:

$$C_{\text{пор}} = 100 \times 0,01 \times 2 = 2 \text{ (ммоль/л)}$$

В двенадцать чистых пробирок наливают по 5 мл золя гидроксида железа и указанный в таблице объем дистиллированной воды и раствора электролита. Затем содержимое пробирок хорошо перемешивают и через 1 ч. отмечают, в каких пробирках наблюдается явная коагуляция (помутнение) и седиментация.

Реагенты.		№ пробирки		
Результаты наблюдений.	1	2	3	4
Золь гидроксида железа (III), мл	5	5	5	5

Дистиллированная вода, мл	4,5	4	3	1
Раствор электролита, мл	0,5	1	2	4
Коагуляция через 1 ч. Результаты наблюдений.				

В случае, если ни в одной из пробирок не произойдет коагуляция, то повторяют опыт с более (в 2-5 раз) концентрированными растворами электролитов. Вычисляют порог коагуляции для каждого электролита и записывают результаты в таблицу.

Электролит	Коагулирующий ион	Порог коагуляции

ВЯЗКОСТЬ

Прямую зависимость при течении жидкости между внутренним трением и скоростью перемещения ее частиц впервые выявил Ньютон еще в 1687 г. В последующем, великий физик свое открытие назвал «Законом вязкого течения жидкости». Закон вязкого течения жидкости, установленный Ньютоном, постулируется так: сила внутреннего трения, проявляющаяся при перемещении одного слоя жидкости относительно другого, прямо пропорциональна градиенту относительной скорости этого перемещения и поверхности слоев

При ламинарном движении жидкости все слои движутся параллельно, по направлению от стенки к центру, со скоростями, возрастающими от одного слоя к другому. Если скорости двух слоев, находящихся один от другого на расстоянии x м, равны v_1 и v_2 то при переходе от слоя к слою на расстоянии l м скорость меняется на величину $(V_1 - V_2)/x$ [8].

Сила трения F пропорциональна этой величине и величине поверхности соприкосновения слоев S :

$$F = \eta \frac{v_1 - v_2}{x} S$$

Причем, коэффициент вязкости (η), находится в непосредственной зависимости от природы жидкости и температуры, и вычисляют его из уравнения (1):

$$\eta = \frac{F_x}{(v_1 - v_2)S} = H \cdot c / m^2 = \text{кг/м} \cdot c = \text{Па} \cdot c$$

где сила F выражается в ньют/м²; x - в м.; (v_1 и v_2) в м/сек, а S - в м².

Если $S=1$ и $(V_1 - V_2)/x = 1$, тогда $\eta = F$

Понятно, что величина вязкости для различных жидкостей бывает далеко неодинаковой: она, например, сравнительно большая для касторового масла, глицерина и некоторых других жидкостей, и, наоборот, не велика, скажем, для эфира.

Даже внутри коллоидных растворов величина внутреннего трения далеко не одинакова: велика она, например, у лиофильных коллоидов, а вот у лиофобных она, наоборот, на порядок меньше. Надо отметить, что величина внутреннего трения коллоидов напрямую зависит от присутствующих в них электролитов.

Опытным путем величину внутреннего трения можно определить по скорости прохождения текучих тел через капилляр. Если текучие тела через капилляр при разных высотах столба проходят под действием собственной тяжести, то можно произвести замену отношения давления на отношение плотностей и тогда получим:

$$\frac{F}{F_{H_2O}} = \frac{\rho}{\rho_{H_2O}}$$

Из которой следует:

$$\frac{\eta}{\eta_{H_2O}} = \frac{\rho t}{\rho_{H_2O} t_{H_2O}}$$

И тогда:

$$\eta = \eta_{H_2O} \frac{\rho t}{\rho_{H_2O} t_{H_2O}}$$

или принимая коэффициент вязкости воды за 1 с Пуаз, получают:

$$\eta = \frac{dt}{\rho_{H_2O} t_{H_2O}}$$

Коэффициент вязкости исследуемого текучего тела легко вычислить по формуле (4), для чего по секундомеру необходимо всего лишь установить время прохождения определенного количества объема воды и аналогичного объема, отобранной для опыта жидкости, и зная ее плотность. Формулой можно воспользоваться при условии, что плотность воды можно принять за единицу измерения.

Опыт 94. Определение вязкости при помощи капиллярного вискозиметра. Прибором для измерения относительной вязкости может служить капиллярный вискозиметр (рис. 9), который представляет собой две сообщающиеся стеклянные трубки 1 и 2. Трубка 1 имеет расширение 3, переходящее в капилляр 4; через трубку 2 исследуемая жидкость протекает под влиянием собственной тяжести в трубку 1. Выше и ниже расширения 3 на трубке 1 имеются метки 5 и 6. Объем расширенной части трубки обычно равен 3-4 мл.

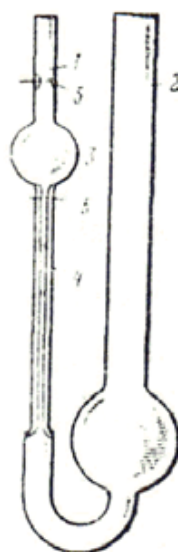


Рис. 9. Прибор для измерения относительной вязкости (капиллярный вискозиметр)

Перед работой вискозиметр необходимо промыть хромовой смесью и дистиллированной водой, а затем просушить в сушильном шкафу. Вискозиметр укрепляют вертикально в термостате, в котором вода нагрета до определенной температуры, и наливают пипеткой несколько миллилитров исследуемой жидкости в трубку 2. Когда жидкость нагреется до желаемой температуры, ее засасывают вверх по узкой трубке точно до метки 5. Время, необходимое для понижения уровня жидкости от метки 5 до метки 6, измеряют секундомером. Затем жидкость снова засасывают вверх по узкой трубке и повторяют определение, делая это до тех пор, пока не будут получаться близкие значения. Так находят сначала время истечения воды по капилляру при определенной температуре, затем время истечения исследуемой жидкости.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Капля жидкости при падении приобретает форму с наименьшей возможной поверхностью. Такой формой является шар. Даже невооруженным глазом видно, что на наружном слое капли образуется пленка, которая максимально сжимает его. Попробуем объяснить появление на поверхности такой пленки простым понятным языком: представим, что жидкость состоит из молекул двух типов - А и Б (рис. 10). Заклучим молекулу А в такую сферу, радиус которой пропорционален расстоянию, на котором хорошо просматриваются силы взаимного притяжения нашей молекулы с молекулами, окружающей ее жидкости. Причем, действие этих сил взаимного притяжения скомпенсировано, вследствие чего их суммарное действие равно нулю \times [9]. А вот молекула Б, так же наглядно представленная на рисунке 10, находится в несколько ином положении: часть ее окружена молекулами жидкости, а часть – молекулами газа, который находится над поверхностью жидкости. Причем, как известно, газ менее насыщен молекулами, в сравнении с жидкостью и потому, соответственно, давление, оказываемое на молекулу Б со стороны молекул газа не пропорционально давлению, оказываемому на нее со стороны молекул жидкости, вследствие чего равнодействующая притяжения молекулы Б направлена внутрь жидкости. Понятно, что в таком состоянии находится не только одна молекула Б, а все молекулы, составляющие верхний слой жидкости, и поэтому внутри жидкости появляется внутреннее напряжение, действующее на поверхностный слой данной жидкости. Молекулы типа Б в верхнем слое жидкости создают, так называемую свободную поверхностную энергию, стремящуюся уменьшиться.

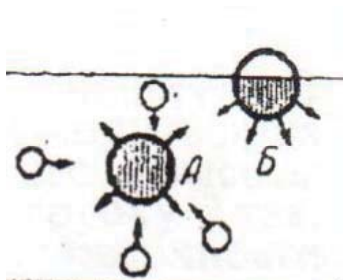


Рис. 10. Схема межмолекулярных притяжений

На поверхности жидкости как бы образуется пленка, обладающая поверхностным натяжением, для преодоления которой нужно (с целью увеличения поверхностного слоя жидкости) совершить определенную работу.

Поверхностное натяжение – это, как раз и есть та самая работа (в Дж), которую необходимо совершить для увеличения поверхности жидкости на 1 м^2 . Кстати, зачастую поверхностное натяжение рассматривают не только как силу, действующую на единицу поверхности, но и как работу на единицу длины (1м) линии, ограничивающей поверхность, и стремится сократить последнюю. Поверхностное натяжение является мерой поверхностной энергии и ее еще называют коэффициентом поверхностного натяжения.

Природа жидкости и температура – вот основные факторы, оказывающие влияние на величину поверхностного натяжения. Причем, чем выше температура, тем меньше поверхностное натяжение. Опытным путем влияние температуры на величину поверхностного натяжения можно рассмотреть с помощью прибора Ребиндера, представляющего собой, по сути, трубку с капиллярным кончиком, через который продувают воздух, предварительно опустив ее (трубку) в стакан с исследуемой жидкостью. Суть метода Ребиндера заключается в том, что необходимо измерить максимальное давление P , при котором из капиллярного кончика трубки начнут отделяться пузырьки воздуха (для отделения пузырьков необходимо тем больше давления, чем выше поверхностное натяжение исследуемой жидкости). Помните, давление измеряют манометром в тот миг, когда пузырек отделяется от трубки. Необходимое давление в аппарате Ребиндера создается с помощью стеклянного сосуда, из которой в колбу постоянно стекает вода, скорость которой можно устанавливать с помощью краника.

Формула, по которой рассчитывают величину поверхностного натяжения, выглядит следующим образом:

$$\sigma = KP \quad (1)$$

где K - константа прибора, которая зависит от радиуса капиллярного кончика трубки.

Для установления константы капилляра, как правило, используют воду дистиллированную, поверхностное натяжение которой хорошо известно.

В этом случае, формула, по которой рассчитывают постоянную прибора будет иметь следующий вид:

$$K = \sigma_0 / P_0 \quad (2)$$

Определив константу легко можно вычислить величину поверхностного натяжения исследуемой жидкости при различных температурах.

Опыт 95. Измерение поверхностного натяжения методом взвешивания отрывающейся капли. Аспиратор наполняют водой и под него подставляют чашку 8. В начале опыта жидкость в обоих коленах манометра должна находиться на одинаковом уровне. В сосуд 1 наливают на 1/4 его высоты дистиллированную воду, вставляют пробку 3 и устанавливают трубку 2 так, чтобы капиллярный конец ее оказался незначительно ниже поверхности воды в сосуде 1. Подставляют стакан с нагреваемой водой так, чтобы сосуд 1 был погружен в него наполовину своей высоты. После того как желаемая температура установится, открывают кран 7 аспиратора настолько, чтобы через капилляр трубки 2 пузырьки воздуха вырывались один за другим со скоростью, допускающей подсчет их. Установив определенную частоту образования пузырьков, производят по манометру не менее трех отсчетов максимальной разности уровней. Выводят среднюю величину из этих отсчетов (P_0). Закрывают кран 7 и проверяют температуру в стакане с нагреваемой водой.

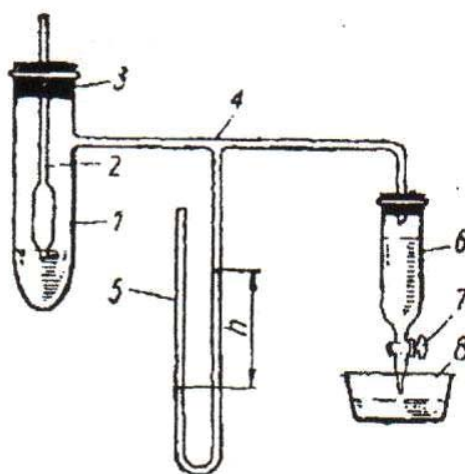


Рис. 11. Прибор для измерения поверхностного натяжения по методу Ребиндера

Находят в таблице величину поверхностного натяжения воды, соответствующую температуре опыта. По формуле (2) вычисляют постоянную K капилляра трубки 2 для данного прибора. Выливают воду из сосуда 1, высушивают его и трубку 2; наливают в сосуд вместо воды исследуемую жидкость, предварительно ополоснув ею сосуд 1 и трубку 2. Нагревают воду в стакане до 30°C , подставляют стакан под сосуд 1 и в течение 10 мин размешивают в нем воду мешалкой, чтобы

жидкость в сосуде 1 нагрелась до той же температуры. Приводят в действие аспиратор, измеряют разность урвнений h в манометре, как было указано выше для дистиллированной воды, и, подставив значение K , вычисляют по формуле (1) величину поверхностного натяжения для исследуемой жидкости при 30 °С. То же самое повторяют при других значениях температуры.

Таблица. Поверхностное натяжение воды

Температура °С	Поверхностное натяжение, Н/м,	Температура °С	Поверхностное натяжение, Н/м,
0	0,07549	35	0,07029
5	0,07475	40	0,06954
10	0,07401	45	0,0686
15	0,07326	50	0,0678
20	0,07253	60	0,0660
25	0,07178	70	0,0642
30	0,07103	80	0,0623

Литература

1. Рево А.Я. Практикум по органической химии (Качественные микрохимические реакции). 3-е изд. М.: Высшая школа, 1971.- 208 с.
2. Блохин Ю.И., Яркова Т.А., Канидьева В. И. Органическая химия. Лабораторный практикум – М., МГУТУ им. К.Г. Разумовского (Первый казачий университет), 2014.
3. Перельман В.И., Некрасов Б.В. Краткий справочник химика. 6-е изд., перераб. и доп. - Москва : Госхимиздат, 2000. - 620 с.
4. .Жиряков В. Г. Органическая химия. — 6-е изд., стереотипное. — М.: Химия, 2011. — 408 с.
5. Т.Т.Березов, Б.Ф.Коровкин Биологическая химия Издание третье, переработанное и дополненное Рекомендован Управлением научных и образовательных медицинских учреждений Министерства здравоохранения Российской Федерации в качестве учебника для студентов медицинских вузов Москва "Медицина" 1998
6. Захарченко В.Н. Коллоидная химия. М., Высшая школа, 1974. - 215 с.
7. Чагина Н.Б. Практические занятия по физической и коллоидной химии. Учебное пособие. САФУ: Архангельск. 2012.- 156 с.
8. Беляев А.П., Кучук В.И. Физическая и коллоидная химия. Под ред. Проф. Беляева А.П. Учебник. 2-ое изд. Изд. группа «ГЭОТАР-Медия». 2012.- 752 с.
9. Салищева, О.В. Коллоидная химия: лабораторный практикум / О.В. Салищева, Ю.В. Тарасова, Н.Е. Молдагулова; Кемеровский технологический институт пищевой промышленности (университет). – Кемерово, 2017. – 112 с.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
**ФГБОУ ВО «СЕВЕРО-ОСЕТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИ-
ТЕТ им. К.Л.ХЕТАГУРОВА»**

Т.М.Чигорина

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебно-методическое пособие
для студентов 4 курса (бакалавриат), направление – химия (04.03.01)
цикл общепрофессиональных дисциплин, федеральный компонент

Владикавказ, 2018

Печатается по решению кафедры органической химии факультета химии, биологии и биотехнологии ФГБОУ ВПО «СЕВЕРО-ОСЕТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. К.Л.ХЕТАГУРОВА»
(протокол № 2 от 5 ноября 2018 года)

Чигорина Т.М. Химия высокомолекулярных соединений : учеб.-метод. пособие для студентов химико-технологических факультетов /Т.М.Чигорина; ФГБОУ ВПО «Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л.Хетагурова» – Владикавказ, 2018. – 140 с.

Рецензенты: *Ефимов К.Ф.*, кандидат биологических наук,
доцент биологии и гистологии СОГМА;
Дзараева Л.Б., кандидат химических наук, доцент
кафедры органической химии ФГБОУ ВПО «СОГУ».

Настоящее пособие написано в соответствии с требованиями нового образовательного стандарта и полностью соответствует учебной программе курса «Химия высокомолекулярных соединений». В нем отражен авторский подход к изложению учебного материала, где высокомолекулярные соединения рассматриваются как вещества, свойства которых находятся в тесной зависимости от строения их макромолекул. Значительное внимание в пособии уделено рассмотрению механизмов образования ВМС, вопросам их стереоизомерии, методам синтеза, способам проведения реакций полимеризации, поликонденсации. Пособие содержит набор вопросов и тестовых заданий для контроля (и самоконтроля) знаний студентов химико-технологического факультета, изучающих дисциплину «Химия высокомолекулярных соединений».

© ФГБОУ ВПО «Северо-Осетинский
государственный университет им.
К.Л.Хетагурова», 2018

СОДЕРЖАНИЕ

Введение

5	
1. Терминология и основные понятия химии высокомолекулярных соединений.....	6
2. Классификация и номенклатура.....	8
3. Основные отличия ВМС от низкомолекулярных соединений.....	11
4. Методы изучения структуры полимеров.....	12
5. Фазовые состояния полимеров.....	15
6. Изомерия полимеров	
6.1. Структурная изомерия.....	18
6.2. Стереοизомерия ВМС.....	20
6.2.1. Энантиοморфная (конформационная) изомерия.....	20
6.2.2. Геометрическая изомерия.....	21
7. Синтез мономеров.....	24
8. Получение мономеров из низкомолекулярных соединений	
8.1. Полимеризация.....	29
8.1.1. Радикальная полимеризация.....	30
8.1.2. Ионная полимеризация.....	34
8.1.2.1. Катионная (карбониевая) полимеризация.....	34
8.1.2.2. Анионная (карбанионная) полимеризация.....	36
8.1.2.3. Ионно-координационная полимеризация.....	38
8.2. Сополимеризация.....	40
8.3. Способы полимеризации.....	42
8.4. Высокомолекулярные соединения, получаемые реакцией полимеризации.....	44
8.5. Поликонденсация.....	45
8.5.1. Классификация.....	46
8.5.2. Основные закономерности и отличительные особенности реакции поликонденсации.....	50
8.5.3. Сополиконденсация и блок-сополиконденсация.....	53
8.5.4. Способы проведения поликонденсации.....	54
8.5.5. ВМС, получаемые реакцией поликонденсации.....	54
Заключение.....	57
Контрольные вопросы и задания для самостоятельной работы.....	59
Типовые зачетные тестовые задания.....	61
Литература.....	80
Приложение 1.....	81
Приложение 2.....	86

ВВЕДЕНИЕ

Химия высокомолекулярных соединений (ВМС) начала выделяться в самостоятельный раздел химической науки в начале 30-х годов прошлого столетия. Основоположниками этой науки были Г. Штаудингер, высказавший предположение о существовании макромолекул, размеры которых определяют их особенности, и У. Карозерс, внесший большой вклад в установление природы химических связей в макромолекулах.

Дальнейшее развитие химии макромолекул обязано исследованиям ученых многих стран, в том числе отечественных химиков П.П.Шорыгина, В.В.Коршака, П.П. Кобеко, С.С. Медведева и многих других.

Химия ВМС – комплексная наука. Она впитала в себя основные достижения из области органического синтеза, физико-химических и биологических исследований и инженерных решений.

Современные исследования в области химии полимеров направлены, прежде всего, на создание синтетических полимерных материалов, обладающих необходимыми человеку свойствами. Однако это не исключает изучение высокомолекулярных продуктов природного происхождения, их совершенствование и модернизацию.

Были разработаны методы синтеза соединений, совмещающих в себе свойства органических и неорганических веществ и содержащих наряду с углеродом атомы кремния, алюминия, титана, бора и другие (элементорганические ВМС).

Создаются стеклопластики и углеродные волокна, по прочности не уступающие стали. Успешно развиваются работы по получению привитых и блок-сополимеров, сшитых и взаимопроникающих сетчатых полимеров, термостойких полимеров и других. Были усовершенствованы технологии производства ВМС, постоянно ведутся научные поиски новых материалов и путей усовершенствования уже имеющихся.

Наш век принято называть веком полимеров. Трудно назвать отрасль народного хозяйства, в которой бы не применялись полимерные материалы или изделия на их основе.

1. ТЕРМИНОЛОГИЯ И ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ В ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

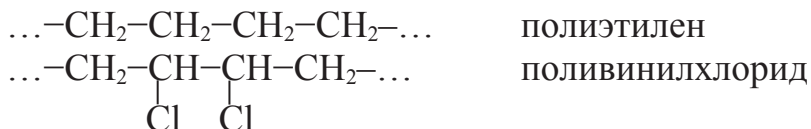
Высокомолекулярные соединения – это химические соединения, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся (точно или приближенно) одинаковых звеньев, обладающих большой молекулярной массой и особыми свойствами.

Химия ВМС изучает вещества, молекулы которых состоят из огромного числа атомов, соединенных между собой обычными ковалентными связями. Такие молекулы называют *макромолекулами*, например макромолекулы полиэтилена $(C_2H_4)_n$, целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_n$, натурального каучука $(C_5H_8)_n$, полихлорвинила $(C_2H_3Cl)_n$ и другие.

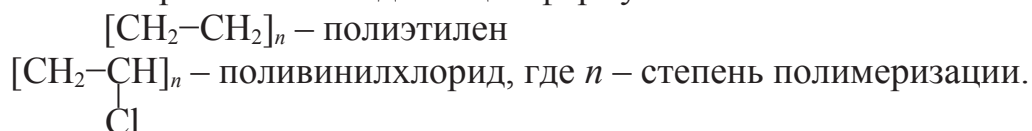
Типы связей между отдельными элементарными звеньями в макромолекуле такие же, как и у всех органических соединений. При этом характер связи имеет большое значение, определяя физические и химические свойства полимеров. В табл. 1 (приложение 1) приведены некоторые характерные для полимеров типы связей между элементарными звеньями.

Макромолекулы большинства полимеров построены из одинаковых, многократно повторяющихся групп атомов – *элементарных (мономерных) звеньев*, связанных между собой.

Например:



Последовательность соединения атомов в мономерном звене макроцепи обычно изображается в виде общей формулы:



ВМС часто называют просто *полимерами* (*poly* – много, *meros* – часть).

Число элементарных звеньев n в макромолекуле является одной из главных характеристик полимера. Между этой величиной и молекулярной массой полимера имеется следующее соотношение:

$$n = M/m,$$

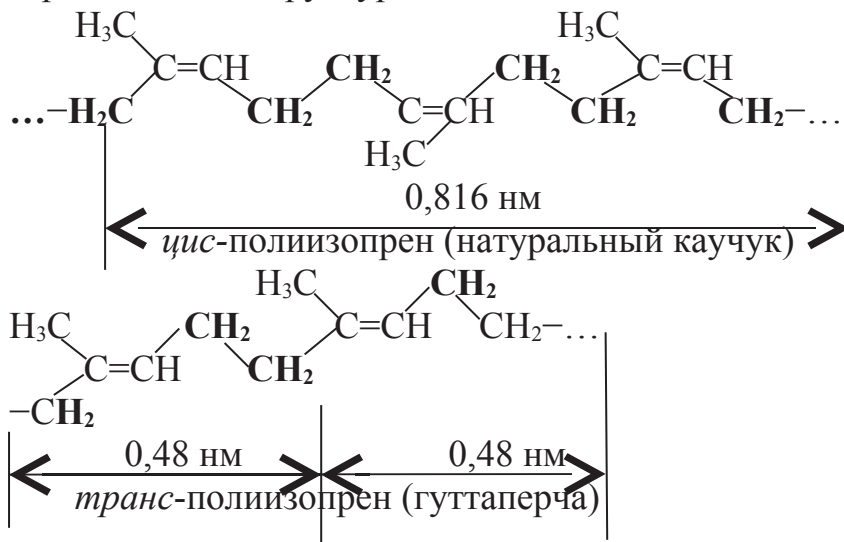
где m – молекулярная масса элементарного звена*.

Полимеры с высокой степенью полимеризации называют **высокополимерами** ($M > 5000$), с небольшой – **олигомерами** (степень полимеризации от единиц до нескольких сотен). Свойства олигомеров промежуточны между

* Понятие «молекулярная масса элементарного звена» носит условный характер, так как речь идет не о молекуле, а об отдельном звене макромолекулы.

свойствами обычных низкомолекулярных веществ и «настоящих» ВМС, что и является критерием их выделения.

Периоды идентичности полимеров – многократно повторяющиеся участки, имеющие одинаковую пространственную структуру. Элементарные звенья могут иметь одинаковый химический состав, но различаться по пространственной структуре.

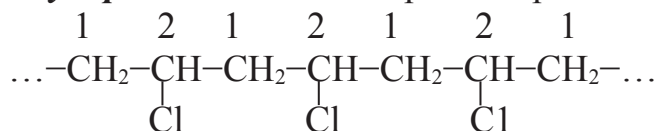


Период идентичности каучука 0,816 нм, а гуттаперчи 0,48 нм. При переходе от каучука к гуттаперче период идентичности уменьшается вдвое, что является следствием изменения валентных углов и межатомных расстояний. Понятие идентичности связано с кристаллическим состоянием полимера. Только при строгой ориентации, которая возможна при кристаллическом состоянии, отдельные участки цепи макромолекулы принимают фиксированное положение в пространстве.

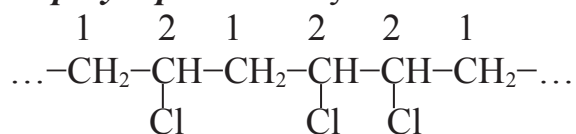
Совершенно симметричным строением мономерных группировок обладают немногие полимеры, например полиэтилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ и полибутадиен $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$.

В зависимости от порядка размещения элементарных звеньев в цепи различают:

Регулярные – дальний порядок в расположении звеньев



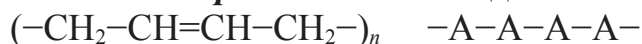
Нерегулярные – отсутствие монотонного чередования звеньев



2. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

Многообразие полимерных соединений привело к созданию различных классификаций, в основу которых положены характерные свойства этих веществ. Обычно ВМС классифицируют по происхождению, составу, строению, структуре, отношению к нагреванию, методу синтеза, однородности звеньев (табл. 1). По химическому составу структурных звеньев различают несколько видов полимеров.

Гомополимеры – все звенья одинаковые



Сополимеры – макромолекула содержит разные по составу или строению звенья. Они подразделяются на:

чередующиеся, или *тактические* (линейные полимеры с регулярным расположением звеньев)

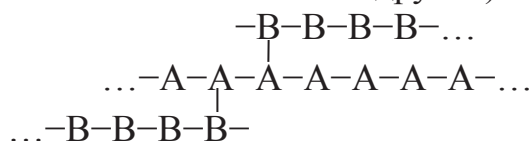


атактические (линейные полимеры с нерегулярным расположением звеньев) $\dots-\text{A}-\text{B}-\text{B}-\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{A}-\dots$

блок-сополимеры (в линейной цепи содержатся блоки, состоящие из довольно большого числа одинаковых звеньев).



привитые (имеют разветвленное строение, основная цепь составлена из одних мономеров, а боковые ответвления – из других)



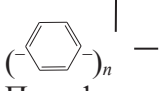
В блок-сополимере сочетаются свойства гомополимеров, из которых они получены, что делает их ценными материалами. Основные типы классификации ВМС представлены в табл. 1.

Таблица 1

КЛАССИФИКАЦИЯ ВМС

Вид полимеров	Признаки, относящиеся к данному виду	Примеры
I. По происхождению		
Природные	Используются непосредственно в природном виде	Целлюлоза, канифоль, белки, нуклеиновые кислоты, природный каучук и другие
Искусственные	Получают путем химической переработки природных полимеров	Ацетаты и нитраты целлюлозы, вулканизированный каучук
Синтетические	Получают синтезом из низкомолекулярных природных или синтетических веществ – мономеров	Полиэтилен, поливинилхлорид, каучуки – изопреновый, бутадиеновый и другие.

II. По химическому составу макромолекулы		

Органические	Кроме атомов С и Н могут быть атомы S, N, O, галогенов	Полиэтилен, поливинилхлорид, полиамиды
Элементорганические	Наряду с атомами С и Н, кроме атомов S, N, O, содержат гетероатомы, как в главной, так и в боковых цепях	Кварц, полидиметилсилоксан, поливинилалкилсилан $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ SiR_3
С сопряженной системой связей	$\begin{array}{c} \dots-\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}-\dots \\ \text{R} \qquad \text{R} \end{array}$	 Полифенилен $(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-)_n$ полиины
III. По химическому составу главной цепи		

Гомоцепные	Состоят из одинаковых атомов	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-)_n$ Полипропилен $(-\text{CH}_2-\underset{\text{O}-\text{COCH}_3}{\text{CH}}-)_n$ Поливинилацетат $(-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}}-)_n$ Поливинилиденхлорид
Гетероцепные	Главная цепь состоит из атомов нескольких элементов	$(-\text{CH}_2-\text{O}-)$ полиформальдегид, полиэфиры, полиуретаны
IV. По геометрической форме молекул		
Линейные	$\dots-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dots$	Полиэтилен, поливинилхлорид, амилоза, натуральный каучук
Разветвленные	$\dots-\text{CH}_2-\underset{\text{R}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{R}_3}{\text{CH}}-\dots$	Амилопектин крахмала, некоторые синтетические полимеры и привитые сополимеры
Сшитые (сетчатые)		Фенол- и мочевиноформальдегидные смолы, резина, макромолекулы каучука, сшитые атомами серы
Пространственные		Шерсть, графит и др.
V. По отношению к нагреванию		
Термопластичные	При нагревании меняют свойства обратимо	Линейные и разветвленные полимеры: полиакрилаты, полистирол, целлюлоза, полиэтилен
Термореактивные	При нагревании меняют свойства необратимо, переходят в термостабильное состояние	Полимеры с пространственным строением: фенолформальдегидные смолы, полиуретаны, бутилкаучук
VI. По методу синтеза		
Полимеризационные: – радикальная – ионная – ступенчатая	Получают реакцией полимеризации	Полиэтилены и другие производные этилена и ацетилен

– ионно-координационная – сополимеризационная		
Поликонденсационные	Получают реакцией поликонденсации	Полиэфиры, фенолформальдегидные полимеры, фенолфурфурольные полимеры
VII. По химическому составу структурных звеньев		
Гомополимеры	Одинаковые структурные звенья	Полиэтилен, натуральный каучук и другие
Сополимеры	Разные структурные звенья	Фенолформальдегидные смолы
VIII. По полярности		
Неполярные	Не содержат полярных групп или содержат симметрично расположенные полярные группировки	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ полиэтилен $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ (-\text{C}-\text{C}-)_n \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$ тетрафторэтилен
Полярные	Содержат взаимнонекомпенсированные полярные связи	$(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CN}$ полиакрилонитрил $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{Cl}$ поливинилхлорид

Кроме этого, в соответствии с принятой в органической химии классификацией веществ ВМС подразделяют на ароматические и алифатические, предельные и непредельные, кислород- и азотсодержащие, простые и сложные эфиры, амиды и т. д. (приложение 1, табл. 2).

3. ОСНОВНЫЕ ОТЛИЧИЯ ВМС ОТ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Особые свойства высокомолекулярных соединений являются, прежде всего, следствием большой величины их макромолекул, которая обуславливает все остальные отличия этих веществ от низкомолекулярных соединений (НМС).

С точки зрения химической классификации нет принципиального различия между ВМС и НМС. Существуют высокомолекулярные углеводороды

(каучук), галогенпроизводные (поливинилхлорид), углеводы (целлюлоза, крахмал), спирты, кислоты, сложные эфиры и т. д., которые дают те же характерные реакции, что и соответствующие низкомолекулярные представители этих классов. Наиболее резко отличаются ВМС и НМС своими физическими свойствами, что дало основание выделить химию ВМС в самостоятельную область науки. Такая необходимость возникла еще и потому, что методы исследования ВМС во многом не похожи на те, которые применяются при изучении низкомолекулярных. Такие хорошо известные способы выделения и очистки химических соединений, как перегонка и перекристаллизация, неприменимы к ВМС, которые разлагаются при перегонке даже в самом глубоком вакууме и способны давать четко ограниченные кристаллы только в особых, трудно осуществляемых условиях. Вместе с тем без предварительного отделения ВМС от всегда сопутствующих им примесей невозможно приступить к изучению состава и строения макромолекулы. Само понятие «химически чистое» в применении к высоко- и низкомолекулярным веществам довольно различно.

Следует отметить, что даже разбавленные растворы ВМС обладают очень большой вязкостью, значительно превосходящей вязкость концентрированных растворов НМС. ВМС растворяются гораздо медленнее, чем низкомолекулярные, кроме того, их растворению предшествует набухание. Некоторые ВМС не растворяются ни в каких растворителях. Обычно при удалении растворителя из растворов ВМС образуются не кристаллы, как это происходит с НМС, а пленки. Выдавливая вязкий раствор через мельчайшие отверстия (фильеры), можно получить волокна. Подобные пленки и волокна могут быть приготовлены также из расплавленных ВМС. Все природные волокнистые вещества (целлюлоза, шерсть, шелк, лен и т. д.) – ВМС. Некоторые из них (целлюлоза) могут быть переработаны в пленки и снова в волокно, если их предварительно перевести в жидкое состояние.

Пленки, волокна и другие изделия из ВМС отличаются особыми механическими свойствами, которые зависят от величины, гибкости, формы, строения и характера взаимного расположения макромолекул, а также от температуры. При приложении нагрузки полная деформация образцов происходит не сразу, как у обычных материалов, а в течение некоторого времени, это время тем меньше, чем выше температура. У некоторых ВМС (каучук и другие эластомеры) наблюдаются большие обратимые деформации, во много раз превосходящие упругую деформацию низкомолекулярных материалов.

Несмотря на то что у ВМС встречаются такие же классы химических соединений и функциональные группы, как у низкомолекулярных веществ, в характере течения реакций этих двух типов соединений имеются существенные отличия.

Прежде всего, ВМС нередко реагируют значительно медленнее или значительно быстрее низкомолекулярных веществ аналогичного строения; часто процессы присоединения, замещения и отщепления протекают не до конца.

Иногда наряду с основной реакцией идут побочные, изменяющие характер функциональных групп и препятствующие тем самым основному процессу. Наконец, важной особенностью ВМС является их способность резко изменять свои свойства при действии очень небольших количеств реагентов.

4. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ

Исторически задача установления строения ВМС была тесно связана с выяснением природы разбавленных растворов этих веществ. В результате работ Г. Штаудингера, В. А. Каргина, С. М. Липатова и других было доказано, что эти системы, вопреки господствующей ранее точке зрения о коллоидной природе их, являются *истинными растворами*. Следовательно, макромолекулы находятся в разбавленных растворах в виде кинетически самостоятельных частиц, и определение их величины дает не размеры мицеллы, а размеры самой макромолекулы, молекулярную массу. Измерение молекулярной массы при помощи ряда независимых способов показало, что все ВМС действительно состоят из очень больших молекул – макромолекул, содержащих десятки и даже сотни тысяч атомов.

Хотя свойства, типичные для ВМС, наблюдаются и у соединений со значительно меньшими молекулярными массами, в настоящее время принято относить к ВМС все вещества, молекулярная масса которых превышает 5000, а к низкомолекулярным – вещества, обладающие молекулярной массой меньше 500. Хотя соединения с промежуточными значениями молекулярной массы, так называемые олигомеры, как правило, и обладают свойствами низкомолекулярных, они в то же время отличаются от низкомолекулярных.

Для установления химического состава ВМС используются обычные приемы элементного анализа. Одним из методов, наиболее часто применяемых при исследовании ВМС, является деструкция, или расщепление макромолекул на низкомолекулярные вещества, строение которых доказывается обычными способами, – сложная проблема установления структуры высокомолекулярных вещества разбивается на ряд более простых задач, каждая из которых решается отдельно. Зная строение и свойства полученных «осколков» макромолекулы, можно сделать выводы о строении исходного вещества.

В зависимости от природы ВМС и его стойкости к различным воздействиям применяются гидролитический, термический, окислительный и другие методы деструкции.

Метод деструкции, сводящий исследование ВМС преимущественно к изучению продуктов их распада и дающий зачастую очень ценные сведения, все же отражает только одну сторону поведения макромолекулы и не может привести к однозначным выводам о ее строении даже в тех случаях, когда достаточно хорошо известен механизм расщепления. Не говоря уже о том,

что сущность этого механизма далеко не всегда ясна, нередко при деструкции ВМС протекают побочные реакции, неправильная оценка которых может привести к ошибочным выводам.

В случае каучука и целлюлозы задача значительно упрощается тем, что в результате деструкции получалось небольшое число сравнительно легко разделяемых соединений. Относительно просто было установлено положение связей, соединяющих элементарные звенья. При изучении структуры таких сложных ВМС, как белки, продукты деструкции которых содержат более двух десятков различных аминокислот, к тому же трудно разделяемых, ценность обычных методов деструкции значительно меньше. Поэтому наряду с исследованием продуктов деструкции необходимо изучать свойства и поведение самих макромолекул. При этом используются преимущественно не химические, а физические и физико-химические методы. Проблема настолько сложна, что достаточно надежные сведения о структуре ВМС могут быть получены только в результате совместного применения всех этих методов.

Наиболее широкое распространение получили методы молекулярной спектроскопии (инфракрасная спектроскопия и метод спектров комбинационного рассеяния), электронного парамагнитного резонанса и ядерно-магнитного резонанса, которые играют в настоящее время главную роль при изучении строения полимеров; большое значение имеют также электронография, рентгенография и электронная микроскопия.

Перечисленные методы дают сведения не только о строении макромолекулы (взаимное расположение и конформация цепей, упорядоченность их укладки, кристалличность), но и о характере теплового движения частиц (подвижность макромолекул и их фрагментов, процессы диффузии), о механизме синтеза полимеров и их химических превращениях, о процессах, протекающих вблизи фазовых границ, о природе взаимодействия макромолекул с растворителями и т. д.

Убедительные доказательства были получены при сопоставлении физических свойств высокомолекулярных членов гомологического ряда и более низкомолекулярных представителей того же ряда, обладающих заведомо цепным строением. При этом по мере снижения молекулярных масс первых и увеличения длины молекулы вторых наблюдается сближение их свойств без резких переходов; при существенных изменениях в форме молекулы плавность перехода должна быть непременно нарушена. Другими словами, высоко-, средне- и низкомолекулярные представители составляют единый гомологический ряд, члены которого имеют одинаковое цепное строение.

Цепное строение макромолекулы вытекает непосредственно из самих методов получения их при помощи реакций полимеризации и поликонденсации. Только цепным строением может быть объяснена такая важнейшая физико-химическая особенность высокомолекулярных веществ, как резкое раз-

личие их свойств в продольном (вдоль цепи) и поперечном направлении после ориентации (молекулы располагаются вдоль линии растяжки).

Следовательно, характерной особенностью ВМС является наличие длинных цепных молекул; утрата цепного строения влечет за собой исчезновение всего комплекса специфических для этих веществ свойств.

Выяснением строения основной цепи далеко не исчерпывается вопрос определения структуры макромолекулы. Необходимо еще установить природу и количество функциональных групп, их взаимное расположение в пространстве, наличие «аномальных» звеньев и некоторых других деталей строения, оказывающих существенное влияние на свойства высокомолекулярных веществ.

Функциональные группы определяют классическими методами органической химии. Важным вопросом является установление взаимного расположения функциональных групп, от которых зависят гибкость макромолекул и способность их к кристаллизации. В некоторых случаях такие сведения могут быть получены при исследовании продуктов деструкции, однако чаще всего эта задача решается изучением отношения самой макромолекулы к специальным реактивам или при помощи спектральных методов.

Спектроскопические методы широко применяются также при выяснении других вопросов строения высокомолекулярных соединений; для этого обычно пользуются спектральными поглощениями:

- спектры комбинационного рассеяния,
- ультрафиолетовые,
- инфракрасные спектры.

Эти методы позволяют различать 1,2- и 1,4-присоединения, выяснять структуру сополимеров, а также устанавливать на основании характеристических частот наличие тех или иных химических групп и связей, что очень важно в том случае, когда химические методы не позволяют получить однозначный ответ или недостаточно чувствительны. Сравнивая спектры ВМС и их низкомолекулярных аналогов известного строения, можно судить о характере распределения элементарных звеньев в макромолекуле, о регулярности ее строения, а также идентифицировать ВМС.

Особый интерес представляет метод ЯМР для установления взаимного расположения заместителей. Метод ЯМР¹³C, который применяется для исследования соединений по естественному содержанию тяжелого изотопа ¹³C, оказывает существенную помощь при установлении строения разветвленных ВМС.

При помощи рентгеновских диаграмм можно найти периоды идентичности, то есть расстояние между двумя одинаково расположенными в пространстве группами и атомами, что позволяет делать выводы о регулярности строения макромолекулы и наличии изомеров. Например, период идентичности на рентгенограмме натурального каучука (растянутого) составляет в направлении растяжения 0,816 нм; гуттаперчи – изомера каучука – соответ-

ствующий период равен всего 0,48 нм. Эти данные дали основание приписать натуральному каучуку *цис*-строение, а гуттаперче – *транс*-строение (по расположению группы CH_2).

5. ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Свойства полимера зависят не только от химического состава полимера и формы макромолекулы, но и от их взаимного расположения. Макромолекулы разных полимеров имеют различный химический состав, длину, форму и степень гибкости. На гибкость цепей макромолекул значительное влияние оказывают силы межмолекулярного взаимодействия. Эти силы ограничивают в известной степени свободу перемещения отдельных звеньев цепи.

Характер вращения цепи определяется кинетической энергией макромолекулы, и для изменения как характера вращения, так и формы цепи требуется сообщить ей определенное количество энергии (например, тепловой), которое называется энергетическим барьером макромолекулы. В зависимости от пространственного расположения макромолекулы друг относительно друга изменяются степень их гибкости и эластичность полимера, что, в свою очередь, определяет характер деформации материала при механическом воздействии.

По степени упорядоченности расположения макромолекул различают два типа фазовых состояний полимеров: аморфное и кристаллическое. *Аморфная* фаза характеризуется хаотическим расположением макромолекулы в ВМС с некоторой упорядоченностью структуры, соблюдаемой на относительно небольших расстояниях, соизмеримых с размером макромолекулы. *Кристаллическая* фаза характеризуется упорядоченным расположением макромолекул в полимере, при этом упорядоченность соблюдается на расстояниях, превышающих размеры макромолекулы в сотни и тысячи раз (рис. 1).

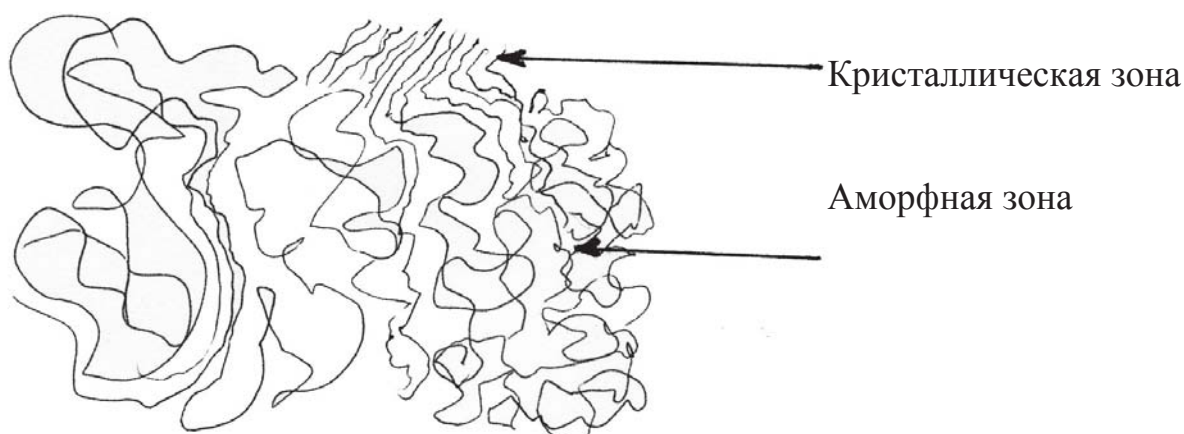


Рис. 1. Схематическое изображение глобулы полимера

Аморфные и кристаллические полимеры существенно различаются по своим свойствам.

Аморфные полимеры с линейной или разветвленной структурой макромолекулы могут находиться в трех физических состояниях:

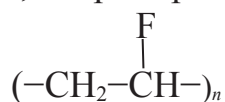
1. *Стеклообразное*. Такое состояние характеризуется наиболее прочными силами связи между молекулами и, как следствие, наименьшей гибкостью макромолекулы. Чем ниже температура полимера, находящегося в стеклообразном состоянии, тем меньшее число звеньев обладает подвижностью, и при определенной температуре, называемой температурой хрупкости, стеклообразные полимеры разрушаются без деформации (или малой деформации), подобно низкомолекулярным стеклам.

2. *Высокоэластическое* состояние характеризуется менее прочными силами связи между макромолекулами, большей их гибкостью и, как следствие, способностью длинных цепных молекул непрерывно изменять свою форму. В высокоэластическом состоянии малые напряжения вызывают быструю смену форм молекулы и их ориентацию в направлении действия силы. После снятия нагрузки макромолекулы под влиянием тепловых движений принимают наиболее энергетически выгодные формы, вследствие чего первоначальные размеры полимера восстанавливаются (обратимая деформация). При этом изменяется положение только отдельных звеньев и участков цепей, а сами макромолекулы не совершают поступательного движения друг относительно друга. Полимеры, аморфная фаза которых находится в высокоэластическом состоянии в широком интервале температур, называются *эластомерами* или *каучуками* (например, температурный интервал высокоэластического состояния натурального каучука от -73 до $+180$ °С, кремнийорганического от -100 до $+250$ °С).

3. *Вязкотекучее* состояние характеризуется исчезновением сил связи между макромолекулами, вследствие чего они не имеют возможности перемещаться друг относительно друга. Это может произойти при нагревании полимера до определенной температуры, после чего высокоэластическое (или стеклообразное) состояние сменяется вязкотекучим. Высокоэластическое состояние – характерный признак ВМС.

Кристаллические полимеры отличаются тем, что они наряду с кристаллической содержат и аморфную фазу. Благодаря очень большой длине молекул и вероятности ослабления сил межмолекулярного взаимодействия на отдельных участках цепей в полимере, как правило, не может образовываться сплошная кристаллическая фаза. Наряду с упорядоченно расположенными участками цепей возникают участки с хаотично расположенными звеньями, что приводит к образованию аморфной фазы в кристаллическом полимере. Основным условием, определяющим возможность кристаллизации полимеров, является линейное и регулярное строение макромолекул, а также достаточно высокая подвижность звеньев при температуре кристаллизации. Если

замещающие атомы малы, то полимеры могут кристаллизоваться даже при их беспорядочном расположении, например атомы фтора в поливинилфториде



При наличии боковых, замещающих атомов водорода групп ($\text{C}_6\text{H}_5\sim$, $\text{CH}_3\sim$ и др.), кристаллизация возможна только в том случае, если макромолекулы имеют свернутую форму, их ориентация друг относительно друга затруднена и процессы кристаллизации, требующие плотной упаковки молекул, не протекают – полимер находится в аморфном состоянии.

Для образования кристаллической фазы необходимо, чтобы макромолекулы имели относительно распрямленную форму и обладали достаточной гибкостью, в этом случае происходит ориентация макромолекул и достигается их плотная упаковка. Полимеры, у которых макромолекулы лишены гибкости, не образуют кристаллической фазы.

Процессы кристаллизации развиваются только в полимерах, находящихся в высокоэластическом и вязкотекучем состояниях. Существуют следующие разновидности полимерных кристаллических структур:

- пластинчатые,
- фибриллярные,
- сферолитные.

Пластинчатые кристаллические структуры представляют собой многослойную систему из плоских тонких пластин, макромолекулы в которых многократно сложены. *Фибриллы*, состоящие из выпрямленных цепей макромолекул, имеют форму ленты или нити. *Сферолиты* – более сложные кристаллические структуры, построенные из фибриллярных или пластинчатых структур, растущих радиально с одинаковой скоростью из одного центра. В результате такого роста кристалл принимает форму шара размером от десятых долей микрона до нескольких миллиметров (иногда до нескольких сантиметров).

К числу кристаллических полимеров относятся полиэтилен (низкого давления), политетрафторэтилен, стереорегулярные полипропилен и полистирол, ряд сложных полиэфиров.

Кристаллические полимеры по сравнению с аморфными обладают большей прочностью. Кристаллизация придает полимеру жесткость, но благодаря наличию аморфной фазы, находящейся в высокоэластическом состоянии, кристаллические полимеры эластичны.

При нагревании до определенной температуры кристаллические полимеры переходят непосредственно в вязкотекучее состояние аморфных полимеров.

Рассмотренные закономерности фазовых состояний полимеров относятся к полимерам с линейной или разветвленной структурой макромолекул.

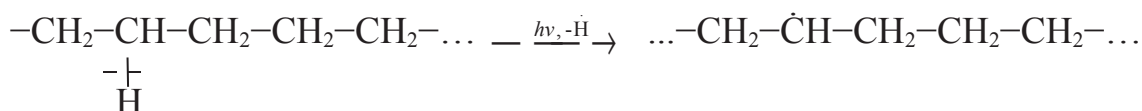
В ВМС с пространственной структурой фазовые состояния определяются частотой сшивок (числом валентных связей между макромолекулами).

Полимеры с частым расположением связей (трехмерные) жестки и при всех условиях образуют аморфную фазу, которая находится в стеклообразном состоянии. ВМС с редкими сшивками (сетчатые) образуют аморфную фазу, находящуюся в основном в высокоэластичном состоянии.

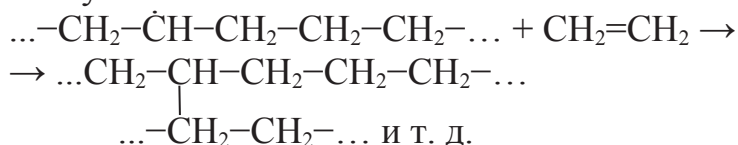
6. ИЗОМЕРИЯ ПОЛИМЕРОВ

6.1. Структурная изомерия

Наиболее распространенная форма структурной изомерии в гомополимерах – **разветвление цепи**. Она может происходить различными путями, наиболее вероятным из которых является реакция передачи цепи, включающая образование концентрирующего центра в главной цепи ранее образовавшейся макромолекулы. В случае радикальной полимеризации этот тип реакции может быть представлен в следующем виде:



Радикал, образовавшийся таким образом, способен к дальнейшему росту цепи с получением ответвления.



Такие разветвленные макроцепи не позволяют иметь кристаллическую упаковку и образовавшиеся ВМС обладают аморфной структурой с низкими механическими свойствами.

Реакции передачи цепи этого типа бывают межмолекулярными, приводящими к длинным боковым цепям, или внутримолекулярными, дающими короткие ответвления. В зависимости от легкости протекания процессов ветвления боковые цепи разветвленного полимера сами могут иметь разветвления, образуя дендритную структуру (греч. *dendron* – дерево). Соответствующий подбор мономеров при сополимеризации и условий синтеза обеспечивает получение линейных сополимеров, в которых структурные звенья чередуются –АВАВАВАВ– или содержатся в форме регулярных блоков с линейным расположением –АААААВВВВВ–, а также получение привитых сополимеров

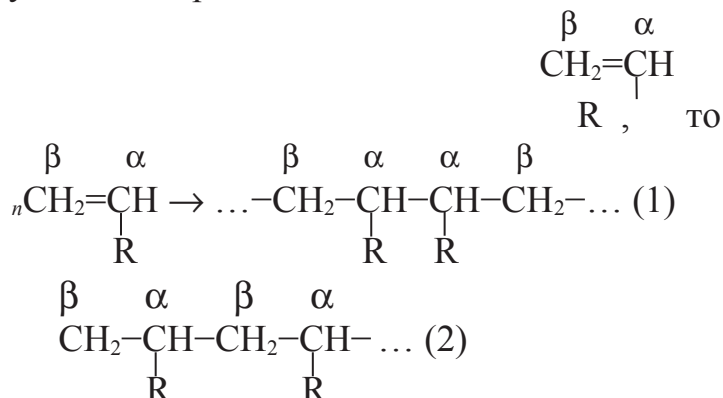


Изомерия последовательности присоединения звеньев

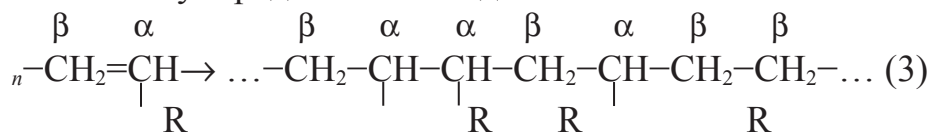
В принципе асимметричная природа большинства способных полимеризоваться винильных полимеров определяет возможность реализации трех различных вариантов соединения структурных звеньев: «голова к хвосту», «голова к голове», «хвост к хвосту»

1-й тип – α, α («голова к голове»). 2-й тип – α, β («голова к хвосту»). 3-й тип – неупорядоченное соединение.

Если принять, что углеродный атом, соединенный с радикалом (R), в молекуле мономера – «голова»



а также неупорядоченное соединение:

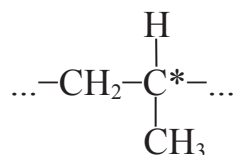


В большинстве случаев наблюдается регулярный тип присоединения – «голова» к «хвосту».

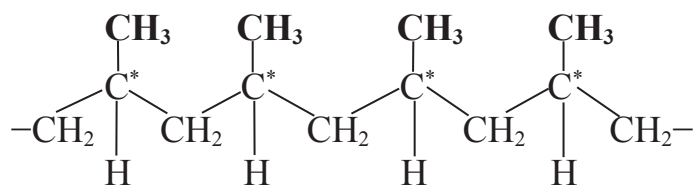
6.2. Стереоизомерия ВМС

6.2.1. Энантиоморфная (конформационная) изомерия

Существует несколько способов расположения элементарных звеньев цепи в пространстве (стереорегулярность) для полимеров, содержащих в главной цепи по крайней мере один асимметрический атом углерода (на примере полипропилена)



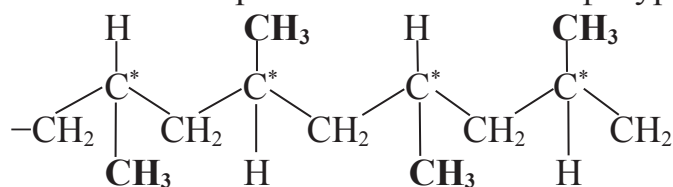
А. Изотактические – повторяющиеся однотипные асимметрические атомы имеют одинаковые конфигурации: все *D*- или все *L*-



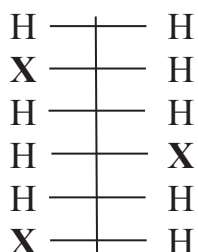
Схематично:



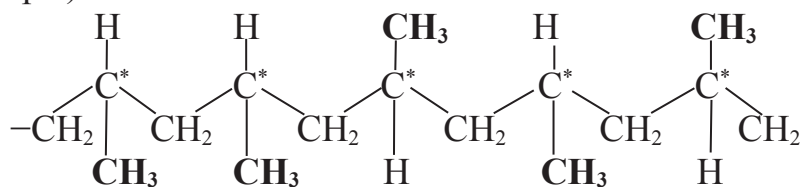
Б. **Синдиотактические** – чередующиеся однотипные асимметрические атомы имеют противоположные конфигурации: *D*- и *L*- или *L*- и *D*-



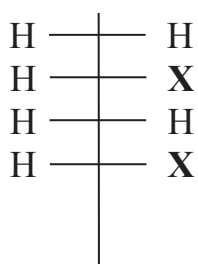
Схематично:

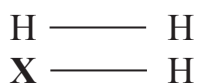


В. **Атактические** – конфигурации асимметрических атомов в соседних звеньях главной цепи располагаются хаотически (нестереорегулярные полимеры)



Схематично:

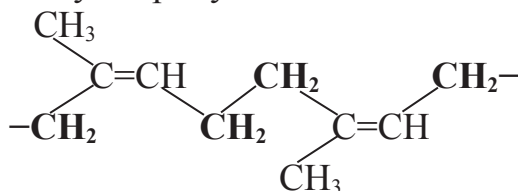




6.2.2. Геометрическая изомерия

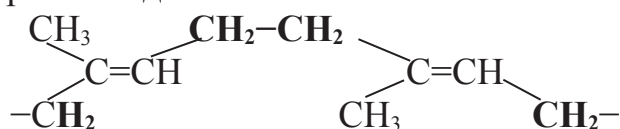
Этот вид изомерии характерен только для полимеризации ряда диеновых углеводородов с типом присоединения 1,4.

А) *цис-строение* – все заместители в каждом отдельном структурном звене расположены по одну сторону от двойной связи:



цис-1,4-полиизопрен

Б) *транс-строение* – все заместители в каждом отдельном звене расположены по разные стороны от двойной связи:

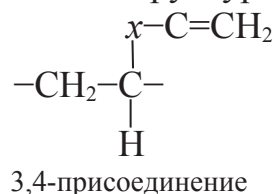
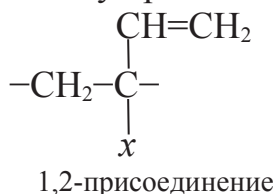


транс-1,4-полиизопрен

В общем виде для монозамещенных диенов общей формулой



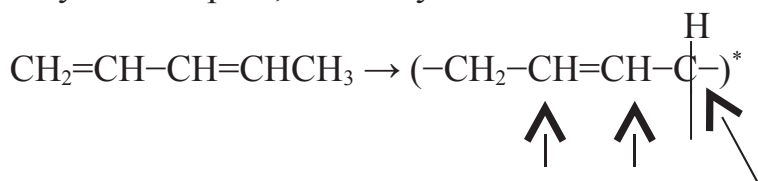
простая полимеризация винильного типа может также привести к образованию еще двух различных пространственных структур:

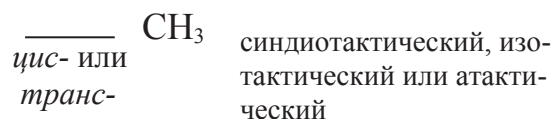


Таким образом, для таких монозамещенных диенов будут характерны четыре вида пространственных изомеров: 1,2-, 3,4-, *цис*-1,4- и *транс*-1,4.

В случае бутадиена (при $x = \text{H}$) эти звенья идентичны. Очевидно, что 1,2- и 3,4-присоединения формально эквивалентны полимеризации винильного мономера. Вторая двойная связь выступает при этом в качестве заместителя, а полимеры, полученные таким образом, проявляют те же особенности изомерии, как и простые виниловые полимеры.

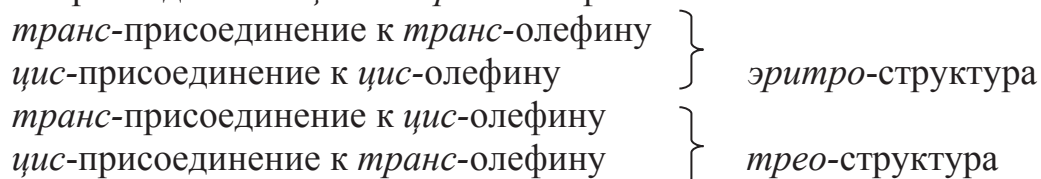
Если диен замещен в положении 1 или 4, то образующиеся полимерные продукты 1,4-присоединения могут проявлять кроме *цис*- и *транс*-изомерии оптическую изомерию, связанную с появлением асимметрического углерода.





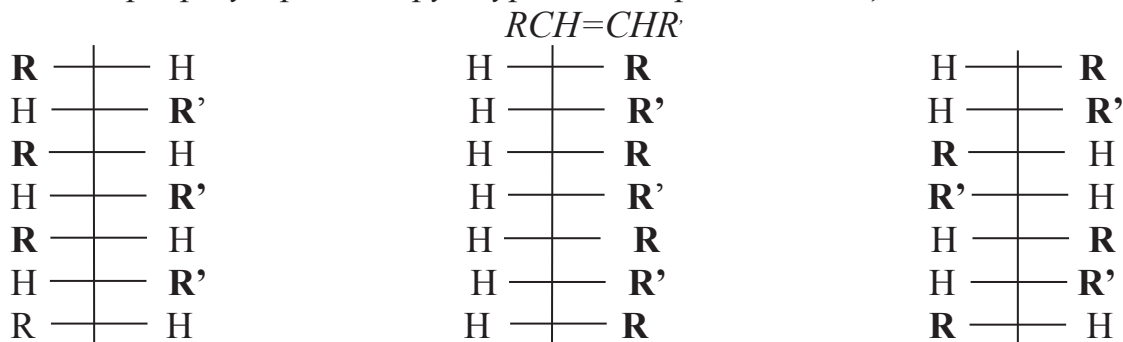
Полимеры, проявляющие высокую степень стереорегулярности, называются *тактическими*.

Для стереорегулярных полимеров, полученных из двух замещенных мономеров типа RCH=CHR , предложено название *диизотактические*. Причем для описания конфигураций последовательности удобно принять номенклатуру, используемую в органической химии для описания стереоспецифического присоединения *цис-* и *транс-*олефиновым звеньям:



По определению соседние асимметрические центры в *эритро*-структуре обладают одинаковой конфигурацией, тогда как в *трео*-структуре конфигурации альтернативны. Таким образом, полимер, полученный из олефина RCH=CHR' может быть обозначен как *эритро*-диизотактический или *трео*-диизотактический. Возможно также существование полимера на основе 1,2-дизамещенного этилена, где асимметрические центры цепи состоят из равного количества *эритро*- и *трео*-структур.

Стереорегулярные структуры полимеров дизамещенного этилена



Если бы макромолекулы были действительно построены таким образом, то это соответствовало бы *цис*-структуре в расположении заместителей, а следовательно, и структура эта обладала бы максимальной потенциальной энергией, поэтому в действительности отдельные группы атомов поворачиваются относительно друг друга на определенный угол. Повороты атомов относительно друг друга приводят к тому, что молекулы стереорегулярных полимеров в пространстве располагаются в виде более или менее сложных спиралей, с разной симметрией, в зависимости от строения (рис. 2).

Стереорегулярная конфигурация энергетически значительно выгоднее, чем атактическая. Это приводит к тому, что даже при химической деструкции в присутствии катализаторов, когда получают низкомолекулярные обрывки макромолекул, последние все-таки сохраняют стереорегулярность.

Стереорегулярные полимеры более склонны к плотной упаковке макромолекул и максимальному сближению цепей и построены только по типу α, β . Также полимеры обладают способностью кристаллизоваться.

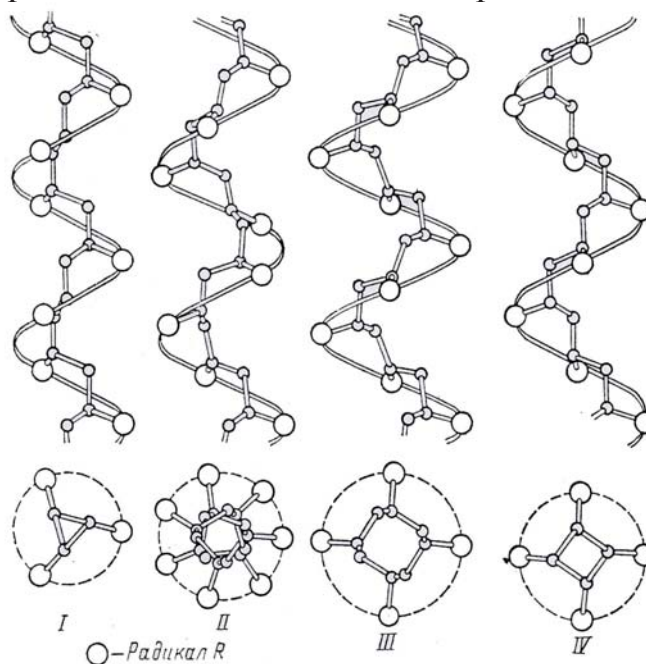


Рис. 2. Спиральные структуры стереорегулярных макромолекул с различной симметрией

Типы радикалов R: (I) $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$; (II) $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$; $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; (III) $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}_2\text{H}_5$; (IV) $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$, $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{F}$

Стереорегулярную структуру имеют, например, природные полимеры, в том числе и натуральный каучук. Получить изопреновый каучук, аналогичный по свойствам природному, – это значит получить искусственный каучук с регулярно построенными макромолекулами. В решении этой задачи приоритет принадлежит нашим ученым.

Стереорегулярность полимера определяет его механические, физические и другие свойства. Например, высококристаллический полипропилен обладает высокими механическими свойствами и прекрасной теплостойкостью. В то же время полипропилен с неупорядоченным строением (атактический) представляет собой мягкий материал, напоминающий каучук. Такой полипропилен не нашел до сих пор существенного практического применения, если не считать его использования в качестве дешевой добавки к дорожному асфальту.

7. СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ

Синтез того или иного полимера состоит из двух этапов: получения мономера и превращения его в полимер.

Мономеры – низкомолекулярные вещества, молекулы которых, взаимодействуя между собой, образуют макромолекулы. Для успешного протекания реакций молекула мономера должна содержать кратные связи, неустойчивый цикл или не менее двух реакционноспособных функциональных групп.

Наиболее важными видами сырья для производства мономеров являются нефть, попутный и природный газы, дающие наиболее чистые соединения (схема 1 и 2).

Несколько меньшее значение имеют продукты сухой перегонки каменного угля и некоторых других видов твердого топлива.

Схема 1

Схема переработки природного и попутного газов в полимеры

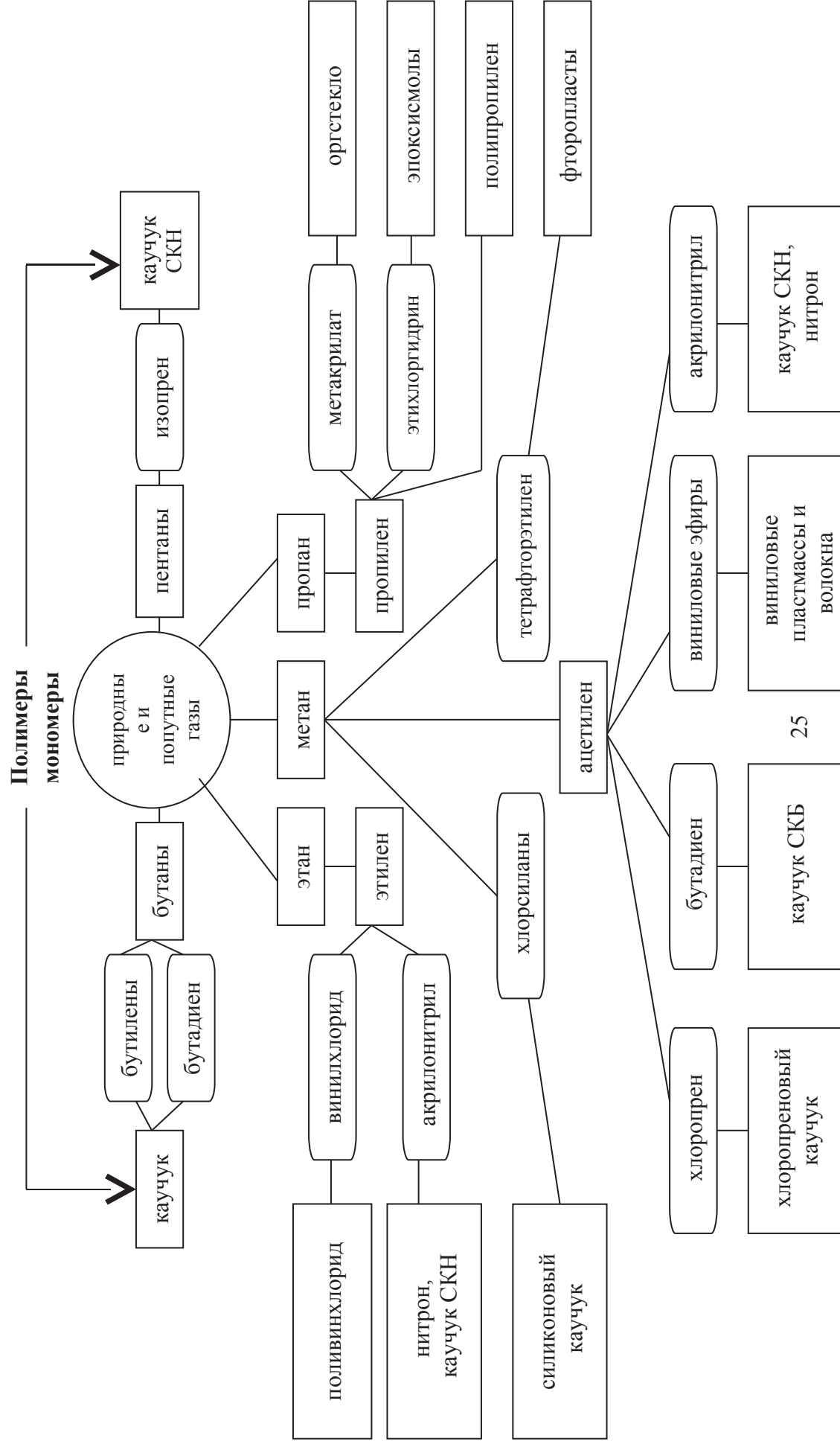
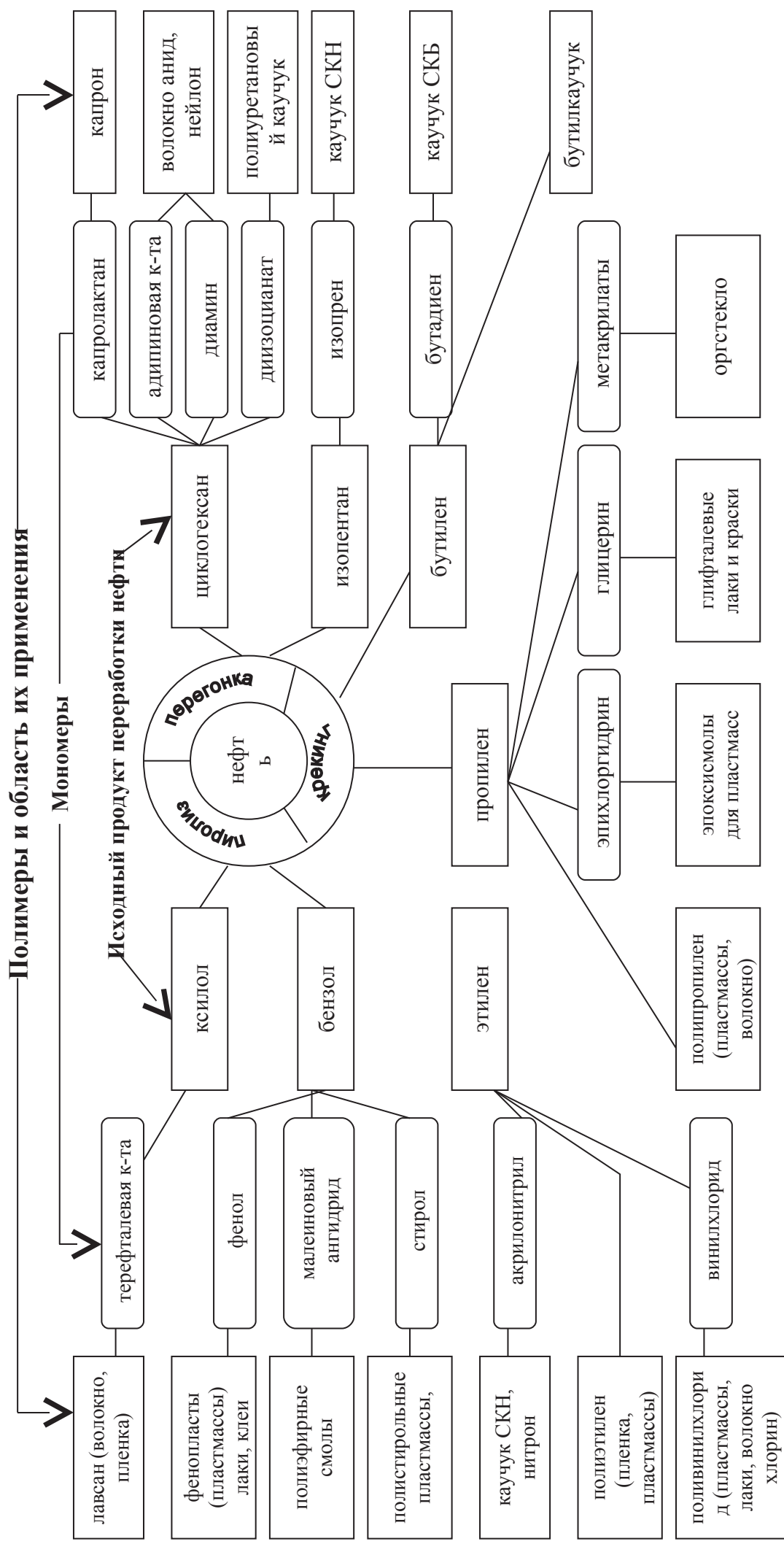


Схема 2

Схема переработки нефти в полимеры



8. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ИЗ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Для синтеза ВМС из мономеров применяются два метода – полимеризация и поликонденсация.

Полимеризация является, по существу, частным случаем реакции присоединения и заключается в соединении между собой большого числа мономерных молекул, содержащих кратные связи или циклы, без выделения существенных количеств побочных продуктов, вследствие этого полимер и мономер имеют один и тот же элементарный состав.

Поликонденсация, которую можно рассматривать как реакцию замещения, представляет собой процесс образования ВМС, сопровождающийся отщеплением низкомолекулярных побочных продуктов (вода, аммиак, HCl и др.). При этом молекула каждого мономера должна содержать не менее двух функциональных групп (–ОН, –COOH, –Cl, –NH₂ и т. д.), способных реагировать с функциональными группами таких же или других мономеров. В отличие от продуктов полимеризации ВМС, полученные поликонденсацией, имеют иной элементарный состав по сравнению с исходными мономерами, что объясняется выделением побочных продуктов во время реакции.

Приведенные определения полимеризации и поликонденсации отражают в основном различия в составе и строении мономеров и полимеров. Кроме того, за последние годы все большее значение приобретают так называемые реакции *полиприсоединения*, напоминающие поликонденсацию, но не сопровождающиеся выделением низкомолекулярных побочных продуктов, и процессы полимеризации, при которых образуются существенные количества побочных продуктов. Поэтому в настоящее время намечается тенденция к делению процессов образования полимеров не на основании структурных признаков или состава, а по механизму реакции.

Характерная особенность полимеризационных процессов состоит в том, что присоединение мономера M осуществляется с участием активных центров R^* , причем после каждого акта присоединения возникает новый активный центр:

$$R^* + M \xrightarrow{+M} R-M^* \xrightarrow{+(x-1)M} R-MM^* \xrightarrow{+M} R-(M)M^* \xrightarrow{+M} R-(M)_2M^* \dots$$

Реакция продолжается до тех пор, пока концевое звено не утратит своей активности, или до полного исчерпания мономера. В самом общем виде процесс может быть представлен схемой $M_x + M \rightarrow M_{x+1}$, откуда видно, что к растущей цепи присоединяются только молекулы мономера.

При поликонденсации рост цепи протекает за счет функциональных групп, присутствующих не только в мономерных молекулах, но и в продуктах их взаимодействия, то есть по схеме $M_x + M_y \rightarrow M_{x+y}$, где x и y могут быть единицей или любым другим целым числом. Иначе говоря, в процессе роста цепи участвуют наряду с молекулами мономера, как в процессе полимеризации, еще более крупные частицы, накапливающиеся в ходе реакции.

Характерные особенности механизмов полимеризации и поликонденсации могут быть сведены к следующим признакам:

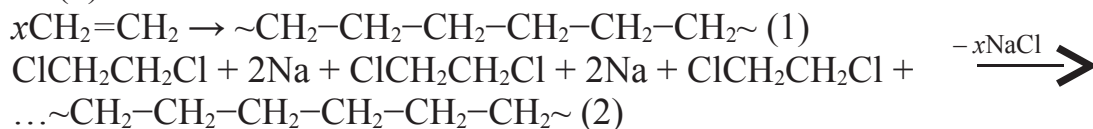
Полимеризация

1. Схема реакции: $M_x + M \rightarrow M_{x+1}$
2. ВМС образуется почти сразу после начала реакции и вплоть до завершения ее, в реакционной смеси находятся мономер и полимер большой молекулярной массы. Промежуточные продукты, как правило, не могут быть выделены.
3. До достижения сравнительно большой глубины реакции увеличение продолжительности ее практически не влияет на молекулярную массу полимера, растет в основном его качество.

Поликонденсация

1. Схема реакции: $M_x + M_y \rightarrow M_{x+y}$ и также $M_x + M \rightarrow M_{x+1}$
2. ВМС образуются, как правило, только при практически полном завершении реакции. Почти сразу исчезает мономер вследствие образования небольших полимерных молекул, которые затем реагируют между собой, превращаясь в более крупные частицы. Промежуточные продукты можно в принципе выделить.
3. Молекулярная масса непрерывно растет в ходе реакции, и лишь при практическом завершении ее образуется высокомолекулярный полимер.

Один и тот же полимер может быть синтезирован при помощи как полимеризации, так и поликонденсации; однако, как показывает практика, в одних случаях целесообразно применять полимеризацию, а в других поликонденсацию. Например, теоретически полиэтилен может быть получен при полимеризации этилена (1) или поликонденсации дихлорэтана с металлическим натрием (2):



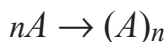
Однако практическое значение имеет первый метод. Так как реакции полимеризации и поликонденсации резко отличаются друг от друга, каждая из этих реакций рассматривается отдельно.

Таким образом, реакция полимеризации характерна для многих органических веществ, в молекулах которых имеются двойные и тройные связи. В современной химии термин полимеризация заменен термином *полиприсоединение*, так как реакция полимеризации имеет более широкий смысл. Активность мономера в реакции полиприсоединения в значительной степени зависит от электронных смещений в его молекуле. Чем меньше эффект сопряжения в мономере, то есть чем меньше его молекула поляризована, тем больше активность образующегося из него радикала. Поскольку эффект сопряжения больше сказывается на активности радикала, чем на реакционной способно-

сти мономера, скорость радикальной полимеризации зависит главным образом от активности радикала.

8.1. Полимеризация

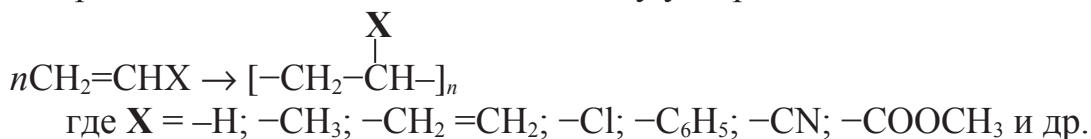
Схема реакции полимеризации в общем виде может быть выражена уравнением



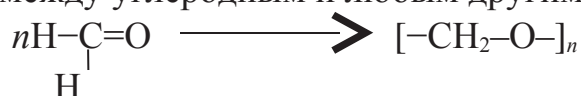
Различают несколько механизмов полимеризации:

- 1) радикальная;
- 2) ионная;
- 3) ионно-координационная (стереоспецифическая);
- 4) ступенчатая;
- 5) сополимеризация.

В реакцию полимеризации вступают в основном ненасыщенные мономеры, у которых двойная связь находится между углеродными атомами:



или между углеродным и любым другим атомом:

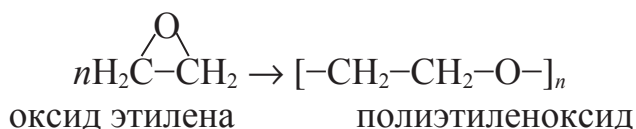


формальдегид

полиметиленоксид

В первом случае образуются карбоцепные полимеры, во втором – гетероцепные.

Возможна полимеризация и неустойчивых предельных соединений циклического строения с гетероатомом в цикле. В этом случае полимеризация происходит за счет размыкания цикла с образованием гетероцепных полимеров:



Как и любая химическая реакция, полимеризация начинается с разрыва одних химических связей и возникновения других. Такой разрыв, как известно, может происходить или по гетеролитическому, или по гомолитическому механизму. В первом случае образуются ионы, а во втором – свободные радикалы. Полимеризация, протекающая с образованием ионов, называется *ионной полимеризацией*, а идущая с участием свободных радикалов – *радикальной*. Таким образом, радикальная и ионная полимеризация различаются природой *активного центра (частицы)*, начинающего и ведущего макромолекулярную цепь.

Радикальная и ионная полимеризация протекают по *цепному* механизму. Отличительная особенность цепных реакций заключается в том, что энергия, выделяющаяся на отдельных стадиях, не рассеивается в реакционной среде, а расходуется на осуществление следующих стадий.

8.1.1. Радикальная полимеризация

Радикальная полимеризация – один из распространенных способов синтеза полимеров. Активным центром такой полимеризации является свободный радикал. Как и всякий цепной процесс, радикальная полимеризация протекает через три основные стадии.

Инициирование (образование активного центра).

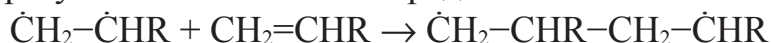
На этой стадии происходит образование свободного радикала ($R\cdot$), который легко взаимодействует с различными непредельными соединениями (мономерами):



В зависимости от условий образования свободных радикалов, начинающих реакционную цепь, различают несколько видов полимеризации: термическую, фотохимическую, радиационную и иницированную.

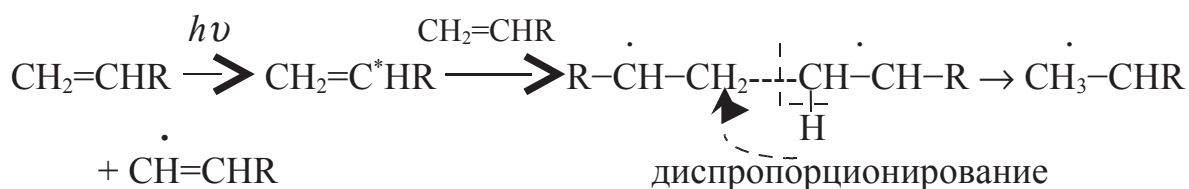
При *термической полимеризации* свободные радикалы образуются из мономеров под действием высоких температур (700–1000 °C). Происходящий при этом разрыв двойной связи в молекуле приводит к появлению бирадикала

$CH_2=CHR \rightarrow \dot{C}H_2-\dot{C}HR$ который, взаимодействуя с молекулой мономера, образует более сложный бирадикал



Он, в свою очередь, в последующем превращается в монорадикал. Следует, однако, отметить, что термическая полимеризация не имеет пока широкого применения, так как ее скорость сравнительно невелика.

Фотохимическая полимеризация иницируется при возбуждении молекул мономера излучением света ($\lambda < 400$ нм). Возбужденная таким образом молекула взаимодействует со второй молекулой мономера с образованием бирадикала, который затем диспропорционируется на два монорадикала:



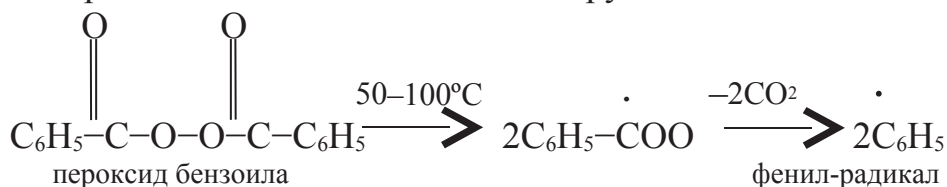
Так как образование активных центров при фотополимеризации протекает в результате прямого поглощения квантов энергии, процесс может проводиться при температурах, при которых полимеризация, иницируемая другими методами, не протекает. При фотохимическом иницировании полиме-

ризация продолжается иногда после прекращения светового облучения («темновой» период) за счет активных центров, возникших при облучении.

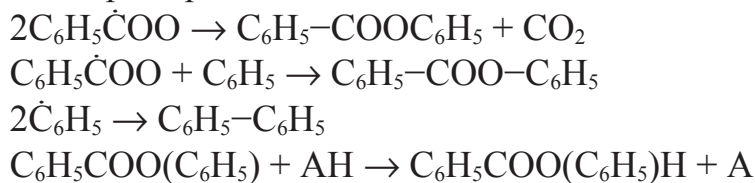
Радиационная полимеризация протекает при действии на мономеры α -, β -, γ - и R -излучения. Образующиеся при этом свободные радикалы инициируют затем реакцию полимеризации.

Наиболее распространенным и часто применяемым на практике методом полимеризации является *инициированная полимеризация*. Она активизируется соединениями, которые легко распадаются на свободные радикалы в условиях полимеризации (химическое инициирование). Они содержат в своих молекулах неустойчивые химические связи (O–O, N–N, S–S, O–N и др.), которые разрываются при гораздо меньшей энергии, чем это требуется для образования свободного радикала из молекулы мономера (при ее активации).

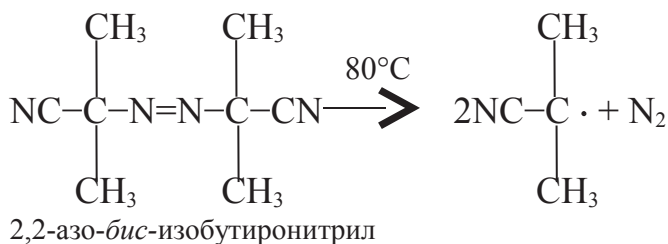
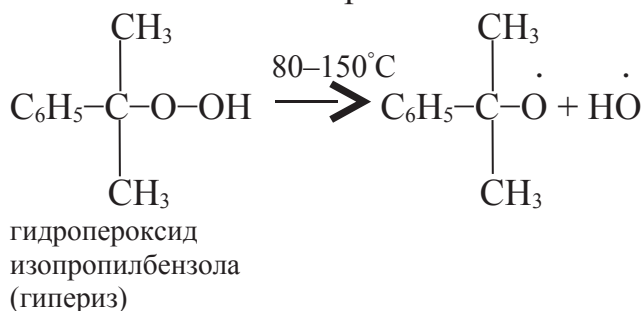
Такие соединения называют *инициаторами* полимеризации. Зачастую в качестве инициаторов могут быть органические пероксиды и гидропероксиды, некоторые азо- и диазосоединения и другие вещества:

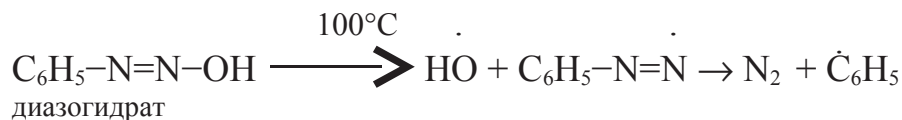


При распаде пероксида бензоила образуются бензоатные и фенильные радикалы. Оба радикала могут соединяться с молекулами мономера, инициируя полимеризацию. Но, наряду с этим, они могут участвовать и в побочных реакциях. Например:



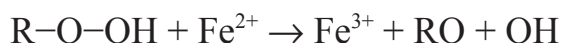
АН – присутствующие в реакционной смеси водородсодержащие вещества, в том числе и мономер.





Скорость распада инициатора на свободные радикалы можно увеличить не только повышением температуры, но и добавкой в реакционную среду специальных восстановителей – *промоторов* и *активаторов*.

Промоторы возбуждают химическую реакцию, действуя только в начале процесса, а активаторы поддерживают активность катализатора (инициатора) в течение всего процесса. Эти вещества способствуют образованию свободных радикалов из инициаторов при более низких температурах (окислительно-восстановительное инициирование). Роль таких добавок могут выполнять соли Fe^{2+} и других металлов, а также пирогаллол, третичные амины, аскорбиновая кислота и другие:



Количество вводимого инициатора обычно невелико (0,1–1 %). Общая скорость радикальной полимеризации возрастает пропорционально корню квадратному из величины концентрации инициатора:

$U = k [I]$, где $[I]$ – концентрация инициатора.

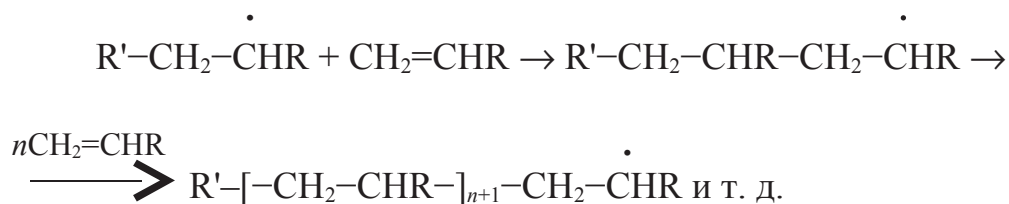
В тоже время средняя степень полимеризации P обратно пропорциональна корню квадратному из этой величины:

$$P = K \sqrt{\frac{1}{[I]}}.$$

Таким образом, при увеличении концентрации инициатора ускоряется процесс радикальной (инициированной) полимеризации с одновременным снижением средней степени полимеризации (а значит, и молекулярной массы полимера).

Рост цепи

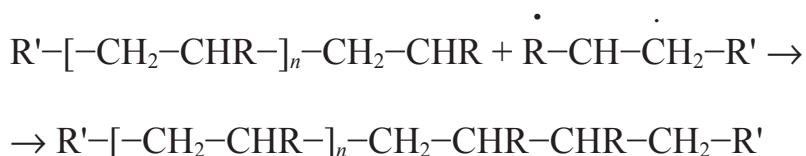
Процесс роста цепи заключается в многократном присоединении молекул мономера к усложняющемуся каждый раз промежуточному радикалу с сохранением свободного электрона в концевом звене растущей макромолекулы. Другими словами, растущая макромолекулярная цепь должна оставаться в период ее роста *свободным макрорадикалом*:



В результате таких последовательных реакций присоединения двойная связь мономера превращается в простую, что сопровождается выделением энергии за счет разности энергии δ - и π -связей.

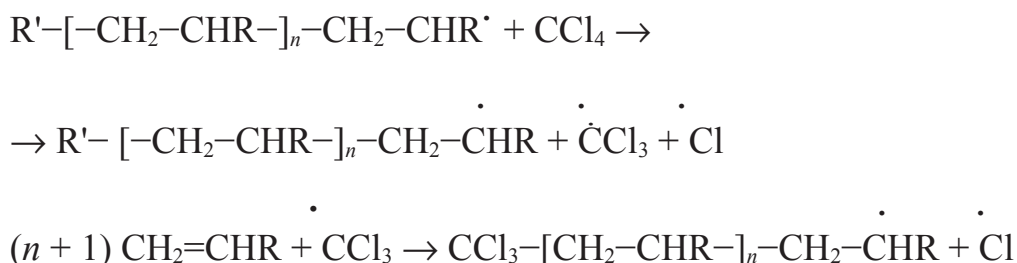
Обрыв цепи

Конец роста цепи связан с исчезновением свободного электрона у последнего звена макромолекулы. Чаще всего это происходит в результате соединения между собой двух радикалов (*реакция рекомбинации*), что приводит к возникновению цепи, которая не способна к дальнейшему росту:



Обрыв цепи может протекать и за счет процесса диспропорционирования (см. с. 33).

Свободные радикалы (монорадикалы), являясь исключительно реакционноспособными частицами, взаимодействуют не только с мономерами, но и с растворителем, различными примесями и с образовавшимися макромолекулами. При этом неподеленный электрон (активный центр) может перейти на любую другую молекулу, например молекулу растворителя, которая, превращаясь в радикал, дает начало новой макромолекуле:



Такие реакции называют реакциями передачи цепи или *теломеризации*. В данном случае передача цепи происходит через растворитель – тетрахлорид углерода. Вероятность такой передачи увеличивается с повышением температуры полимеризации. При этом скорость реакции полимеризации не уменьшается, но, так как реакционная цепь распадается на несколько молекулярных цепей, степень полимеризации образующегося полимера заметно понижается. Изменяя таким образом соотношение количества мономера и растворителя, можно получать полимеры с различной молекулярной массой. Вещества, через которые осуществляется передача цепи и регулируется средняя молекулярная масса полимера, называют *регуляторами*. В качестве регуляторов применяют тетрахлорид углерода, тиолы, тиогликолевую кислоту и др.

Реакции обрыва и передачи цепи часто используют в практических целях для стабилизации мономеров при их хранении. Это необходимо для предотвращения преждевременной полимеризации мономеров и для управления процессом полимеризации в целом. Для этого часто при взаимодействии со свободными радикалами образуют малоактивные частицы, не способные в дальнейшем инициировать процесс полимеризации. Если следует только уменьшить скорость полимеризации, а не остановить процесс окончательно, применяют специальные вещества – *замедлители*.

Характер действия ингибиторов и замедлителей практически одинаков, а различие между ними скорее количественное, чем качественное.

Методом радикальной полимеризации получены такие известные полимеры, как поливинилхлорид, полистирол, бутадиенстирольные каучуки, полиметилметакрилат и др. По активности при радикальной полимеризации мономеры можно расположить в ряд: бутадиен > стирол > метилметакрилат > винилхлорид.

8.1.2. Ионная полимеризация

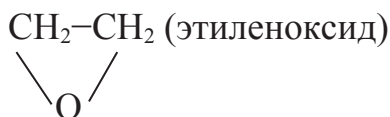
Если в радикальной полимеризации активным центром является радикал, то в ионной – *ионы*. Полимеризация, при которой ее активный центр – заряд иона – передается последовательно по макромолекулярной цепи при ее росте, называется *ионной полимеризацией*.

Ионная полимеризация, как и радикальная, – цепной процесс. Однако растущая макромолекула при ионной полимеризации в отличие от радикальной представляет собой (в процессе роста) не свободный радикал, а ион – катион или анион. В зависимости от этого различают *катионную* (карбониевую) и *анионную* (карбанионную) полимеризации.

Ионная полимеризация протекает в присутствии катализаторов, способствующих образованию ионов. Но, в противоположность инициаторам, они не входят в состав полимера, то есть не расходуются в процессе полимеризации; поэтому ионная полимеризация называется также *каталитической*.

Особенностью ионной полимеризации является ее очень высокая скорость при низких температурах (от -50 до -70°C). Эта скорость зависит от полярности среды, в которой протекает полимеризация.

По ионному механизму могут полимеризоваться соединения с кратными связями: $>\text{C}=\text{C}<$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ и гетероциклические соединения с неустойчивым циклом, например



8.1.2.1. Катионная (карбониевая) полимеризация

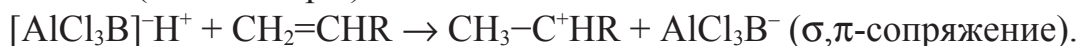
Этот тип полимеризации протекает через образование катионов. В этом случае используют катализаторы, обладающие электроноакцепторными

свойствами. Присоединяя молекулу мономера, они образуют катион – *ион карбония*. Катализаторами катионной полимеризации могут быть протонные кислоты HClO_4 , H_2SO_4 , HCl и катализаторы Фриделя – Крафтса (AlCl_3 , BF_3 , TiCl_4 , FeCl_3 , SiCl_4 и др.). Катионную полимеризацию можно ускорить с помощью добавок – *сокатализаторов НВ*: вода, кислоты и другие вещества, являющиеся донорами протонов. Сокатализаторы существенно влияют на активность катализаторов, которые способны взаимодействовать с ними.

По катионному механизму получают, например, производные этилена с электронодонорными заместителями, карбонильные гетероциклические соединения, а также нитрилы (изобутилен, триоксан, тетрагидрофуран). Катионная полимеризация протекает через три основные стадии.

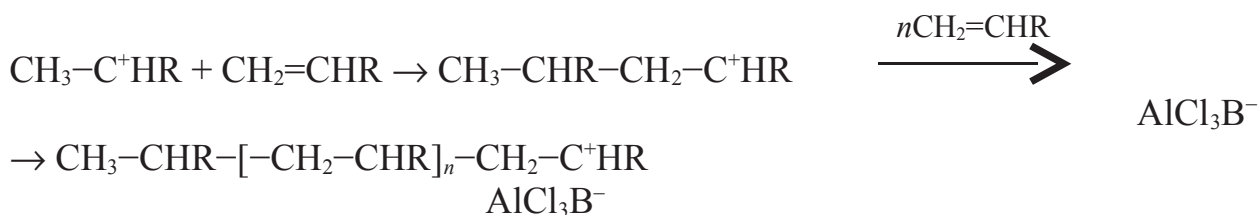
1. Инициирование. На этой стадии происходит взаимодействие катализатора (AlCl_3) и сокатализатора (НВ) с образованием комплексного соединения, которое проявляет свойства сильной кислоты:

$\text{AlCl}_3 + \text{HB} \rightarrow [\text{AlCl}_3\text{B}]^-\text{H}^+$ эта кислота, отдавая протон молекуле мономера, превращает его в карбониевый ион, уравновешенный комплексным противоионом (ионная пара):

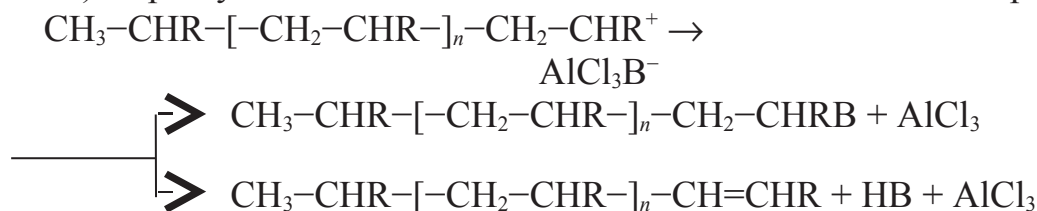


Большое значение имеет характер заместителя в мономере. Электронодонорные заместители создают избыток электронной плотности на противоположном конце молекулы мономера и этим способствуют присоединению протона (или положительно заряженного иона). Таким образом, в катионной полимеризации особую активность могут проявлять такие мономеры, как пропилен, бутилен, изобутилен, диены.

2. Рост цепи. В процессе роста цепи поляризованные молекулы мономера присоединяются к растущему иону, «внедряясь» между макрокарбокатионом (со стороны его заряженной части) и противоионом (AlCl_3B^-):



3. Обрыв цепи. Рост цепи прекращается в результате отщепления (регенерации) от растущего иона комплексной кислоты или катализатора:



В результате обрыва цепи катализатор снова выделяется в свободном виде.

Суммарная скорость катионной полимеризации прямо пропорциональна концентрации катализатора, а средняя степень полимеризации от concentra-

ции катализатора не зависит, но прямо пропорциональна концентрации мономера:

$$V = k[\mathbf{K}], P = k[\mathbf{M}],$$

где $[K]$ – концентрация катализатора,

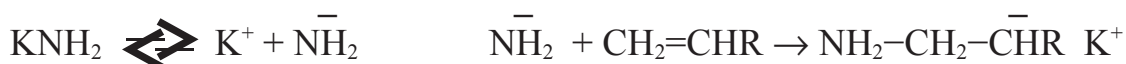
$[M]$ – концентрация мономера.

8.1.2.2. Анионная (карбанионная) полимеризация

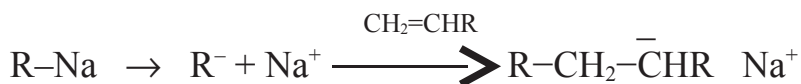
Эта полимеризация протекает через стадию образования карбаниона. Катализаторами здесь служат электронодонорные вещества – основания, щелочные металлы, металлоорганические соединения (бутилнатрий, трифенилметилнатрий, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и его комплексы и др.), гидриды металлов (LiH , NaH), амид калия KNH_2 . К анионной полимеризации более склонны акрилаты ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$), стирол, диены. В качестве активного центра у них выступает карбанион.

Приведем механизм анионной полимеризации в присутствии катализатора (KNH_2) в среде жидкого аммиака при низких температурах.

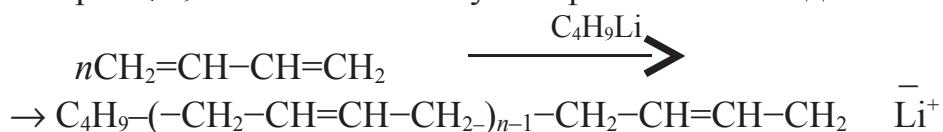
Инициирование:



В присутствии *металлорганических соединений* (R–Na) образование активного центра происходит внедрением мономера по поляризованной связи металл – углерод:

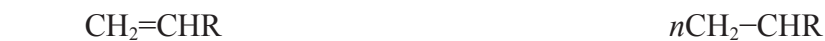


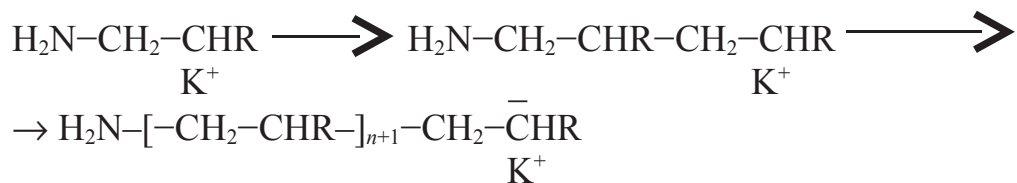
Например, анионная полимеризация бутадиена-1,3 в присутствии катализатора C_4H_9Li начинается с нуклеофильной атаки диена алкиланионом $C_4H_9^-$:



Электроноакцепторные заместители (R) в молекуле мономера способствуют присоединению аниона. Оттягивая электронную плотность, они создают дефицит электронов на конце молекулы, к которому присоединяется отрицательно заряженная группа (NH_2^- , R^-). В реакции анионной полимеризации могут активно участвовать метилметакрилат, акрилонитрил, метакрилонитрил и другие.

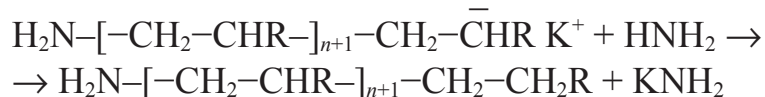
Рост цен:





В процессе этой реакции, как и при катионной полимеризации, мономер занимает место между макрокарбокатионом и противоионом.

Обрыв цепи. Реакция передачи цепи на растворитель или мономер может вызвать прекращение роста макромолекулярной цепи:



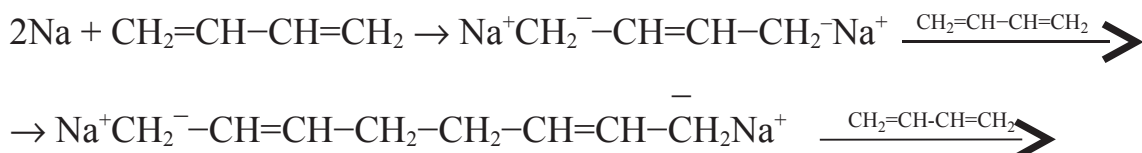
Установлено, что скорость анионной полимеризации пропорциональна квадрату концентрации мономера и корню квадратному из концентрации катализатора:

$$V = k [\text{M}]^2 \sqrt{[\text{K}]}, \text{ где } [\text{M}] - \text{концентрация мономера};$$

$$[\text{K}] - \text{концентрация катализатора}.$$

Активность карбаниона значительно снижается с увеличением стерического влияния (например, напряжения) в отдельных участках макромолекулы.

В качестве катализатора анионной полимеризации часто выступают щелочные металлы. Они способствуют окислительно-восстановительным реакциям, протекающим между этими металлами и мономерами. Образующиеся металлоорганические соединения катализируют дальнейший рост макромолекулярной цепи:



Полимеризация в этом случае протекает на поверхности металла (натрия). Мономер (бутадиен), адсорбируясь на металле, поляризуется и реагирует с карбанионом. Однако образующийся натрийбутадиеновый (и натрийизопреновый) каучук нестереорегулярен.

Впервые синтез каучука из бутадиена методом анионной полимеризации с применением металлического натрия в промышленных масштабах был осуществлен в нашей стране.

Мономеры, вступающие в анионную полимеризацию, по реакционной активности можно расположить в ряд:

акрилонитрил > метакрилонитрил > метилметакрилат > стирол > бутадиен.

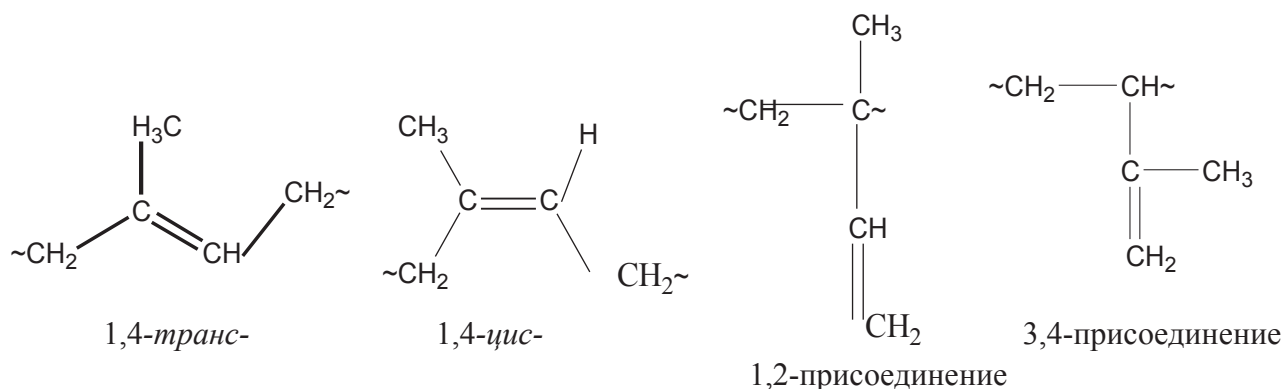
Сейчас методом анионной полимеризации осуществляется промышленное производство полиамидов, полимеров формальдегида, этиленоксида, силосанов, каучуков.

8.1.2.3. Ионно-координационная полимеризация

Иногда называется *стереоспецифической* полимеризацией и отличается от ионной тем, что акту присоединения мономера предшествует его координация на активном центре или катализаторе. Координация мономера может иметь место как при анионной (что более характерно), так и при катионной полимеризации.

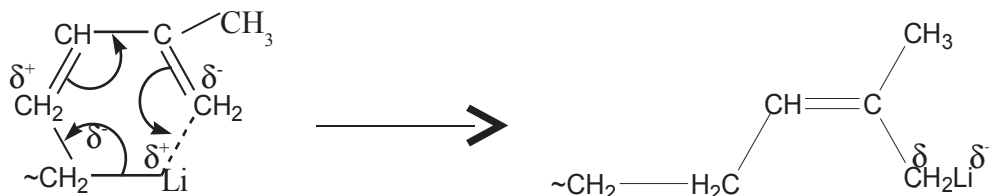
Анионно-координационная полимеризация диенов

В зависимости от условий полимеризации в полимерной цепи изопрена $\overset{1}{\text{CH}_2} = \overset{2}{\text{C}}\text{CH}_3 - \overset{3}{\text{CH}} = \overset{4}{\text{CH}_2}$ могут быть обнаружены четыре типа изомерных звеньев:



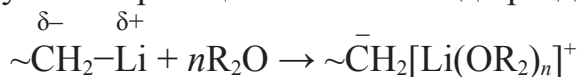
Цифры в названиях изомерных звеньев обозначают номер атома углерода, входящего в основную цепь молекулы изопрена.

Впервые полимеризацию изопрена в присутствии катализатора – металлического натрия – осуществил в 1932 году С. В. Лебедев, что привело к созданию промышленности синтетического каучука в России. В 1954 году А. А. Коротков получил из изопрена стереорегулярный каучук, применив в качестве катализатора литийорганические соединения. При полимеризации на литии или литийорганических соединениях стереорегулярный 1,4-*цис*-полиизопрен образуется лишь в углеводородных средах. Это объясняется координацией мономера на полярном, но не диссоциированном активном центре $-\text{C}^{\delta-}-\text{Li}^{\delta+}$, в результате чего мономерное звено принимает конфигурацию, соответствующую 1,4-*цис*-структуре:

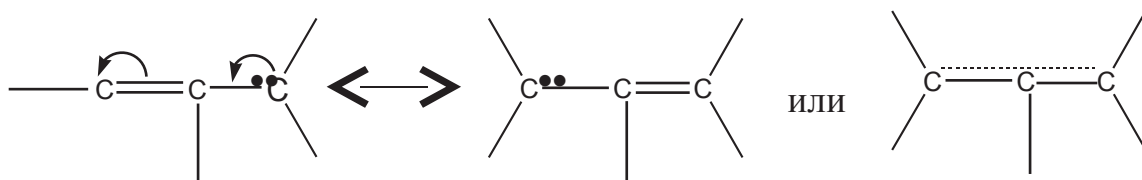


Добавление всего лишь нескольких процентов электронодонорных соединений – эфира, тетрагидрофурана, алкиламинов и других веществ – резко изменяет микроструктуру образующегося полиизопрена – становится преоб-

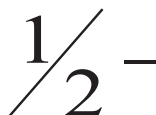
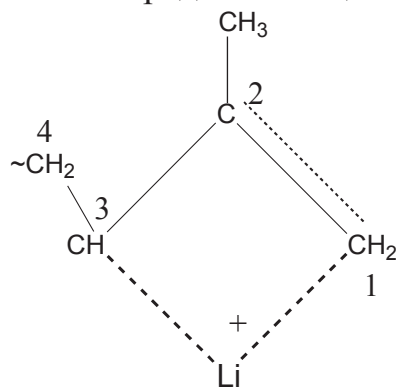
ладающей 1,4-*транс*- (80–90 %) и 3,4-структура (10–20 %). Электронодонное соединение способствует поляризации связи C–Li до разделения на ионы:



В этом случае микроструктуру цепи полимера определяет координация иона Li^+ с концевым звеном макроиона, которое имеет аллильную структуру. В аллильной структуре π -электроны делокализованы и, следовательно, два крайних атома углерода по электронной плотности эквивалентны. Для карбаниона это выражается следующим образом:



С учетом этого координацию иона Li^+ с конечным звеном цепи изопрена, несущим заряд, можно представить циклической структурой.



Мономер может присоединяться как к первому, так и к третьему атому углерода, что приводит к 1,4-*транс*- или 3,4-структуре.

Полимеризация на катализаторах Циглера – Натта

В 1955 году немецкий химик Карл Циглер предложил каталитическую систему, состоящую из триэтилалюминия $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ и хлорида титана TiCl_4 , для синтеза полиэтилена в мягких условиях – при температуре 50–80 °C и давлениях, не превышающих 1 МПа. Затем итальянский химик Джулио Натта использовал этот катализатор для получения кристаллизующихся полипропилена и полистирола. Для объяснения причины кристаллизации этих полимеров он впервые ввел понятие о стереорегулярных макромолекулах.

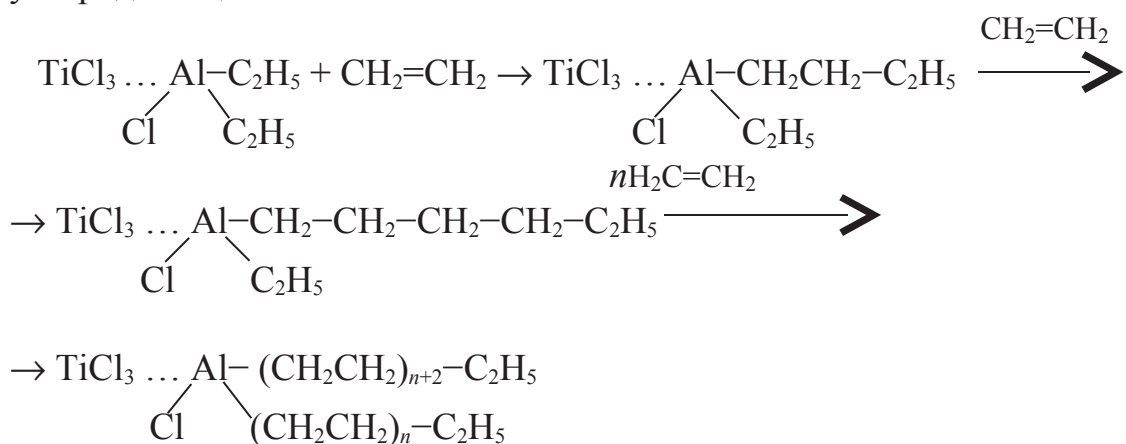
В настоящее время к группе катализаторов Циглера – Натта относят каталитические системы, образующиеся при взаимодействии органических соединений непереходных элементов I–III групп и солей переходных элементов

IV–VIII групп. Известны гетерогенные и гомогенные катализаторы Циглера – Натта. На первых в основном получают изотактические полимеры, на вторых могут быть получены также и синдиотактические.

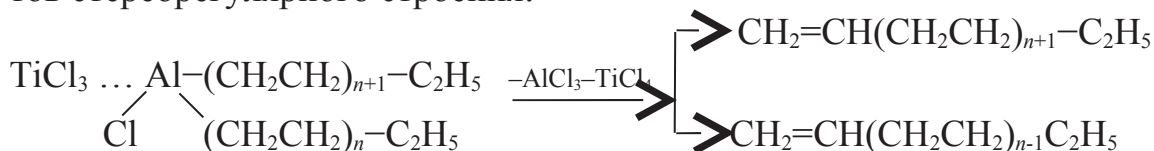
Механизм анионно-координационной полимеризации в присутствии катализатора Циглера – Натта можно представить следующим образом. При взаимодействии $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и TiCl_4 образуется *активный комплекс*:



Выпавший из раствора TiCl_3 адсорбируется поверхностью хлордиэтилалюминия, создавая центры активации, к которым присоединяются молекулы мономера путем внедрения между атомом алюминия и этильной группой. Все последующие акты присоединения мономеров протекают с удлинением углеродной цепи комплекса:

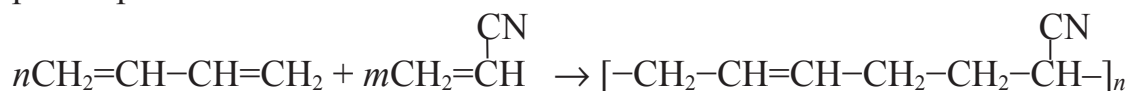


При распаде комплекса образуется смесь высокомолекулярных продуктов стереорегулярного строения:

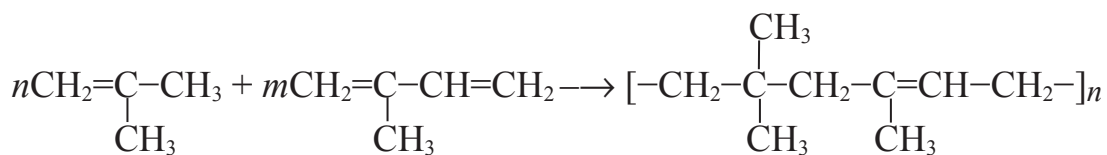


8.2. Сополимеризация

Сополимеризация – процесс образования сополимеров совместной полимеризацией двух или нескольких различных по природе мономеров. Этим методом получают высокомолекулярные соединения с широким диапазоном физических и химических свойств. Например, в результате сополимеризации бутадиена с акрилонитрилом образуется бутадиеннитрильный каучук (СКН), обладающий высокой стойкостью к маслам и бензинам. Из него изготавливают уплотнительные прокладки для деталей, соприкасающихся с маслами и растворителями:



Сополимеризацией изобутилена с изопреном получают бутилкаучук с высокой газонепроницаемостью:



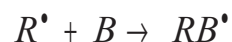
На химическое состояние сополимеров в ионной сополимеризации оказывают влияние катализатор и растворитель.

При сополимеризации мономеры могут вести себя несколько иначе, чем при их отдельной полимеризации. В этом случае проявляется взаимное влияние различных мономеров, в результате чего реакционная способность одного из них сильно зависит от природы второго. Процесс сополимеризации еще более усложняется, если в реакции участвует несколько мономеров.

Сополимеризация широко используется в практике, поскольку является простым и очень эффективным методом модификации свойств крупнотоннажных полимеров. Наиболее распространена и изучена двухкомпонентная или бинарная сополимеризация.

Макромолекулы сополимеров состоят из элементарных звеньев всех мономеров, присутствующих в исходной реакционной смеси. Каждый мономер придает сополимеру, в состав которого он входит, свои свойства, при этом свойства сополимера не являются простой суммой свойств отдельных гомополимеров. Так, содержание небольшого количества стирола в цепях поливинилацетата повышает температуру стеклования последнего, устраняет свойство хладотекучести и увеличивает его поверхностную твердость.

Закономерности сополимеризации значительно сложнее, чем закономерности гомополимеризации. Если при гомополимеризации имеется один тип растущего радикала и один мономер, то при бинарной сополимеризации, в которой участвует всего два мономера, существует по крайней мере четыре типа растущих радикалов. Действительно, если два мономера *A* и *B* взаимодействуют со свободными радикалами R^\bullet , возникшими при распаде инициатора, образуются первичные радикалы, один из которых имеет концевое звено *A*, а второй – *B*:



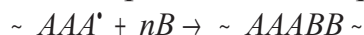
Каждый первичный радикал может реагировать как с мономером *A*, так и с мономером *B*.

Реакции сополимеризации могут протекать как по радикальному, так и по ионному механизму. При ионной сополимеризации значительное влияние на процесс оказывает природа катализатора и растворителя. Поэтому сополимеры, получаемые из одних и тех же сомономеров при одинаковом исходном соотношении в присутствии разных катализаторов, имеют разный химический состав. Так, сополимер стирола и акрилонитрила, синтезированный в присутствии пероксидов, содержит 58 % стирольных звеньев. Вместе с тем,

при анионной сополимеризации на катализаторе C_6H_5MgBr содержание в макромолекулах звеньев стирола составляет 1 %, а при катионной полимеризации в присутствии $SnCl_4$ – 99 %.

В практическом отношении интересны блок- и привитые сополимеры. В макромолекулах этих сополимеров существуют участки большой протяженности из звеньев обоих сомономеров.

Блоксополимеры получают разными методами. Во-первых, при анионной полимеризации одного мономера возникающие «живые» цепи, то есть макромолекулы, могут инициировать полимеризацию другого мономера

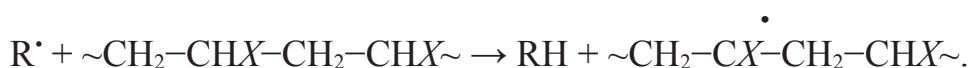


Во-вторых, при интенсивном механическом воздействии на разные полимеры происходит деструкция цепей и образование макрорадикалов. Макрорадикалы, взаимодействуя между собой, формируют блоксополимеры.

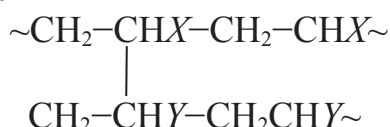
Блоксополимеры могут образовываться также из олигомеров за счет взаимодействия концевых групп.

Привитые сополимеры получают, как правило, взаимодействием мономера с полимером и реже взаимодействием двух разных полимеров между собой. Так как в этих процессах используются реакции передачи цепи с превращением полимерных молекул в макрорадикалы, в состав макромолекул часто вводят атомы или группы с повышенной подвижностью (например, бром), что ускоряет реакцию передачи цепи. Так, если в реакционной среде находится полимер на основе мономера $CH_2=CHX$, мономер $CH_2=CHY$ и инициатор, процесс образования привитого сополимера протекает так:

Сначала возникает макрорадикал:



Затем этот макрорадикал инициирует полимеризацию мономера с образованием боковых ветвей:



Получение блок- и привитых сополимеров почти всегда сопровождается образованием гомополимеров из присутствующих в зоне реакции мономеров.

8.3. Способы полимеризации

Способы проведения процессов полимеризации очень разнообразны. В промышленности применяют следующие способы полимеризации: блочный, в растворителе, эмульсионный, суспензионный, в твердой и газовой фазе.

А. Полимеризация в газовой фазе используется для получения ограниченного числа полимеров. Мономер – газ. Важным преимуществом газовой фазы является отсутствие растворителя и необходимости выделения готового полимера из раствора. Промышленное значение в настоящее время

имеет лишь газофазная полимеризация этилена, протекающая в присутствии небольшого количества кислорода, играющего роль инициатора, при высоком давлении – до 2000 атм.

Б. Полимеризация в твердой фазе. Ее природа пока не установлена (ионный или радикальный характер). Особенность этой полимеризации в том, что она протекает при температурах ниже температуры плавления полимеров. Отсутствие жидкой фазы ограничивает возможность инициирования процесса, в частности возможность тепловой активации. Поэтому наиболее употребительными методами инициирования в твердой фазе являются радиационно-химические и фотохимические

В. Полимеризации в блоке подвергаются жидкие мономеры в присутствии растворенных в них инициаторов (могут быть органические примеси). Такую полимеризацию можно осуществлять по периодическому и непрерывному способу. В первом случае полимер образуется в формах, помещаемых в обогреваемые камеры. В зависимости от используемой формы готовое изделие может иметь вид пластины, трубы и т. д. Непрерывная полимеризация проводится в полимеризационных башнях. Мономер, проходя через башню, попадает в зоны с различной температурой, повышающейся в направлении продвижения полимера. В последнюю зону поступает готовый полимер, где он расплавляется и выдавливается в виде жгутов, которые нарезаются на гранулы (так получают, например, прозрачное органическое стекло из стирола и метилметакрилата).

Г. Полимеризация в растворителях осуществляется в среде, растворяющей либо мономер и полимер, либо только мономер. В первом случае продукт реакции – раствор полимера в растворителе. Этот продукт используют в виде лака или отделяют полимер от растворителя. Отделяют полимер отгонкой растворителя либо осаждением полимера, добавляя осадитель (например, воду). Во втором случае полимер по мере образования выпадает в твердом виде и может быть отделен фильтрованием. В растворе проводят главным образом ионную полимеризацию.

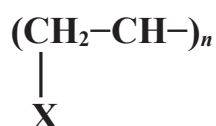
Д. Полимеризация в эмульсиях протекает с большими скоростями и позволяет получать полимеры с высокомолекулярной массой в виде порошка или водных эмульсий. При эмульсионной полимеризации мономер находится в диспергированном состоянии в водной среде, содержащей эмульгатор. Продукт полимеризации – водная дисперсия полимера – **латекс**. Выделяют полимер из латекса добавлением электролита для разрушения поверхностной пленки эмульгатора.

Е. Суспензионную полимеризацию проводят в жидкости, не растворяющей мономер, обычно в воде. Размер капель мономера в водной фазе в сотни раз больше (от 1 мкм до 1 мм), чем при эмульсионной полимеризации. Также добавляются эмульгаторы, образующие с каплями мономера дисперсию. Инициаторы – органические пероксиды, растворимые в мономере (не в воде). Получаемые частицы имеют форму бисера или гранул. Полимер легко отделяется от водной фазы в центрифуге без специальной коагуляции. Стабилиза-

торы суспензии легко отмываются с поверхности гранул, полимер содержит мало примесей. Недостаток метода – загрязнение сточных вод.

8.4. Высокомолекулярные соединения, получаемые реакцией полимеризации

Наиболее распространенные ВМС, полученные методом полимеризации, относятся к группе виниловых полимеров с общей формулой



где $\text{X} = -\text{H}; -\text{CH}_3; -\text{CH}=\text{CH}_2; -\text{C}_6\text{H}_5; -\text{C}=\text{N}; -\text{OCOCH}_3; -\text{Cl}$.

Свойства, структура, условия получения и области применения некоторых важнейших полимеров этого типа представлены в табл. 2.

Таблица 2

Полимеры, получаемые реакцией полимеризации

Название полимеров	Мономеры	Получение, строение	Свойства	Применение
Полиэтилен	Этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ <i>Низкого давления:</i> – ионная полимеризация; – низкое и нормальное давление; – катализаторы Циглера – Натта; <i>Высокого давления:</i> – радикальная полимеризация; – высокое давление; – высокая температура	Линейная структура, высокая степень кристалличности, большая плотность. Средняя $M_r = 50-800$ тыс. Твердость незначительная, неустойчив к высоким температурам. В тонком слое полиэтилен прозрачен	Пленка используется для упаковки, теплиц, трубы для воды и агрессивных жидкостей, шланги, декоративные плитки и покрытия против коррозии и атмосферных воздействий, предметы быта
Полипропилен	Пропилен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	$(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ CH_3 – ионная полимеризация; – катализаторы Циглера – Натта	Средняя $M_r = 300-700$ тыс. Отличается значительно большей прочностью, чем полиэтилен, линейная структура, способен кристаллизоваться, термопластичен	Водопроводные трубы, облицовочный материал с антикоррозионными свойствами. Пленка применяется в качестве упаковки, гидроизоляционного материала. При

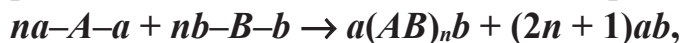
				добавлении порошка в асфальт последний становится более прочным, износостойким, термостойким. Для получения канатов, деталей и др.
Поливинилхлорид (ПВХ)	Винилхлорид (моноклорэтан) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-)_n$ – радикальная полимеризация; – в эмульсии (эмульгаторы: поливиниловый, спирт, желатин, полиакриловая кислота и др.)	Средняя $M_r = 62-155$ тыс. Обладает высокой прочностью, устойчивостью к агрессивным средам, электроизоляционными свойствами (винипласт, непластифицированный ПВХ). Пластифицированный ПВХ – пластикат – мягкий, морозостойкий материал	Линолеум, гидро- и газоизоляционные пленки и листы для емкостей и бассейнов, обои, трубы, не боящиеся коррозии, поручни, пенопласт (на бумажной основе), искусственная кожа, плащи и др.
Полистирол	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-)_n$ – радикальная полимеризация; – блочный или эмульсионный метод; – инициаторы	Блочный полистирол имеет среднюю $M_r = 60-200$ тыс. Характеризуется высокой чистотой, пропускает до 90 % излучения видимой части спектра. Соплимер с синтетическим каучуком ударопрочный материал.	Декоративные плитки, стекла, изоляция холодильников, тепло- и звукоизоляция, канализационные трубы, санитарно-техническое оборудование, лаки, краски, пленки для гидроизоляции, бытовые изделия и др.

8.5. Поликонденсация

Поликонденсация – процесс образования полимеров химическим взаимодействием молекул мономеров, сопровождающийся выделением низкомолекулярных веществ (воды, хлороводорода, аммиака, спирта и др.).

В процессе поликонденсации происходит взаимодействие функциональных групп, содержащихся в молекулах мономеров ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ и галогены, др.). Мономеры, вступающие в реакцию поликонденсации, должны быть не менее чем бифункциональны.

В общем виде реакцию поликонденсации можно выразить схемой:



где *A* и *B* – радикалы, входящие в состав молекул, реагирующих низкомолекулярных веществ (мономеров);

a и *b* – функциональные группы, участвующие в реакции;

ab – низкомолекулярные соединения, образующиеся в виде побочного продукта при реакции.

8.5.1. Классификация

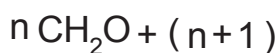
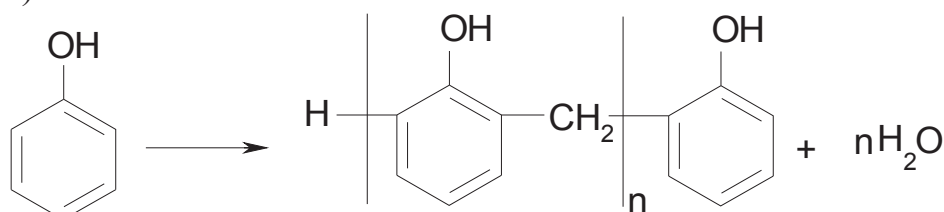
Чаще всего из полимеров поликонденсационного типа выделяют следующие: *формальдегидные* (феноло-, мочевино-, меламиноформальдегидные), *сложноэфирные*, *амидные*, *эпоксидные*.

Формальдегидные

Феноло-формальдегидные:

а) *новолачные смолы*:

(получают при небольшом избытке фенола с катализатором HCl и другими кислотами)

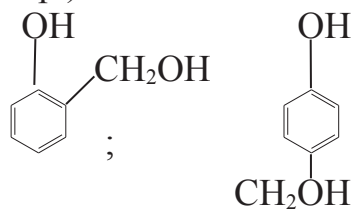


$$n = 8$$

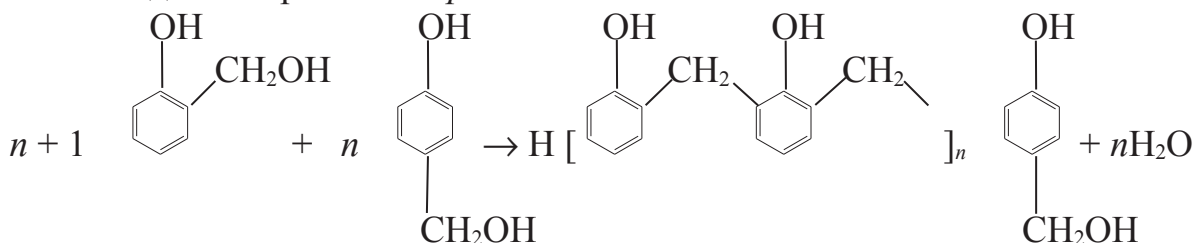
б) *резольные смолы*:

(катализатор – основания; при небольшом избытке CH₂O)

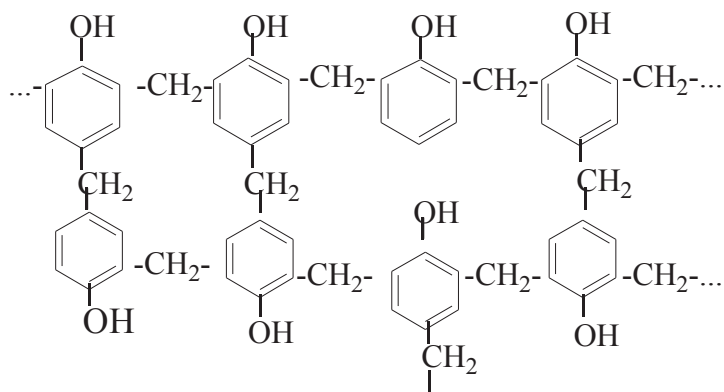
I стадия – образование *фенолспиртов* (и др.)



II стадия – образование *резолы*:

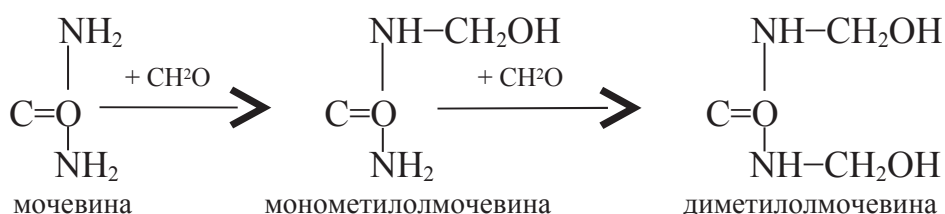


На III стадии резолы переходят в *резиты* (продукт с пространственной структурой):

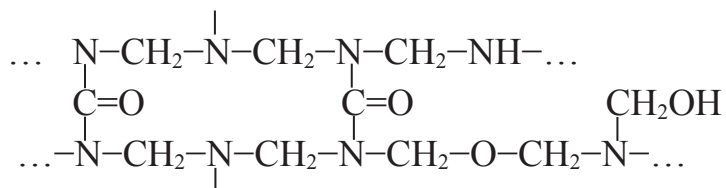


Мочевино-формальдегидные

получают путем конденсации мочевины с формальдегидом. На первой стадии образуются промежуточные продукты (метилольные производные),

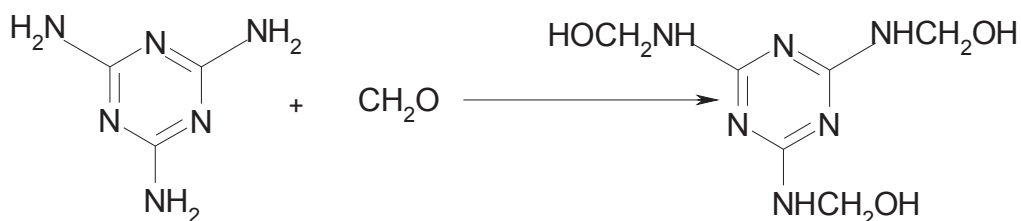


между которыми и мочевиной протекает последующая конденсация, с образованием продукта с пространственной структурой (упрощенно):



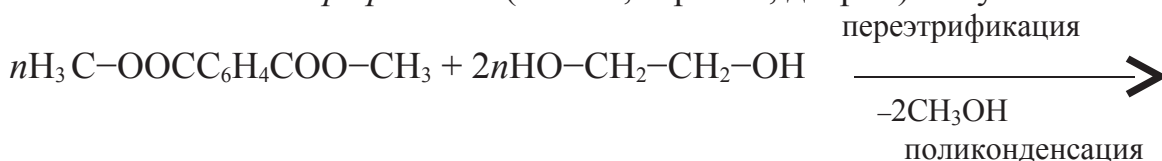
Меламино-формальдегидные

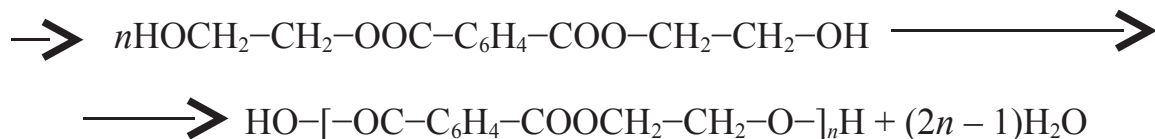
При взаимодействии меламина с избытком формальдегида на первой стадии образуется триметилолмеламин, который в слабокислой среде подвергается самоконденсации:



Сложноэфирные

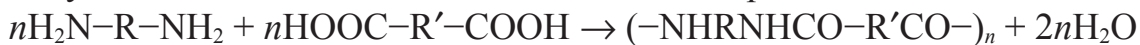
Полиэтилентерефталат (лавсан, терилен, дакрон) получают по схеме:



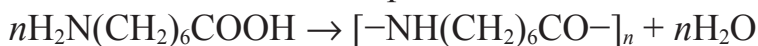


Полиамидные

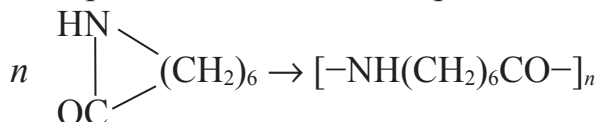
получают поликонденсацией диаминов с дикарбоновыми кислотами.



Энант (полиамид-7) $[\text{--NH(CH}_2)_6\text{CO--}]_n$. Получают поликонденсацией ω -аминоэнантовой кислоты при $\sim 260^\circ\text{C}$:

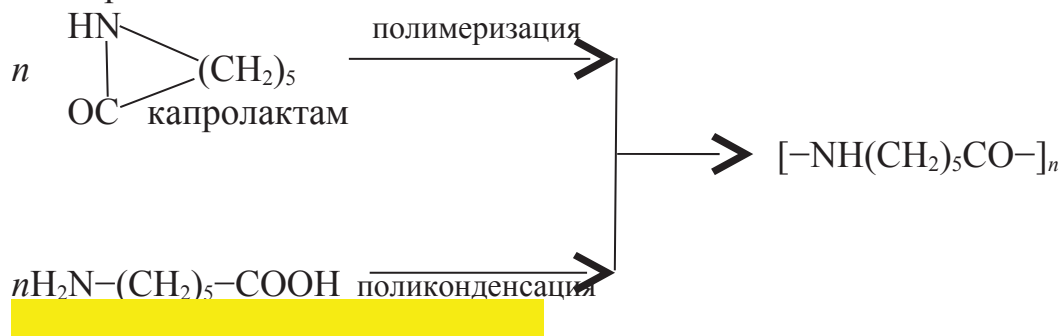


или гидролитической полимеризацией энантолактама:



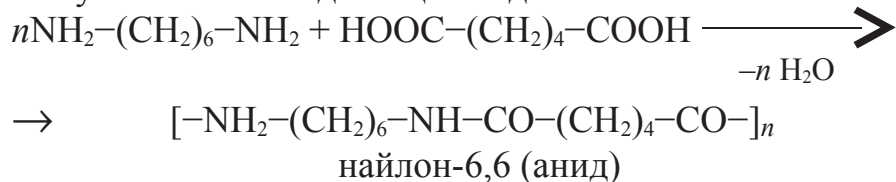
Капрон (полиамид-6, найлон-6) $[\text{--NH(CH}_2)_5\text{CO--}]_n$

Получают полимеризацией капролактама или поликонденсацией ω -аминокапроновой кислоты:



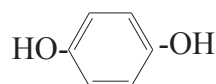
Найлон-6,6 (анид, полиамид-6,6).

Получают поликонденсацией адипиновой кислоты с гексаметилендиамином:

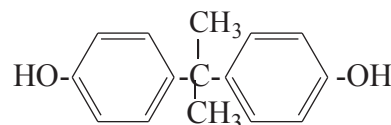


Эпоксидные

Представлены в виде простых полимерных эфиров, получаемых конденсацией двухатомных фенолов с эпихлоргидрином. В качестве исходных двухатомных фенолов обычно используются гидрохинон и дифенилолпропан (диан) и др.

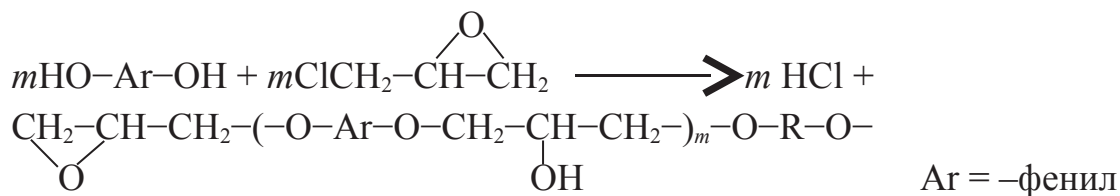


гидрохинон



диан

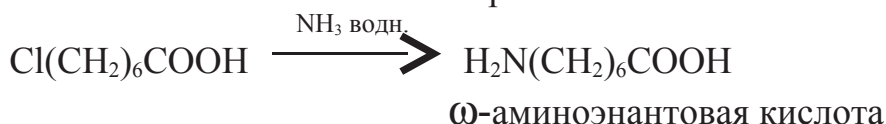
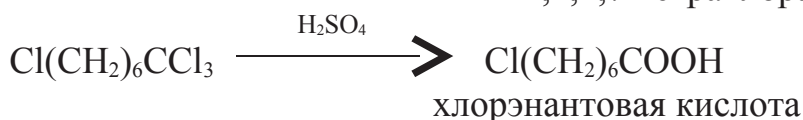
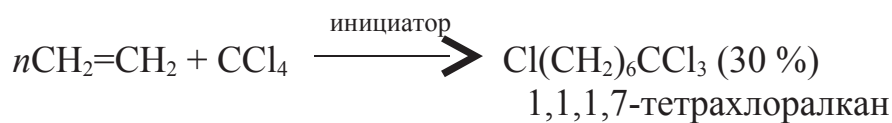
Взаимодействие протекает по схеме:



Получение мономеров для синтеза полиамидных ВМС

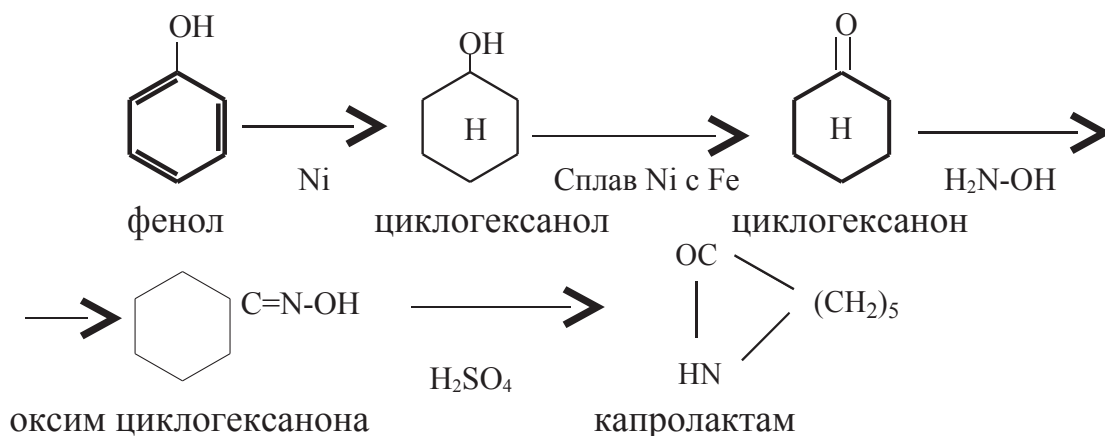
Энант (полиамид-7).

Исходное вещество для получения энанта – ω -аминоэнантовая кислота, которую получают из этилена и CCl_4 в результате реакции теломеризации (оборванной полимеризации):



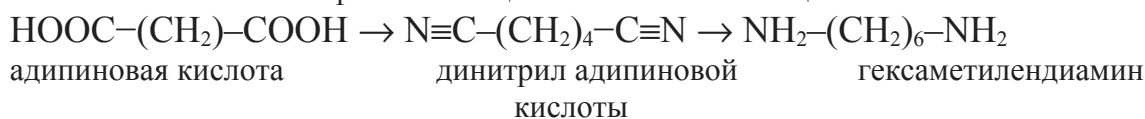
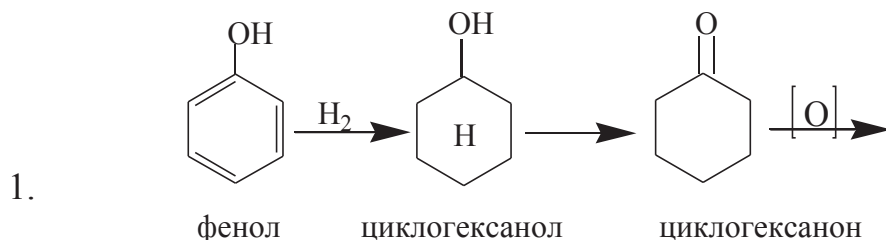
Капрон (полиамид-6, нейлон-6).

Исходное сырье – лактам ϵ -аминокапроновой кислоты – капролактam, который можно получить из фенола, бензола и циклогексана. Наиболее распространено использование в этих целях фенола.



Найлон-6,6 (анид, полиамид-6,6)

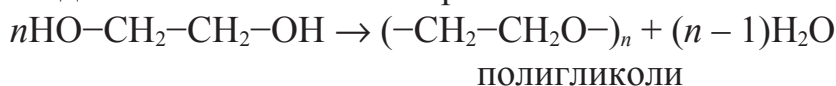
Исходное сырье – адипиновая кислота и гексаметилендиамин, которые получают по схеме:



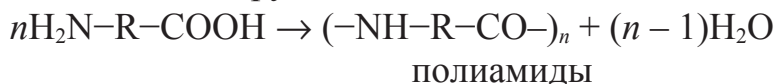
8.5.2. Основные закономерности и отличительные особенности реакции поликонденсации

По характеру функциональных групп, взаимодействующих между собой при поликонденсации, молекулы делят на:

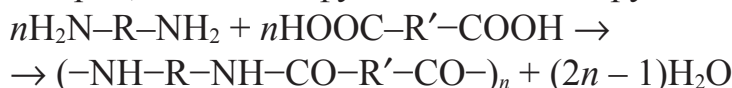
1. Мономеры с *взаимодействующими однородными* функциональными группами. Реакция поликонденсации может осуществляться между молекулами одного и того же мономера:



2. Мономеры, содержащие в молекуле *взаимодействующие разнородные* функциональные группы:

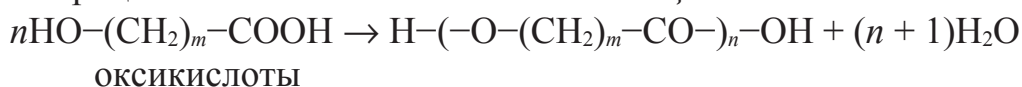


3. Мономеры с *невзаимодействующими однородными* функциональными группами. Реакция поликонденсации протекает лишь при взаимодействии мономеров, имеющих функциональные группы одного типа:



4. Мономеры с *невзаимодействующими разнородными* функциональными группами, например $H_2N-R-OH$ (аминоспирт). Такие мономеры для синтеза полимеров применяются редко.

Если в поликонденсации участвуют *однотипные* молекулы мономеров, то такой процесс называется *гомополиконденсацией*:



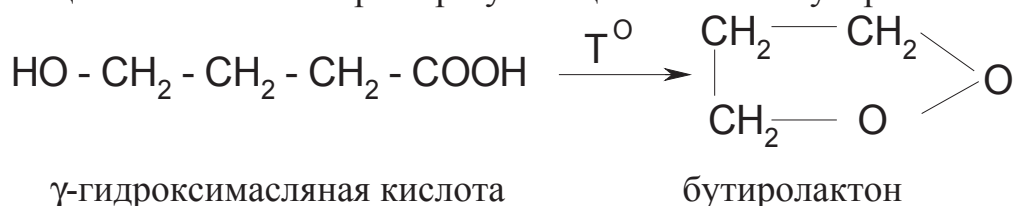
В случае *разнотипных* мономеров имеет место *гетерополиконденсация*:

$$nHOROH + nHOOCR'COOH \rightarrow H-(-OROOCR'CO-)_n-OH + (2n-1)H_2O$$

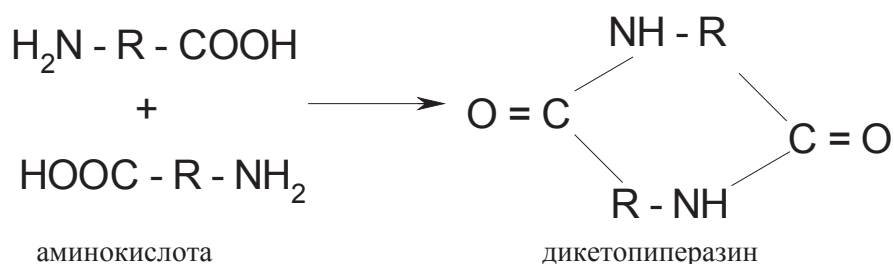
Структура макромолекулярной цепи полимеров определяется функциональностью мономеров. В случае бифункциональных мономеров при поликонденсации образуются линейные полимеры (*линейная поликонденсация*) (см. примеры выше). Если в поликонденсацию вступают мономеры с функ-

циональностью равной трем, четырем и более, то образуются разветвленные или пространственные полимеры (*пространственная поликонденсация*). Чем больше функциональных групп содержит мономер, тем больше образующийся полимер похож на жесткую пространственную сетку с высокой степенью поперечного сшивания. Примером такой структуры может служить полимер, полученный из глицерина и фталевой кислоты.

Для процесса поликонденсации имеет значение не только природа и число функциональных групп в молекуле мономера, но и расстояние между ними. Действительно, при взаимодействии функциональных групп, отделенных друг от друга тремя или четырьмя атомами углерода, может образоваться (на первой стадии) вместо линейной макромолекулы циклическое соединение (пяти- или шестичленный цикл), устойчивое согласно теории напряжения Байера. Например, из γ -гидроксимасляной кислоты в результате внутримолекулярной конденсации вместо полимера образуется циклический бутиролактон:



Циклическая структура может возникнуть и в результате межмолекулярной конденсации:



Циклизация затрудняется с увеличением расстояния между функциональными группами, в результате чего образуются малоустойчивые циклы. Таким образом, способность бифункциональных мономеров к циклизации зависит от напряженности образующегося цикла, что, в свою очередь, определяется расстоянием между функциональными группами.

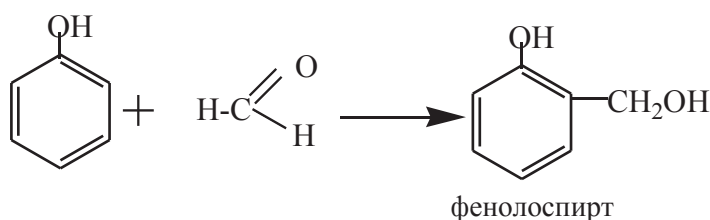
Кроме того, на процесс поликонденсации и на реакционную способность мономеров влияет также расположение функциональных групп. Например, внутримолекулярная циклизация становится невозможной, если две функциональные группы находятся в *п*-положении бензольного кольца. Но циклизация происходит, если эти группы находятся в *о*-положении. Так, если в *о*-положении присутствуют нереакционноспособный заместитель или мешающие друг другу в пространстве функциональные группы, то это сказывается и на процессе поликонденсации.

Например, близость аминогрупп в *o*-фенилендиамине способствуют образованию циклических продуктов, что приводит иногда к полному прекращению линейной поликонденсации.

Таким образом, циклизация затрудняет, а чаще и вообще препятствует процессу поликонденсации в целом. Поэтому при введении в эту реакцию мономеров необходимо учитывать их способность к побочным реакциям, в частности к циклизации.

Поликонденсация также протекает через три основные стадии.

1. *Образование активных центров (функциональных групп)*. Как правило, при поликонденсации исходные момеры уже содержат активные функциональные группы. Но бывает, что эти группы создаются непосредственно в процессе поликонденсации. Например, при синтезе фенолформальдегидных полимеров активные центры (метильные группы) образуются при взаимодействии фенола с формальдегидом:



Эти группы затем вступают в реакцию поликонденсации между собой.

2. *Рост цепи*. В процессе роста цепи происходит выделение низкомолекулярных веществ. Это приводит к тому, что *состав элементарных звеньев полимера не соответствует составу исходного мономера*. В этом заключается одно из основных отличий реакции поликонденсации от реакции полимеризации.

Особенностью стадии роста цепи при поликонденсации является то, что ее можно представить как сумму однотипных реакций, происходящих между молекулами мономера, димера, тримера и т. д.

3. *Прекращение роста и обрыв цепи*. Вторая характерная особенность реакции поликонденсации – ее *обратимый характер*. При достижении состояния равновесия скорость образования полимера на каждой стадии взаимодействия мономеров равна скорости его разрушения (деструкции). Для получения полимеров с большой молекулярной массой необходимо нарушать это равновесие, удаляя выделяющийся в процессе поликонденсации низкомолекулярный продукт. Для этого или повышают температуру среды, или понижают давление. Первое необходимо для понижения вязкости реакционной среды, которая возрастает по мере течения реакции поликонденсации, а к снижению давления в реакторе прибегают, чтобы высокая температура не разрушала полимер. Таким образом, молекулярная масса полимера и скорость поликонденсации зависят от положения равновесия. Оно, в свою очередь, определяется концентрацией мономера, температурой, катализатором и т. д.

Повышение концентрации мономера ускоряет достижение равновесия и, следовательно, ускоряет поликонденсацию и получение полимера с максимальной молекулярной массой.

Повышение температуры реакции также ускоряет поликонденсацию. Что касается достижения равновесия, то это зависит от теплового эффекта реакции. Если реакция эндотермическая, то с повышением температуры молекулярная масса уменьшается. Так как тепловые эффекты реакций поликонденсации обычно невелики, то и температура реакции мало влияет на молекулярную массу полимера.

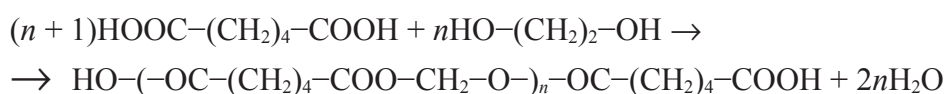
Катализаторы повышают скорость реакции и ускоряют достижение равновесия в системе. Если реакция доводится до равновесия, то катализаторы на молекулярную массу полимера не влияют.

Процесс поликонденсации может прекратиться по многим причинам: вследствие установившегося равновесия в системе, изменения структуры и нарушения эквивалентности функциональных групп, увеличения вязкости реакционной среды и связанного с этим уменьшения подвижности макромолекул. Продукты поликонденсации представляют собой сложную смесь. В ее состав могут входить фракции полимергомологов, низкомолекулярные соединения, некоторое количество не вступивших в поликонденсацию мономеров и даже побочных продуктов.

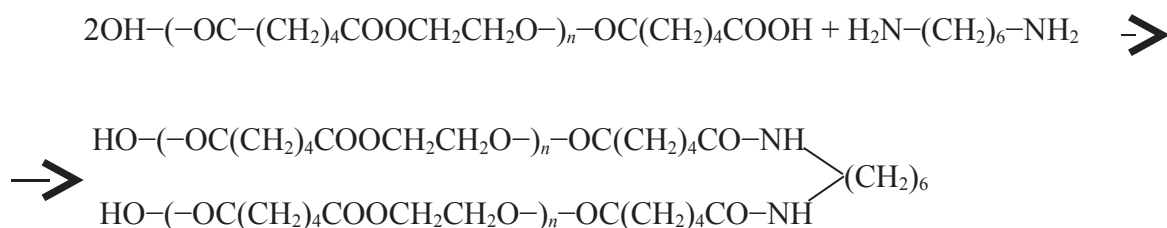
8.5.3. Сополиконденсация и блок-сополиконденсация

Для получения полимеров с разнообразными и полезными свойствами в реакцию поликонденсации вводят несколько различных по природе мономеров. Такая реакция поликонденсации называется *сополиконденсацией* или *совместной поликонденсацией*.

В результате образуются полимеры, макромолекулы которых построены из звеньев, представляющих собой остатки всех мономеров, взятых для проведения поликонденсации. В состав макромолекул эти остатки входят обычно в случайном сочетании, без определенного порядка. Для получения полимеров с регулярным расположением таких звеньев поступают следующим образом. Вначале из двух мономеров синтезируют сравнительно низкомолекулярные гомополимеры – *блоки*. Затем их соединяют между собой звеньями третьего мономера. Такой процесс называется *блок-сополиконденсацией*. Например, реакцию совместной поликонденсации диаминов с полиэфирами начинают с предварительной поликонденсации. При этом необходим некоторый избыток адипиновой кислоты. В результате образуются сравнительно низкомолекулярные блоки, имеющие на обоих концах макромолекулы карбоксильные группы:



Добавляя затем гексаметилендиамин, «сшивают» эти блоки и получают блок-сополимер – полиэфирамид:



8.5.4. Способы проведения поликонденсации

Поликонденсация проводится несколькими способами: в расплаве, в растворе, на границе раздела фаз, в твердой и газообразной фазах. Поликонденсация в *расплаве* проводится тогда, когда исходные мономеры и полимер устойчивы к высоким температурам, при которых обычно проходит реакция (200–280 °С). По окончании поликонденсации выдавливают полимер в виде блока (ленты, полосы, прутка) и после охлаждения его измельчают. Преимущество способа – отсутствие растворителя, который замедляет реакцию и требует своего удаления после реакции и регенерации.

В *растворе* поликонденсацию можно проводить при более низких температурах, что является преимуществом этого способа.

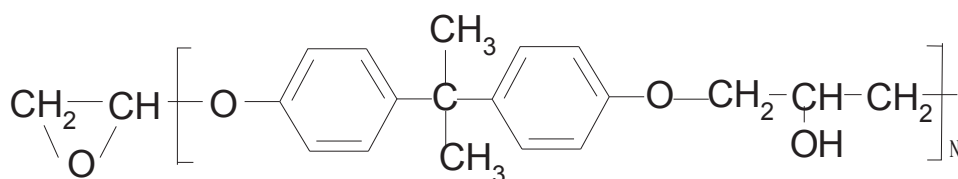
Поликонденсация *на границе раздела фаз* заключается в том, что на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей (например, бензина и воды) поликонденсация протекает мгновенно с образованием пленки полимера. По мере удаления полимера граница раздела фаз освобождается и поликонденсация продолжается.

Поликонденсация *в твердой фазе* изучена недостаточно. Она протекает с большой скоростью при температурах, близких к температурам плавления мономеров.

Поликонденсация *в газообразной фазе* осваивается в производственных условиях для получения мочевино-формальдегидных смол, при котором один из компонентов реакции – формальдегид находится в газообразном состоянии.

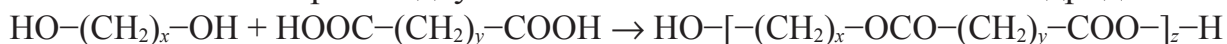
8.5.5. ВМС, получаемые реакцией поликонденсации

Эпоксидные полимеры – полимеры эпихлоргидрина глицерина и 4,4-дигидроксидифенилпропана



Высокие атмосферо- и водостойкие качества. Обладают инертностью ко многим химическим и агрессивным явлениям, проявляют высокие электроизоляционные свойства. Легко совмещаются с другими полимерами, образуя композиты с антикоррозионными свойствами.

Полиэфирные полимеры – образуются при взаимодействии гликолей или многоатомных спиртов с двухосновными кислотами или их ангидридами.



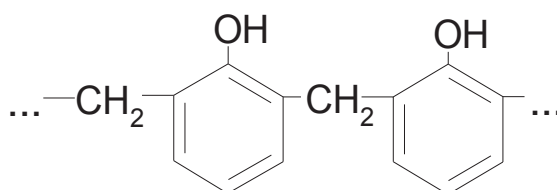
Материалы на их основе обладают высокой атмосферо- и водостойкостью. Волокна не мнутся, не истираются, прочны. Используются при производстве белья, тканей, ковров, лаков, эмалей, грунтовок, материалов для внутренней отделки помещений.

Полиуретаны – полимеры ди- или полиизоцианатов с многоатомными спиртами.

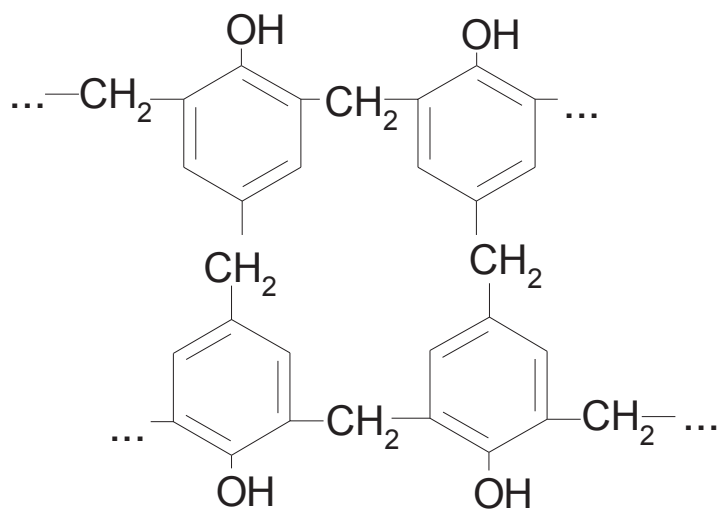


Высокие газо- и атмосферостойкие, тепло- и звукоизоляционные материалы, эластичные и каучукоподобные. Антикоррозионные лаки и клеи, пленкообразующие материалы в лакокрасочной промышленности, изоляционные плиты в строительстве, склеивание резины с металлом и т. д.

Фенолформальдегидные полимеры – продукты поликонденсации фенола или его производных с формальдегидом. Новолачные (линейные) термопластичны и растворимы, резит (пространственные), термореактивны, нерастворимы, резитол – эластичные, резиноподобные соединения, набухающие в органических растворителях. Обладают высокой износ- и коррозионноустойчивостью, электроизоляторы, устойчивы к нагрузкам.

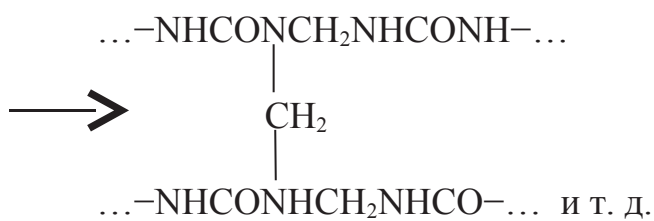


новолачная смола



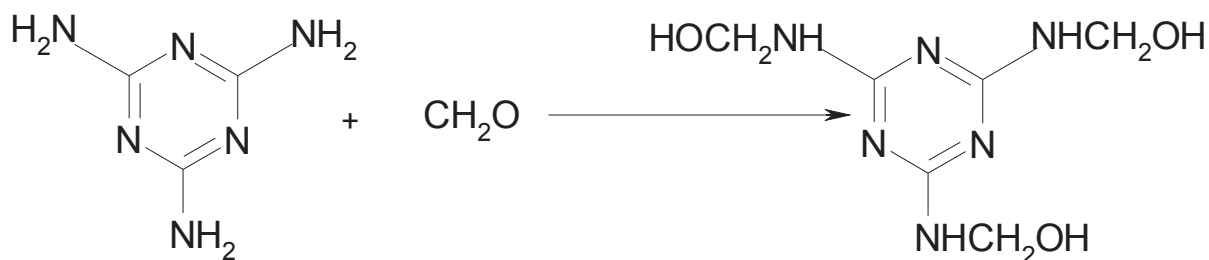
резольная смола

Мочевино-формальдегидные полимеры – получают поликонденсацией мочевины и формальдегида.



Светлоокрашены или бесцветны, светостойки, тверды, термостойки. Отделочные материалы, лаки, клеи, пористые и композиционные материалы.

Меламиноформальдегидные полимеры – продукты взаимодействия меламина с формальдегидом.



Высокие водо- и атмосферостойкие свойства, механически прочны при высокой температуре. В качестве композиционной добавки используются для производства прессматериалов, декоративных бумажно-слоистых пластиков, лаков, красок, водостойкой бумаги и др.

Полиамидные полимеры – продукт поликонденсации ω -аминокарбоновых кислот (см. стр. 50–51). Шелкоподобные, прочные, устойчивые к истиранию ткани.

Полиэфирные волокна (например, полиэтилентерефталатное) – лавсан, терилен, дакрон. Продукт реакции поликонденсации этиленгликоля и терефталевой кислоты. Не мнущееся прочное, устойчивое к истиранию волокно. Ткани на его основе применяются в производстве верхней и нижней одежды, ковровых покрытий (в смеси с шерстью).

Полиакрилонитрильные волокна (нитрон, пан, орлон, крилон, акрил) – продукт полимеризации нитрила акриловой кислоты ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$). Шерстеподобное, прочное и теплопроводное волокно, не требует глажения, легко электризуется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современного человека окружает огромное количество разнообразных товаров, изделий и материалов, полученных с использованием высокомолекулярных соединений (полимеров) – веществ с высокой молекулярной массой (от нескольких десятков тысяч до нескольких миллионов), обладающих уникальным комплексом свойств.

Материалы, которые использовал человек в своей деятельности, всегда играли важную, а часто и определяющую роль в прогрессе цивилизации. Они даже дали названия целым этапам развития человечества: каменный век, бронзовый век, железный век... Конечно, сейчас круг материалов, созданных и используемых в быту и технике, особенно военной, чрезвычайно широк. Однако с небольшой долей пристрастности современную эпоху можно назвать веком полимеров. Прогресс человечества, сопровождаемый не только возрастанием потребностей каждого человека, но и возникновением сложных экологических проблем, неизбежно привел к нехватке природного сырья. Ответом цивилизованного человека стала разработка и организация промышленного производства искусственных материалов. И для создания таких материалов опять-таки выбраны высокомолекулярные соединения.

ВМС – это природные и синтетические вещества с большой молекулярной массой, от нескольких тысяч до нескольких миллионов. К этим соединениям относятся все полимеры. Но понятие «высокомолекулярные соединения» шире, чем понятие «полимеры». Молекулы полимеров построены из множества звеньев – повторяющихся элементов, образующихся в результате взаимодействия и соединения друг с другом одинаковых или разных сравнительно простых молекул – мономеров. ВМС не обязательно имеют такую структуру макромолекул, но подавляющему большинству их свойственно полимерное строение.

Синтетических полимеров известно намного больше, чем природных. Однако самым массовым полимером, используемым в производстве и быту, остается природный полимер целлюлоза. Ее свойствами и особенностями строения макромолекул в значительной степени объясняются свойства бумаги и хлопчатобумажных тканей. Целлюлоза под действием различных химических реагентов может превращаться в бездымный порох и искусственные волокна.

Наиболее важными видами сырья для производства мономеров являются нефть, попутный и природный газы, дающие наиболее чистые соединения.

Из синтетических полимеров наибольшее значение в наши дни приобрели полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, синтетические каучуки стереорегулярного строения.

Полимерные материалы делят на три основные группы: пластические массы, каучуки, химические волокна. Важное значение приобрели также полимерные пленки. По физическим свойствам многие из полимеров подобны переохлажденным жидкостям или стеклу. Поэтому у полимеров нет четкой

температуры плавления, а есть температурная область размягчения. Многим полимерам в большей или меньшей степени свойственна способность находиться в высокоэластичном состоянии.

Полимеры, у которых температура перехода из стеклообразного состояния в высокоэластичное ниже комнатной, называют эластомерами, а те, у которых эта температура выше, – пластиками. Свойства полимеров зависят от строения макромолекулярных цепей, вида химической связи между цепями и элементарными звеньями, молекулярной массы, состава.

Получают полимеры двумя способами.

1. *Полимеризация* – химический процесс, при котором молекулы мономера присоединяются друг к другу без выделения каких-либо химических продуктов. Различают радикальную, ионную, ионно-координационную, ступенчатую полимеризацию и сополимеризацию.

Сейчас синтетические полимеры, выпускаемые в мире, примерно на 80 % состоят из продуктов полимеризации.

2. *Поликонденсация* – химический процесс, при котором происходит побочное выделение молекул небольшого размера. Молекулярная масса нарастает медленно. Процесс можно приостановить на промежуточной стадии, что дает преимущество над реакцией полимеризации.

Значительные достижения различных областей полимерной химии, столь бурно развивающейся в последнее время, повысили интерес работников науки и промышленности к этой отрасли знаний.

До последнего времени объектами производства и исследований являлись исключительно цепные полимеры, длина цепи которых существенно превосходит диаметр. В последнее десятилетие были синтезированы дендримеры – полимеры принципиально иного строения. Дендримеры называют полимерами нового поколения, и им предсказывают большое будущее. Их сейчас уже применяют в биологии, медицине, фармакологии, косметике.

Сегодня область полимерной науки и технологии продолжает активно развиваться. Все это ведет к решению насущной экологической задачи – сохранению живой природы.

Но, несмотря на то, что создание искусственных материалов в какой-то мере обеспечивает природное ресурсосбережение, производство полимеров, а также увеличение отходов полимерной химии вместе с прогрессом человечества убивает и отравляет не только живую природу, но и самого человека, который непосредственно с ней связан.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Какие соединения называются высокомолекулярными? В чем их отличие от низкомолекулярных соединений?
2. Какими физико-механическими свойствами обладают каучуки, пластмассы и волокна? В чем их сходства и различия?
3. Дайте определения: полимер, олигомер, макромолекула, мономер, составное повторяющееся звено, молекулярная масса ВМС, полимеризация, степень (коэффициент) полимеризации, период идентичности, гомополимер, сополимер, блоксополимер, привитые и разветвленные полимеры.
4. Напишите участки макроцепей, отражающие строение натурального каучука и гуттаперчи. Укажите период идентичности для этих форм полимеров.
5. Какие полимеры называются стереорегулярными? Напишите формулы полихлоропрена изотактического, синдиотактического и атактического строения.
6. Опишите свойства линейных, разветвленных и сетчатых полимеров. В чем их отличие?
7. Приведите формулы поливинилхлорида, поливинилиденхлорида, поливинилфторида и политетрафторэтилена.
8. Напишите формулы полибутадиена, *цис*- и *транс*-полиизопрена и полихлоропрена.
9. Какие требования предъявляются к мономерам, используемым в синтезе полимеризационных и поликонденсационных ВМС?
10. Приведите механизм цепной полимеризации. Укажите элементарные акты процесса.
11. Какие методы инициирования применяются при свободно-радикальной полимеризации?
12. Напишите формулы соединений, которые являются регуляторами, замедлителями и ингибиторами при радикальной полимеризации алкенов. Дайте объяснения действию этих веществ.
13. Что такое теломеризация? Приведите механизм процесса.
14. Как влияет концентрация инициатора и мономера, температура и давление на скорость радикальной полимеризации и молекулярную массу образующегося полимера?
15. Напишите формулы катализаторов, которые используются при катионной и анионной полимеризации. В чем их различие?
16. Приведите механизм катионной полимеризации. Какие соединения используются при катионной полимеризации в качестве ингибиторов?
17. Опишите особенности обрыва цепи при анионной полимеризации. Что такое «живые» полимеры?

18. Приведите механизм стереоспецифической полимеризации с использованием катализатора Циглера – Натта.
19. Напишите схему гидролитической полимеризации капролактама.
20. Напишите схему полимеризации циклосилоксанов и циклофосфозенов.
21. Напишите уравнение поликонденсационного равновесия. Как зависит средняя ступень полимеризации от содержания простейшего вещества, выделяющегося при реакции?
22. Напишите схему реакции полирекомбинации на примере диизопропилбензола.
23. Приведите примеры получения блоксополимеров, относящихся к карбоцепному-карбоцепному, гетероцепному-карбоцепному и гетероцепному-гетероцепному типам.
24. Приведите схемы получения привитых сополимеров. Какие методы осуществления привитой сополимеризации без образования гомополимеров используются?
25. Напишите примеры полимераналогичных превращений. Что такое степень превращения, неоднородность по химическому составу?
26. Приведите примеры макромолекулярных реакций. Напишите схему вулканизации природного каучука.
27. Что такое старение полимеров? Приведите формулы стабилизаторов и антиоксидантов. Напишите схемы реакций, в которых они участвуют.
28. Какие полимерные катиониты и аниониты вы знаете? Как осуществляется регенерация ионообменных смол?
29. Приведите формулы сложных эфиров целлюлозы с азотной и уксусной кислотами. Какие тривиальные названия используются для этих производных целлюлозы?
30. Напишите схемы получения полиамидов, полиуретанов и полимочевин.
31. Напишите формулу фрагмента макромолекулы полиметиленоксифенилена (фенолформальдегидной смолы). Какие соединения называются новолаком, резолом и резитом?
32. Нейлон-68 может быть получен при взаимодействии диамина с дихлорангидридом. Напишите схему реакции получения этого полимера.
33. Изобразите схематично участки макроцепей *транс*- и *цис*-полихлоропрена.
34. Напишите формулы фрагментов макромолекулы меламина-формальдегидного полимера линейного и сетчатого строения.
35. Напишите формулы фрагментов макромолекулы мочевино-формальдегидного полимера линейного и сетчатого строения.
36. Изобразите участок макромолекулы полимера, полученного поликонденсацией глицерина и фталевой кислоты.
37. Предложите пути получения из бензола:

- реакцией поликонденсации бифункционального сильнокислотного катионита;
- реакцией сополимеризации монофункционального слабокислотного катионита;
- реакцией сополимеризации монофункционального сильноосновного анионита.

38. Приведите два примера амфолита, один из которых – природного характера.

39. Напишите механизм процесса устранения постоянной жесткости воды с использованием соответствующего ионита.

40. Напишите механизм процесса полимеризации пропилена (катализатор бутилнатрий).

41. Изобразите участок макроцепи сополимера изобутилена и изопрена, имеющего стереорегулярное строение.

42. Изобразите участок макроцепи сополимера винилацетата и стирола.

43. Перечислите основные признаки строения и условия синтеза высокомолекулярных соединений, полученных ионно-координационной полимеризацией.

ТИПОВЫЕ ЗАЧЕТНЫЕ ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Из многочисленных известных форм тестовых заданий здесь используются две: «выбрать правильный ответ» (как правило, из набора не менее 4–8 ответов, из которых правильными могут быть один или несколько) и «установить соответствие». Последняя форма является преобладающей, поскольку дает возможность проверить ассоциативные знания элементов сразу нескольких множеств, т. е. знания не одного, а ряда основных разделов курса «Высокомолекулярные соединения».

А. Установите соответствие

1. Метод синтеза ВМС

Способ получения

- А. Поликонденсация
- Б. Полимеризация
- В. Соплимеризация

ВМС

- 1. Полиизобутилен
- 2. Глифталевая смола
- 3. Бутадиен-нитрильный каучук
- 4. Полиоксиэтилен

5. Капрон
6. Энанти
7. Тетрафторэтилен
8. Полиформальдегид
9. Поливинилацетат
10. Полиакрилонитрил
11. Бутадиен-стирольный каучук
12. Полисахариды
13. Лавсан

2. Происхождение ВМС

Вид ВМС

- А. Искусственные
- Б. Природные
- В. Синтетические

ВМС

1. Бутадиен-стирольный каучук
2. Крахмал
3. Амилопектин
4. Поливинилхлорид
5. Гликоген
6. Поливинилацетат
7. Целлюлоза
8. Ацетилцеллюлоза
9. Тетрафторэтилен
10. Белки
11. Амилоза
12. Вискоза
13. Капрон
14. Эпоксидная смола
15. Полиэтилен
16. Нитроцеллюлоза
17. Полистирол

3. Классификация ВМС

Вид ВМС

- А. Сложноэфирные ВМС
- Б. Полиамидные ВМС
- В. ВМС с простой эфирной связью
- Г. ВМС на основе диеновых мономеров

ВМС

1. Полиизопрен

2. Энанти
3. Амилопектин
4. Капрон
5. Каучук
6. Лавсан
7. Глифталевая смола
8. Энанти
9. Полигликоли
10. Крахмал

4. Номенклатура ВМС

Полиамид

- А. Полиамид-7
- Б. Полиамид-6
- В. Полиамид-6,6

ВМС

1. Нйлон (анид)
2. Капрон
3. Энанти

5. Пластмассы

Наполнители

- А. Хлопчатобумажная ткань
- Б. Стекловолокно
- В. Хлопковая целлюлоза
- Г. Бумага
- Д. Древесная мука

Композиционные пластмассы

1. Карболит
2. Текстолит
3. Стекловолокнит
4. Волокнит
5. Гетинакс

6. Классификация ВМС

Гетероцепные ВМС

- А. Азотсодержащие
- Б. Кислородсодержащие

Карбоцепные ВМС

- В. Полиуглеводороды непредельного ряда
- Г. Галогенпроизводные предельного ряда

Д. Сложные полиэфиры

ВМС

1. Полихлоропрен
2. Полиоксиметилен
3. Полиизобутилен
4. Глифталевая смола
5. Поливинилацетат
6. Полибутадиен
7. Политетрафторэтилен
8. Полисахариды
9. Полиизопрен
10. Полиоксиэтилен
11. Полиметилметакрилат
12. Энانت
13. Лавсан
14. Поливинилхлорид
15. Капрон

7. Классификация ВМС

Вид ВМС

- А. Природные органические ВМС
- Б. Природные неорганические ВМС
- В. Синтетические ВМС
- Г. Искусственные ВМС

Полимер

1. Полиакрилонитрил
2. Натуральный шелк
3. Карбин
4. Динитроцеллюлоза
5. Графит
6. Полиформальдегид
7. Вискоза
8. Шерсть
9. Ацетилцеллюлоза
10. Целлюлоза
11. Капрон

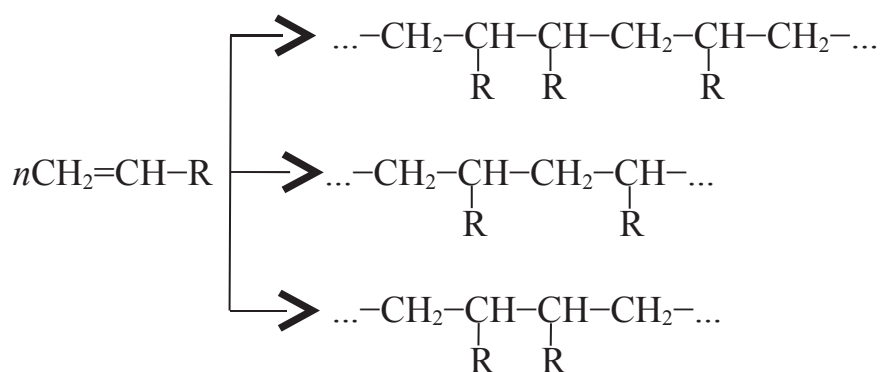
8. Структура ВМС

Последовательность присоединения элементарных звеньев в макроцепи.

- А. «голова – голова»
- Б. «голова – хвост»

В. «неупорядоченное»

Участок макроцепи



9. Структура ВМС

Способ расположения заместителей в элементарных звеньях

- А. Атактический
- Б. Изотактический
- В. Синдиотактический

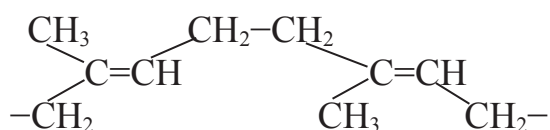
Участок макроцепи

1. $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH---} \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
2. $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH---} \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
3. $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH---} \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
4. $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH---} \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$

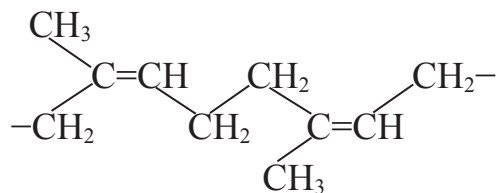
10. Стереοизомерия ВМС

Пространственная структура участка макроцепи

А.



Б.



Строение

1. *цис*-строение
2. *транс*-строение

11. Получение поликонденсата

Кислота (мономер)

- А. γ-аминоэнантовая
- Б. ω-аминокапроновая
- В. γ-аминокапроновая
- Г. ε-аминоэнантовая
- Д. ε-аминокапроновая
- Е. ω-аминоэнантовая

Волокно

1. Капрон
2. Энант

12. Получение ВМС

Функциональные группы в мономере, обеспечивающие поликонденсацию или полимеризацию

А. $-\text{C}=\text{C}<$

Б. $-\text{NH}_2$

В. $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$

Г. $-\text{OH}$

Д. $-\text{COOH}$

Полимер

1. Полиакрилонитрил
2. Сахароза
3. Полипропилен
4. Полиамид-6
5. Глифталевая смола
6. Полиформальдегид
7. Полиметилметакрилат
8. Полистирол
9. Энант

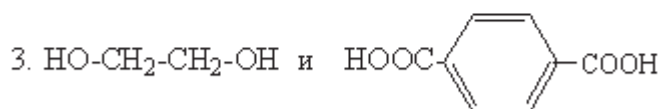
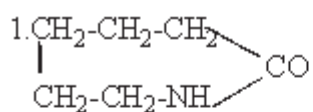
10. Полисахарид
11. Полипептид
12. Полиэтилентерефталат

13. Получение волокон

Волокна

- А. Нйлон
- Б. Капрон
- В. Лавсан
- Г. Энант

Формулы мономеров, из которых получены волокна



14. Получение ВМС

Общая формула мономера $\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{X}}{\text{CH}}$, где

- А. $x = -\text{CH}_3$
- Б. $x = -\text{CH}=\text{CH}_2$
- В. $x = -\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$
- Г. $x = -\text{C}_6\text{H}_5$
- Д. $x = -\text{C}\equiv\text{N}$
- Е. $x = -\underset{\text{CH}_3}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$
- Ж. $x = -\text{OH}$

Полимер

1. Поливиниловый спирт
2. Поливинилацетат
3. Полибутадиен
4. Полиакрилонитрил

5. Полистирол
6. Полиизопрен
7. Полипропилен

15. Получение ВМС

Образование макроцепи полимера происходит за счет:

- А. раскрытия цикла;
- Б. разрыва двойных связей;
- В. взаимодействия одинаковых функциональных групп;
- Г. взаимодействия разных функциональных групп.

Полимер

1. Полиакрилонитрил
2. Полиэтиленгликоль
3. Амилопектин
4. Поливиниловый спирт
5. Глифталевая смола
6. Энанти
7. Полистирол
8. Целлюлоза
9. Капрон
10. Полиметилметакрилат
11. Полиэтиленоксид

16. Получение ВМС

Способ получения ВМС

- А. Сополимеризация
- Б. Поликонденсация
- В. Полимеризация

Полимеры

1. Стирол-метилметакрилат
2. Полиэтиленгликоль
3. Амилопектин
4. Полиамид-6 (капрон)
5. Бутадиен-стирольный каучук
6. Поливинилацетат
7. Полиметилакрилат
8. Полистирол
9. Полиэтилентерефталат
10. Полипропилен

17. Получение ВМС

Для получения поликонденсационных ВМС используются

- А. Мономеры с невзаимодействующими однородными функциональными

группами

Б. Мономеры с невзаимодействующими разнородными функциональными группами

В. Мономеры с взаимодействующими разнородными функциональными группами

Г. Мономеры с взаимодействующими однородными функциональными группами

Общая формула возможного мономера

1. $\text{NH}_2\text{--R--NH}_2$
2. HOOC--R--COOH
3. $\text{H}_2\text{N--R--COOH}$
4. HO--R--OH
5. $\text{H}_2\text{N--R--OH}$
6. HO--R--COOH

18. Механизм полимеризации

Стадии реакции

А. Инициирование

Б. Рост цепи

В. Обрыв цепи

Пример взаимодействия

1. $\text{R}'\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{R}' + \text{CH}_2=\text{CHR} \rightarrow \text{R}'\text{--CH}_2\text{--CHR--CH}_2\text{--CHR}'$
2. $\text{NH}_2 + \text{CH}_2=\text{CHR} \rightarrow \text{H}_2\text{N--CH}_2\text{--}\overline{\text{CHR}}$
3. $\text{R}'[\text{CH}_2\text{--CHR}]_n\text{--CH}_2\text{--CHR}' + \text{R}'\text{--CH}_2\text{--}\dot{\text{CHR}} \rightarrow \text{R}'[\text{CH}_2\text{--CHR}]_n\text{--CH}_2\text{--CHR--CHR--CH}_2\text{--CHR}'$
4. $\text{H}_2\text{N--CH}_2\text{--}\overline{\text{CHR}} + n\text{CH}_2=\text{CHR} \rightarrow \text{H}_2\text{N--CH}_2\text{--CHR}_{n+1}\text{--CH}_2\text{--}\overline{\text{CHR}}$

19. Характерные особенности механизмов полимеризации и поликонденсации

Способ получения

А. Полимеризация

Б. Поликонденсация

Схема реакции:

1. $\text{M}_X + \text{M}_Y \rightarrow \text{M}_{X+Y}$
2. $\text{M}_X + \text{M} \rightarrow \text{M}_{X+1}$
3. ВМС образуется почти сразу после начала реакции и вплоть до завершения ее, в реакционной смеси находятся мономер и полимер большой молекулярной массы. Промежуточные продукты, как правило, не могут быть выделены.
4. ВМС образуются, как правило, только при практически полном завершении реакции. Мономер исчезает почти сразу вследствие образования не-больших полимерных молекул, которые затем реагируют между собой,

превращаясь в более крупные частицы. Промежуточные продукты можно выделить.

5. До достижения сравнительно большой глубины реакции увеличение продолжительности ее практически не влияет на молекулярную массу полимера, растет в основном его качество.

6. Молекулярная масса непрерывно растет в ходе реакции, и лишь при практическом завершении ее образуется высокомолекулярный полимер.

20. Полимеризация

Вид полимеризации

- А. Катионная
- Б. Анионная
- В. Ионно-координационная
- Г. Радикальная

Условия протекания реакции

- 1. Ультрафиолетовое облучение
- 2. Применение электронодонорных катализаторов
- 3. Применение электроноакцепторных катализаторов
- 4. Применение катализатора Циглера – Натта

21. Полимеризация

Используется при полимеризации

- А. Инициатор
- Б. Катализатор

Формула

- 1. $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$
- 2.
$$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_5$$
- 3.
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{O}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
- 4. LiH

22. Поликонденсация

Вид поликонденсационной цепи

- А. Линейная
- Б. Пространственная

Участвуют мономеры

- 1. Глицерин + фталевая кислота
- 2. Фенол (избыток) + формальдегид, катализатор – кислота

3. Этиленгликоль + фталевая кислота
4. Формальдегид (избыток) + фенол, катализатор – основание

23. Полимеризация. Поликонденсация

ВМС

- А. Поливиниловый спирт
- Б. Полиметилметакрилат
- В. Полиакрилонитрил
- Г. Полиэтилентерефталат
- Д. Поливинилацетат

Элементарное звено макроцепи

1. $\dots - \text{OC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \dots$
2. $\dots - \text{CH}_2 - \underset{\substack{| \\ \text{CN}}}{\text{CH}} - \dots$
3. $\dots - \text{CH}_2 - \underset{\substack{| \\ \text{CH}_3 \\ | \\ \text{COOCH}_3}}{\text{C}} - \dots$
4. $\dots - \text{CH}_2 - \underset{\substack{| \\ \text{OSCOCH}_3}}{\text{CH}} - \dots$
5. $\dots - \text{CH}_2 - \underset{\substack{| \\ \text{OH}}}{\text{CH}} - \dots$

24. Поликонденсация

Пара мономеров при поликонденсации

- А. $n\text{HOOC} - \text{R} - \text{COOH} + n\text{HO} - \text{R}' - \text{OH}$
- Б. $n\text{HOOC} - \text{R} - \text{COOH} + n\text{HO} - \underset{\substack{| \\ \text{OH}}}{\text{R}'} - \text{OH}$

Структура и свойства поликонденсационных ВМС

1. Сетчатая структура
2. Линейная структура
3. Могут быть использованы для получения волокон
4. Не могут быть использованы для получения волокон
5. Имеют более высокую температуру плавления
6. Имеют более низкую температуру плавления

25. Свойства ВМС

Отношение ВМС к нагреванию

- А. Термопластичные ВМС

Б. Термореактивные ВМС

ВМС

1. Полиакрилонитрил
2. Глифталевая смола
3. Капрон
4. Резит
5. Резол
6. Полистирол

26. Полимеризация. Поликонденсация

Вид связи между элементарными звеньями
в макромолекулах полимеров

А. С–С

Б. $\begin{array}{c} \text{—C—O—} \\ || \\ \text{O} \end{array}$

В. $\begin{array}{c} \text{—C—O—} \\ || \quad | \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$

Г. —С–О–С–

Полимер

1. Полипропилен
2. Полиэтиленоксид
3. Полипептид
4. Энант
5. Полистирол
6. Крахмал
7. Лавсан

27. Получение ВМС

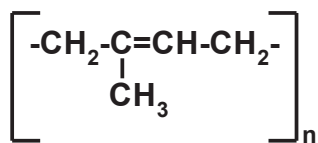
- А. Полимеризация
Б. Поликонденсация

Свойства полимера:

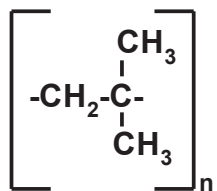
1. Суммарная масса исходных веществ равна массе полимера
2. Суммарная масса исходных веществ не равна массе полимера

28. Общие формулы полимеризационных ВМС

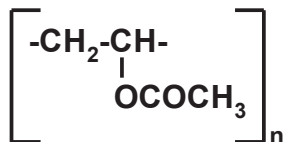
А.



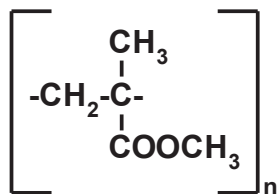
Б.



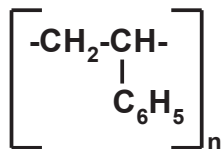
В.



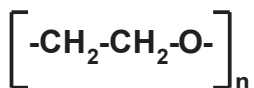
Г.



Д.



Е.



ВМС:

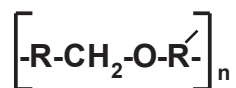
1. поливинилацетат
2. полиизопрен
3. полиизобутилен
4. полистирол
5. полиэтиленоксид
6. полиметилметакрилат

29. Общие формулы ВМС

А.



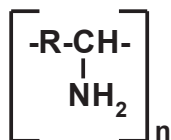
Б.



В.



Г.



ВМС:

1. Полиэфиры (сложные)
2. Полиамид
3. Полиацеталь
4. Полиамины
5. Полиэфиры (простые)

30. Свойства полиэтилена

- А. Низкого давления
- Б. Высокого давления

Структура и свойства:

1. Линейная структура
2. Низкая степень кристалличности
3. Высокая степень кристалличности
4. Более устойчив к высоким температурам
5. Менее устойчив к высоким температурам
6. Плотность низкая
7. Плотность более высокая

31. Происхождение ВМС

- А. Искусственные
- Б. Синтетические
- В. Природные

ВМС:

1. Поливинилхлорид
2. Целлюлоза
3. Вискоза
4. Полиэтилен

- 5. Амилопектин
- 6. Полистирол

32. Получение ВМС

- А. Поликонденсация
- Б. Полимеризация
- В. Сополимеризация

ВМС:

- 1. Полиакрилонитрил
- 2. Лавсан
- 3. Полисахариды
- 4. Бутадиен-нитрильный каучук
- 5. Полиформальдегид

33. Классификация ВМС

- А. Гетероцепные
- Б. Карбоцепные

ВМС:

- 1. Полибутадиен
- 2. Полиэтилентерефталат
- 3. Полиизопрен
- 4. Энант
- 5. Полиоксиэтилен
- 6. Капрон

34. Классификация ВМС

- А. Непредельные галогенпроизводные
- Б. Предельные галогенпроизводные
- В. ВМС с простой эфирной связью

ВМС:

- 1. Полисахариды
- 2. Полихлоропрен
- 3. Поливинилхлорид
- 4. Политетрафторэтилен
- 5. Полиоксиэтилен

35. Получение ВМС

- А. За счет взаимодействия одинаковых функциональных групп
- Б. За счет взаимодействия различных функциональных групп

ВМС:

- 1. Найдон
- 2. Целлюлоза

3. Капрон
4. Полиэтилентерефталат
5. Полигликоли

36. Классификация ВМС

- А. Поликислоты и их производные
- Б. Полиамиды

ВМС:

1. Полипептиды
2. Полиметилметакрилат
3. Поливинилацетат
4. Найлон

Б. Выбор правильного ответа

37. Теломеризация – это:

1. разновидность реакции полимеризации алкенов с образованием больших макроцепей;
2. олигомеризация алкенов;
3. полимеризация, идущая без участия растворителя;
4. полимеризация, идущая с участием растворителя;
5. полимеризация с образованием смеси олигомеров;
6. полимеризация с образованием однородного макропродукта;
7. процесс, в котором концевые группы макроцепи – остатки мономера;
8. процесс, в котором концевые группы макроцепи – части растворителя

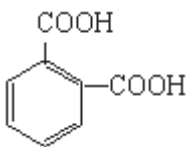
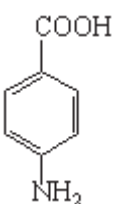
38. Для синтеза «органического стекла» используют

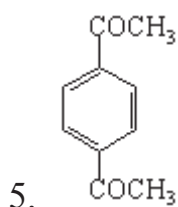
1. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$
2. $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COOCH}_3$
3. $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$

39. Волокно нитрон получают

1. Поликонденсацией адипиновой кислоты и гексаметилендиамина
2. Полимеризацией нитрила акриловой кислоты
3. Поликонденсацией этиленгликоля и терефталевой кислоты
4. Полимеризацией акриловой кислоты

40. Для синтеза волокна лавсан используют:

1. 
2. $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
3. $\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{OH}$
4. 



41. Особенности синтеза и свойств полимеров, полученных ионно-координационной полимеризацией:

1. Процесс идет в отсутствие катализатора
2. Аморфная структура
3. Мягкие условия процесса
4. Стереорегулярное строение макроцепей
5. Пониженная температура плавления
6. Кристаллическая структура
7. Более высокая температура плавления
8. Жесткие условия процесса
9. Процесс идет в присутствии катализатора

42. Превращение макрорадикала:



1. Обрыв цепи
2. Изомеризация
3. Диспропорционирование
4. Инициирование

43. Капрон по сравнению с лавсаном имеет:

1. более высокую кислотостойкость
2. меньшую кислотостойкость
3. большую прочность

44. Мономер натурального каучука:

транс-Бутадиен
 цис-Бутадиен
 транс-Изопрен
 цис-Изопрен

45. Элементарное звено гуттаперчи:

транс-Бутадиен

цис-Бутадиен
транс-Изопрен
цис-Изопрен

46. Для получения капрона используется:

ϵ -Аминокапроновая кислота
 ω -Аминокапроновая кислота
 β -Аминокапроновая кислота

47. Способ получения синтетических каучуков:

Полимеризация
Поликонденсация
Сополимеризация

ЛИТЕРАТУРА

1. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. //Ю.Д.Семчиков. М.: Academia, 2008. – 367 с.
2. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения: учебник для бакалавров. - М.: Юрайт. -2013.- 602 с.
3. Тугов И.И. Химия и физика полимеров. //И.И.Тугов, Г.И.Кострыкина. М.: Химия, 2002. - 432 с.
4. Сахаров И.Ю. Высокомолекулярные соединения. Лекция. - М.: РЭА, 2003.
5. Куренков В.Ф., Бударина Л.А., Заикин А.Е. Практикум по физике и химии высокомолекулярных соединений. – М.: Колос, 2008.
6. Титорский И.А., Дулина О.А. Высокомолекулярные соединения. – М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2008. – 72 с.
7. Симбирских Е.С. Свойства растворов высокомолекулярных соединений. - Мичуринск: Изд-во МичГАУ, 2006. - 25 с.
8. А. А. Тагер. Физическая химия полимеров. // Под ред. А. А. Аскадского. - 4-е изд., перераб. и доп. - М.: Научный мир, 2007
9. Практикум по высокомолекулярным соединениям. // Под ред. В. А. Кабанова. М.: Химия, 1985. – 223 с.
10. Говарикер В.Р. Полимеры. //В.Р.Говарикер, Н.В.Висванатхан, Дж.Шридхар; пер. с англ. М.: Наука, 1990. – 396 с.
11. Шишонок М.В. Структура полимерных тел. // М. В. Шишонок. Мн.: БГУ, 2003. – 38 с.
12. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. // А. М. Шур. М.: Высш. шк., 1981. – 656 с.
13. Энциклопедия полимеров. М.: Большая советская энциклопедия, 1972. 1224 с. Т. 1; 1974. 1032 с. Т. 2;1977. 1152 с. Т. 3.
14. Хохлов А.Р., Кучанов С.И. Лекции по физической химии полимеров. – М.: Мир, 2000. – 192 с.
15. Виноградова С.В. Поликонденсационные процессы и полимеры. – М.: Наука, 2000. – 371 с.

Таблица 1

**Некоторые типы связей между элементарными звеньями
в макромолекулах полимеров**

Тип связи между элементарными звеньями	Структура	Полимеры	
		Синтетические	Природные
Углерод-углеродная связь	$-\text{C}-\text{C}-$	Полимеры виниловой группы	Каучук, гуттаперча
Сложноэфирная связь	$-\text{C}-\text{O}-$ \parallel O	Полиэфиры	Нуклеиновые кислоты (фосфорнокислые эфиры замещенных полисахаридов)
Амидная связь (пептидная)	$-\text{C}-\text{N}-$ $\parallel \quad $ $\text{O} \quad \text{H}$	Полиамиды (наylon)	Белки, шерсть, натуральный шелк
Простая эфирная связь	$-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$	Полиоксиметилен, полиоксиэтилен	Полисахариды (целлюлоза, крахмал)

Классификация карбоцепных ВМС

Предельные углеводороды и их производные

Предельные углеводороды:

Полиэтилен	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \right]_n$
Полипропилен	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
Полиизобутилен	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
Поливинилбензол (полистирол)	$\left[-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}- \right]_n$

Галогенпроизводные предельных углеводородов

Поливинилхлорид	$\left[-\text{CH}_2-\text{CHCl}- \right]_n$
Поливинилиденхлорид	$\left[-\text{CH}_2-\text{CCl}_2- \right]_n$
Политетрафторэтилен	$\left[-\text{CF}_2-\text{CF}_2- \right]_n$

Спирты, их простые и сложные эфиры

Поливиниловый спирт	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{OH} \end{array} \right]_n$
Полиаллиловый спирт	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right]_n$
Простые эфиры поливинилового спирта	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{OR} \end{array} \right]_n$
Поливинилацетат	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array} \right]_n$

Ацетали:

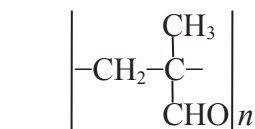
Поливинилформаль	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \quad \text{CH}_2-\text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$
Поливинилбутираль	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH} \quad \text{CH}_2-\text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH} \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \right]_n$

Альдегиды и кетоны:

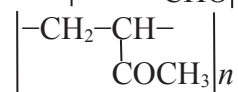
Полиакролеин	$\left[-\text{CH}_2-\underset{\text{CHO}}{\text{CH}}- \right]_n$
--------------	---



Полиметилакролеин

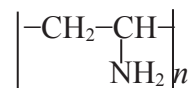


Поливинилметилкетон

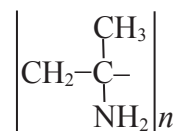


Амины и нитросоединения:

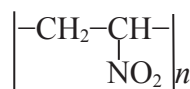
Поливиниламин



Поливинилметиламин

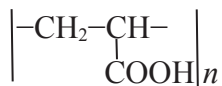


Полинитроэтилен

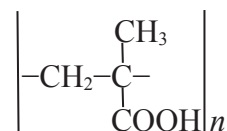


Кислоты и их производные:

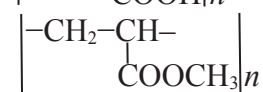
Полиакриловая кислота



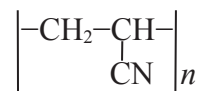
Поли – α – метакриловая кислота



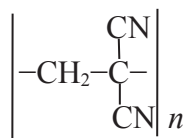
Полиметилакрилат



Полиакрилонитрил



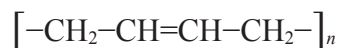
Поливинилиденцианид



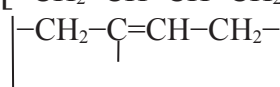
Непредельные углеводороды и их производные

Непредельные углеводороды

Полибутадиен



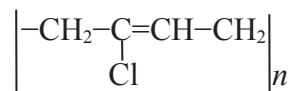
Полиизопрен





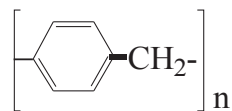
Галогенпроизводные непредельных углеводов

Полихлоропрен

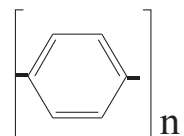


Ароматические углеводороды

Полиметиленилфенилены



Полифенилены

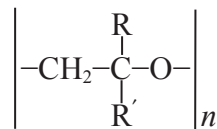


Классификация гетероцепных ВМС

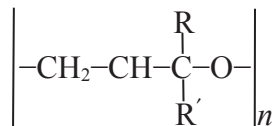
Кислородсодержащие полимеры

Простые полиэфиры:

Полиоксиэтилен и его производные

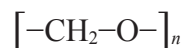


Полиоксипропилен и его производные



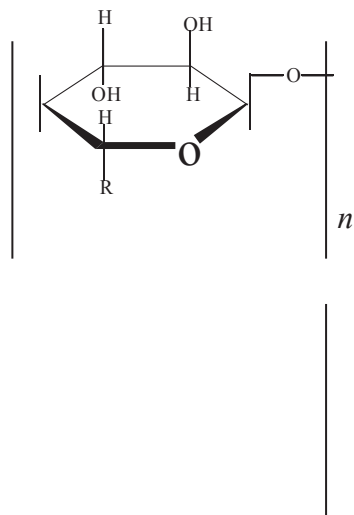
Полиацетали:

Полиоксиметилен

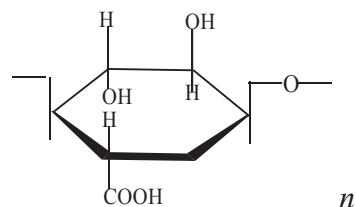


Полисахариды

где R = H или CH₂OH



Полиуроновые кислоты

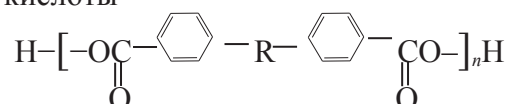


Сложные полиэфиры



где R – радикал гликоля; R' – радикал непредельной или ароматической кислоты

Полиангидриды

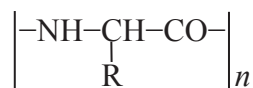


R-двухвалентный радикал
 $-(\text{CH}_2)_m-$ или $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-$

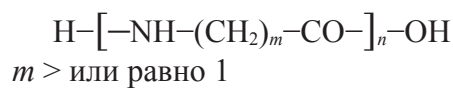
Азотсодержащие полимеры


Белки

Полипептиды

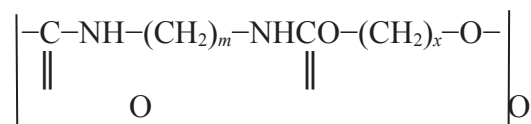


Полиамиды



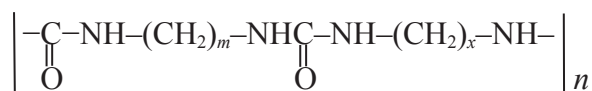
где R и R' – $(\text{CH}_2)_m$ или 

Полиуретаны



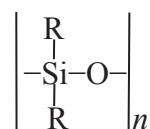
n

Полимочевина



Элементорганические полимеры

Кремнийорганические полимеры



Природные волокна

Название волокна (группы волокон)	Международное торговое название	Вещество, составляющее основу волокна	Формула полимера	Свойства волокон	Изделия из волокна
Хлопок	<i>Cotton</i>	Целлюлоза	$(C_6H_{10}O_5)_n$	Прочное, мягкое, гигроскопичное, удерживает загрязнения	Белье, трикотаж
Шелк	<i>Silk</i>	Смесь различных белков	$\begin{array}{c} (-NH-CH-CO-) \\ \\ R \end{array}$	Прочное, гладкое, блестящее, шелестящее	Верхний трикотаж, платки, галстуки
Шерсть	<i>Wool</i>	Смесь различных белков	$\begin{array}{c} (-NH-CH-CO-) \\ \\ R \end{array}$	Невысокая прочность, гигроскопичное, «колючее», сохраняет тепло	Верхний трикотаж, пальто, шинели, валенки

Чигорина Татьяна Михайловна

Химия высокомолекулярных соединений

Учебно-методическое пособие
для студентов факультета химии, биологии и биотехнологии

Редактор
Компьютерная верстка

Подписано в печать _____. Формат 60×84 1/16.
Бумага для множительных аппаратов. Гарнитура «Таймс».
Печать на ризографе. Усл. печ. л. _____. Уч.-изд. л. _____.
Тираж 50 экз. Заказ № _____

Оригинал-макет изготовлен в редакционно-издательском отделе
ФГБОУ ВО «СОГУ»
Адрес: 362025, Владикавказ, ул. Ватутина, 46.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

**ФГБОУ ВО «СЕВЕРО-ОСЕТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ КОСТА ЛЕВАНОВИЧА ХЕТАГУРОВА»**

Т.М. Чигорина

**«Высокомолекулярные соединения»
Практикум**

для студентов 4 курса (бакалавриат), направление – химия (04.03.01)
цикл общепрофессиональных дисциплин, федеральный компонент

Владикавказ - 2018

Печатается по решению кафедры органической химии факультета химии, биологии и биотехнологии ФГБОУ ВО «СЕВЕРО-ОСЕТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. К.Л.ХЕТАГУРОВА»
(протокол № 2 от 5 ноября 2018 года)

Чигорина Т.М. Практикум «Высокомолекулярные соединения»: учеб.-метод. пособие для студентов химико-технологического факультета (бакалавриат), направление – химия (04.03.01) / Т.М.Чигорина; ФГБОУ ВО «Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л.Хетагурова» – Владикавказ, 2018. – 140 с.

Рецензенты: *Гагиева Л.Ч.*, к.б.н., зав. кафедрой химической технологии ФГБОУ ВПО "Горский ГАУ";
Ефимов К.Ф., к.б.н., доцент кафедры биологии и гистологии СОГМА

Настоящая методическая разработка написана в соответствии с требованиями нового образовательного стандарта и полностью соответствует учебной программе курса «Химия высокомолекулярных соединений». В ней отражен авторский подход к изложению учебного материала, выраженный в подборке лабораторных работ, заданий, оформлений результатов практических исследований.

Методическая разработка содержит набор вопросов и тестовых заданий для контроля (и самоконтроля) знаний студентов факультета химии, биологии и биотехнологии, изучающих дисциплину «Химия высокомолекулярных соединений».

© ФГБОУ ВО «Северо-Осетинский
государственный университет им.
К.Л.Хетагурова», 2018

СОДЕРЖАНИЕ

Рабочий план семинарских и лабораторных занятий

4

Лабораторная работа 1. Изучение реакции полимеризации стирола в массе.....	6
Лабораторная работа 2. Влияние природы растворителя на молекулярную массу бутилметакрилата.....	8
Лабораторная работа 3. Определение константы диссоциации полимерной кислоты методом потенциометрического титрования.....	9
Лабораторная работа 4.	10
Лабораторная работа 5.	12
Лабораторная работа 6.	14
Лабораторная работа 7.	15
Лабораторная работа 8.	16
Лабораторная работа 9.	17
Лабораторная работа 10.	20
Лабораторная работа 11.	29
Вопросы к зачету.....	32
Вопросы к экзамену.....	33
Контрольные задания для самостоятельной работы.....	35
Типовые зачетные тестовые задания.....	37
Литература.....	43

РАБОЧИЙ ПЛАН СЕМИНАРСКИХ И ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ по дисциплине «Химия высокомолекулярных соединений»

Тема занятия	Контроль, СР, КР
Лабораторная работа №1. Термическая полимеризация. Синтез полистирола и полиметилметакрилата радикальной полимеризацией в массе.	Исследовать влияние условий полимеризации на свойства полимера. Сделать выводы о влиянии исследуемого фактора на процесс получения полимера.
Семинар 1. Синтез полимеров. Радикальная и ионная полимеризации.	Написать реакции полимеризации стирола и метилметакрилата, инициированные пероксидами, протонными кислотами, щелочными металлами. Решить задачи по кинетике полимеризации.
Лабораторная работа №2. Полимеризация в суспензии. Синтез полистирола радикальной полимеризацией в суспензии.	Представить кинетические уравнения, описывающие процесс полимеризации в суспензии. Определить выход полимера.
Семинар 2. Способы проведения полимеризации. Сополимеризация.	Сравнить способы проведения полимеризации: в блоке, в растворе, эмульсии и суспензии. Решить задачи по определению состава сополимеров.
Лабораторная работа №3. Полимеризация в растворителе.	Синтезировать полистирол в растворителе. Сделать выводы об особенностях процесса. Определить выход и молекулярную массу полимера.
Семинар 3. Синтез полимеров методом поликонденсации.	Изложить основные моменты теории Карозерса. Вывести уравнение для расчета молекулярной массы поликонденсационных полимеров. Объяснить механизм равновесной поликонденсации.
Лабораторная работа №4. Синтез полимеров методом поликонденсации.	Провести синтез резольной смолы. Изучить механизм образования полимера. Описать химизм отверждения резола.
Семинар 4. Основные отличия поликонденсационных процессов от полимеризационных. Синтез	Написать реакции гидролитической поликонденсации капролактама, реакции синтеза полиэтилен-терефталата. Решить задачи по

полиамидов и полиэфиров.	уравнениям Карозерса и Коршака.
Лабораторная работа №5. Химический метод определения молекулярных масс полимеров.	Освоить анилиновый метод определения карбоксильных групп и рассчитать среднюю молекулярную массу полиэтилентерефталата.
Семинар 5. Способы определения молекулярных масс полимеров.	Изложить основные методы определения среднечисловой и средневесовой молекулярных масс полимеров.
Лабораторная работа №6. Вискозиметрический способ определения молекулярной массы полимеров.	Измерить вязкость растворов полимеров и вычислить молекулярную массу полимеров по результатам эксперимента в соответствии с уравнением Марка - Хаувинка.
Семинар 6. Растворы полимеров.	Изложить теорию разбавленных растворов полимеров. Решить задачи с использованием уравнения Марка-Куна-Хаувинка. Сделать выводы из уравнения Флори - Хаггинса. Решить задачи с использованием классической теории растворов.
Семинар 7. Химические превращения полимеров.	Написать уравнения, иллюстрирующие полимераналогичные превращения полимеров. Привести примеры привитой и блоксополимеризации.
Лабораторная работа №7. Идентификация полимеров.	Провести качественный анализ полимеров с целью идентификации. Проверить поведение полимеров в пламени газовой горелки, взаимодействия полимеров с щелочным раствором фуксина, реакцию Шторха-Моравского.
Лабораторная работа №8. Качественный анализ полимеров.	Провести идентификацию полимеров по продуктам пиролиза и по растворимости в органических растворителях.
Семинар 8. Аналитический контроль полимеров.	Изложить методы качественного и количественного анализа полимеров: физико-химические свойства, растворимость, элементарный анализ, функциональный анализ.

ПРАКТИКУМ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

Изучение кинетики полимеризации стирола в массе

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

1. Определение скорости полимеризации стирола по изменению показателя преломления реакционной смеси.
2. Определение порядка реакции полимеризации по инициатору.

Реактивы

Стирол перегнанный
 Перекись бензоила или динитрил азо-бис-изомасляной кислоты
 Петролейный эфир

Оборудование

Пробирки с пришлифованными пробками на 20-25 см ³	Термостат на 70°C..... 1 шт. Часовые стекла 3 шт. Стаканы емк. 100 см ³ 3 шт.
--	--

Методика работы. В три пробирки с пришлифованными пробками помещают по 15 мл раствора перекиси бензоила (динитрила азо-бис-изомасляной кислоты) в стироле концентрацией соответственно 0,2; 0,5 и 1% от массы мономера.

Пробирки продувают азотом в течение 5 мин и помещают в термостат с температурой 70°C. Через 10 мин после начала термостатирования из каждой пробирки стеклянной палочкой на часовое стекло отбирают несколько капель мономера для определения показателя преломления n_D . Пользуясь табл. 1.1, определяют глубину превращения стирола в полистирол в данный момент времени.

Таблица 1.1. Зависимость n_D от степени превращения стирола в полистирол

Степень превращения стирола, %	Показатель преломления	Степень превращения стирола, %	Показатель преломления	Степень превращения стирола, %	Показатель преломления	Степень превращения стирола, %	Показатель преломления
0	1,5420	11	1,5475	21	1,5518	31	1,5548
2	1,5429	12	1,5482	22	1,5520	32	1,5552
3	1,5435	13	1,5488	23	1,5523	33	1,5556
4	1,5441	14	1,5492	24	1,5525	34	1,5563
5	1,5446	15	1,5495	25	1,5528	35	1,5568
6	1,5451	16	1,5500	26	1,5531	36	1,5574
7	1,5455	17	1,5504	27	1,5534	37	1,5577
8	1,5461	18	1,5508	28	1,5537	38	1,5581
9	1,5465	19	1,5511	29	1,5540	39	1,5584
10	1,5468	20	1,5515	30	1,5543	40	1,5589

Метод определения скорости полимеризации стирола по изменению показателя преломления основан на том, что чистый мономер и раствор полимера в мономере имеют разные n_D . Следовательно, измеряя n_D во времени, можно судить о степени превращения мономера в полимер, т.е. о глубине реакции на той или иной стадии процесса.

Для каждой концентрации инициатора при данной температуре отбирают не менее пяти проб. Время, через которое определяют выход полимера, зависит от скорости полимеризации мономера; оно выбирается с таким расчетом, чтобы степень превращения мономера в последней пробе не превышала 15%.

Полученные данные вносят в табл. 1.2.

Таблица 1.2.

Загрузка, г		Концентрация инициатора, % от массы мономера	Время полимеризации, мин.	n_D смеси	Выход полимера	
мономера	инициатор				г	%

По результатам табл. 1.2. для каждой концентрации инициатора строят график в координатах время полимеризации (в мин) – выход полимера (в %). Затем по конверсии мономера за определенный отрезок времени рассчитывают скорость полимеризации v [в моль/(л с)] по формуле

$$v = \frac{x\rho \cdot 1000}{M \cdot \tau \cdot 60 \cdot 100}$$

где x – выход полимера за время τ , %; ρ – плотность мономера, г/см³; M – масса 1 моля мономера, г/моль; τ – время полимеризации, мин.; $x\rho \cdot 1000$ – выход полимера при полимеризации 1 л мономера.

Концентрацию инициатора (в моль/л) находят по формуле

$$[I] = \frac{g \cdot 1000}{V \cdot M_u}$$

где g – навеска инициатора, г; M_u – молекулярная масса инициатора; V – объем загрузки (15 мл).

Затем находят логарифмы скоростей полимеризации и концентрации инициатора. Результаты расчетов вносят в табл. 1.3.

Таблица 1.3.

Концентрация инициатора		Время полимеризации, мин	Выход полимера, %	Скорость полимеризации, моль/(л · с)	lg v	lg I
%	моль/л					

По полученным данным строят график в координатах $\lg[I]$ – $\lg v$. Вычисляют тангенс угла наклона $\operatorname{tg} \alpha$ полученной прямой, который численно равен порядку реакции по инициатору.

Как следует из уравнения, скорость реакции:

$$v = R[I]^{1/2}$$

$$\lg v = \lg R + 0,5 \lg [I]$$

где $[I]$ – концентрация инициатора.

Если тангенс угла наклона прямой $\lg v = f(\lg[I])$ равен или близок к 0,5, то, значит, что закон соблюдается.

- Задание.** 1. Высадить и высушить полимеры из всех трех пробирок.
2. Провести вискозиметрические измерения.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

Влияние природы растворителя на молекулярную массу полиметилметакрилата

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

1. Проведение полимеризации в различных растворителях.
2. Определение молекулярной массы полимеров вискозиметрическим методом.

Реактивы

Метилметакрилат	Хлористый метилен
Перекись бензоила	Бензоил
Диоксан	Петролейный эфир
Ацетон	

Оборудование

Колбы круглодонные.....	4 шт.	Термостат	1 шт.
Холодильники шариковые	4 шт.	Вискозиметр.....	1 шт.
.....	1 шт.	Секундомер.....	1 шт.
Стакан емк. 100см ³	4 шт.		
Фарфоровые чашки.....			

В стакане емкостью 100 см³ растворяют 0,4 г перекиси бензоила в 40 г метилметакрилата. В четыре круглодонные колбы помещают по 10 г мономера и по 40 г растворителя (диоксан, ацетон, хлористый метилен, бензол). Колбы соединяют с обратными холодильниками и помещают в термостат при 70°C. Реакцию ведут в течение 3 ч. По окончании реакции колбы охлаждают и добавляют осадитель - петролейный эфир (при осаждении из бензола и хлористого метилена) или воду (при осаждении из диоксана и ацетона). *Все работы проводить под тягой!* Полученные полимеры выпадают в осадок. Маточный раствор сливают, а полимеры количественно переносят в фарфоровые чашки и сушат до постоянной массы.

Вискозиметрические измерения проводят в растворе хлороформа. Значения молекулярной массы полимера определяют по формуле $[\eta] = RM^{\alpha}$. Значения R_m и α для полиметилметакрилата в хлороформе равны - $R_m \cdot 10^4 = 0,63; \alpha = 0,8$.

- Задание.** 1. Определить выход полимера во всех четырех опытах.
2. Провести вискозиметрические измерения всех образцов; определить значение $[\eta]$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3
Определение константы диссоциации полимерной кислоты методом
потенциометрического титрования

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

1. Построение кривой потенциометрического титрования полиакриловой кислоты.
2. Построение графика зависимости $pK=f(\alpha)$, определение $pK_{\text{хар}}$ поликислоты.

Реактивы

Полиакриловая кислота,
0,03%- ный раствор

Едкий натр, 0,1 н. раствор

Оборудование

Ламповый потенциометр
ЛПУ-01 со стеклянным и
каломельным электродом

Магнитная мешалка
Микробюретка на 10 мл
Стакан емк. 100 мл

Методика работы. В стакан наливают 20 мл 0,03%-ного раствора полиакриловой кислоты, устанавливают его на магнитную мешалку и титруют 0,1 н. раствором NaOH. Раствор щелочи прибавляют по 2 – 3 капли, но не более 0,5 мл, выжидают 1 мин, чтобы установилось равновесие, и замеряют показания прибора. Результаты вносят в таблицу 1.

Таблица 1

№ пробы	Объем раствора NaOH, мл	pH	α	$1-\alpha$	$\frac{\alpha}{1-\alpha}$	$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$	$pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$

По данным табл. 1 строят график зависимости $pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$ от α и определяют характеристическую константу диссоциации полиакриловой кислоты $pK_{\text{хар}}$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4
Полимеризация в массе (блоке)

1.1. Цель работы:

Исследование влияния условий полимеризации на свойства полистирола, полиметилметакрилата, получаемого термической радикальной полимеризацией в массе.

1.2. Подготовка к работе:

1. Изучить закономерности радикальной полимеризации по конспекту лекций и рекомендованной литературе.
2. В рабочей тетради представить:
 - а) схемы реакций отдельных стадий полимеризации;
 - б) кинетические уравнения, описывающие процесс полимеризации в массе.
3. Написать уравнение полимеризации стирола, метилметакрилата в присутствии перекиси бензоила (ПБ).
4. Подготовить и заполнить таблицы для записи результатов.

1.3. Рабочее задание:

1. Провести полимеризацию стирола, метилметакрилата в условиях одного из следующих вариантов:
 - а) температура 60, 70 и 80°C; количество ПБ 0,5% масс. (от мономера); продолжительность 3 часа;
 - б) температура 80°C; количество инициатора ПБ 0,1%; 0,3%; 0,5% и 0,7% масс. (от мономера); продолжительность 3 часа;
 - в) температура 80°C; количество инициатора ПБ 0,3% и 0,5% масс. (от мономера); продолжительность 2 или 3 часа;
 - г) температура 90°C; количество инициатора ПБ 0,1%; 0,5% масс. (от мономера); продолжительность 1, 2 и 3 часа.
2. В каждой ампуле определить:
 - а) выход полимера (в г и %);
 - б) скорость полимеризации (в %/час или %/мин, в моль/л·сек).
3. Полученные результаты свести в таблицу и построить графики зависимости скорости полимеризации от исследуемого фактора.
4. Сделать выводы о влиянии исследуемого фактора на процесс полимеризации мономера.

1.4. Реактивы и приборы:

Реактивы

Стирол	9-10 г;
Метилметакрилат	9-10 г;
Перекись бензоила (по заданию);	
Толуол	80-100 мл;
Этанол (гидролизный) или петролейный эфир	400-600 мл

Приборы

Ампулы;
Микробюретка емкостью 5 мл;

Колбы конические емкостью 50 мл;
 Капельная воронка;
 Стаканы емкостью 250 мл;
 Воронка;
 Чашки Петри

1.5. Методические рекомендации по выполнению экспериментальной части

В четыре ампулы загружают указанное в задании количество инициатора и по 2 г стирола. Ампулы закрывают корковыми пробками. После растворения инициатора ампулы помещают в термостат с заданной температурой и выдерживают необходимое время. По окончании полимеризации охлаждают ампулы, полимер растворяют в ароматическом или хлорированном углеводороде, осаждают в спирт или петролейный эфир, проверяя полноту осаждения.

Полимер промывают осадителем, отфильтровывают и сушат в предварительно взвешенных чашках Петри сначала на воздухе, а затем в термостате при 60-70°C или в вакуум-шкафу при 30-40°C до постоянной массы.

1.6. Форма записи результатов

№ опыта	Загрузка						Т, °С	Время, ч	Выход полимера		Скорость полимернизации	
	Мономер			Инициатор					г	%	%/ %/мин	моль/л·с
	г	моль	моль/л	г	%	моль/л						

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

Полимеризация в суспензии

1.1. Цель работы:

Исследование влияния условий полимеризации на свойства полимера, получаемого радикальной полимеризацией в суспензии.

1.2. Подготовка к работе:

1. Изучить закономерности радикальной полимеризации по рекомендованной литературе и конспекту лекций.
2. В рабочей тетради представить:
 - а) схемы реакций отдельных стадий полимеризации;
 - б) кинетические уравнения, описывающие процесс полимеризации в суспензии (зависимость скорости полимеризации и молекулярной массы от температуры проведения реакции, от времени синтеза, от концентрации инициатора).
3. Написать уравнение полимеризации стирола, метилметакрилата в присутствии перекиси лаурила и динитрила азо-бис-изомасляной кислоты в качестве инициатора.
4. Подготовить и заполнить таблицы для записи результатов.

1.3. Рабочее задание:

1. Провести полимеризацию стирола, метилметакрилата по одной из рецептур, приведенных в таблице, при следующем режиме: 85-90°C -2ч., 98-100°C -1 ч.
2. Определить выход полимера (в г и %).
3. Результаты опытов свести в таблицу.

1.4. Приборы и реактивы:

Реактивы:

Стирол, метилметакрилат (свежеперегнаные) - 20-40 мл;
дистиллированная вода - 40 мл;
перекись лаурила или ДАК - в соответствии с рецептурой;
стабилизатор - в соответствии с рецептурой;

Приборы:

Прибор для суспензионной полимеризации (рис. 1.);
водяная баня;
колба Бунзена;

воронка Бюхнера;

чашка Петри или часовое стекло

Таблица 2

Форма записи результатов

№	Загрузка								T, °C	вре- мя, час.	Выход полимера	
	мономер		инициатор		вода		стабильза- тор				г	%
	г	вес. ч.	Вес. ч.	% от мон.	Вес. ч.	% от мон.	Вес. ч.	% от мон.				

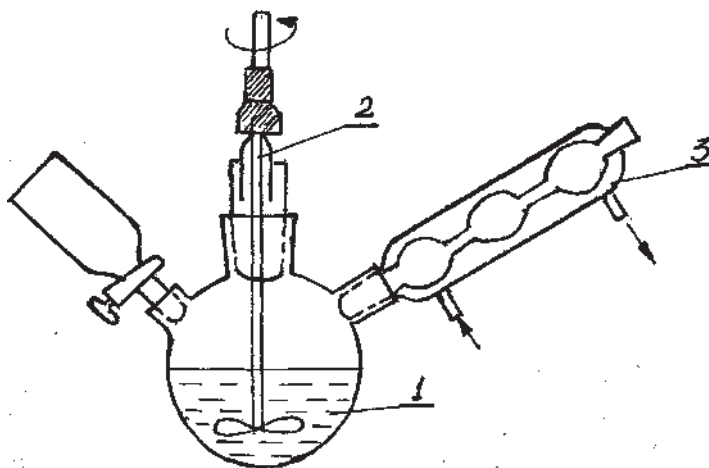


Рис.1 Прибор для суспензионной полимеризации

1 - круглодонная 3^х-горлая колба

2 - мешалка с приводом и гидрозатвором

3 – обратный холодильник

1.5. Методические рекомендации по выполнению экспериментальной части

В стакане (или пробирке) растворяют 0,34 г поливинилового спирта в 60г дистиллированной воды при нагревании до 60°C.

Водный раствор поливинилового спирта, охлажденный до комнатной температуры, заливают в 2^х-3^х-горлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником.

Затем отдельно в мономере растворяют инициатор: перекись лаурила или динитрил азо-бис-изомасляной кислоты. После полного растворения инициатора стирол выливают в колбу.

Включают мешалку, пускают воду в холодильник и опускают колбу в водяную баню. При интенсивном перемешивании поднимают температуру до 80°C и проводят полимеризацию по заданному режиму.

Скорость мешалки регулируют так, чтобы стирол разбивался на отдельные шарики (гранулы) небольшой величины, не соединяясь в общую массу. Установленную в начале процесса постоянную скорость мешалки необходимо поддерживать в течение всего процесса полимеризации, не допуская остановки мешалки во избежание слипания шариков и образования бесформенного комка полимера

В бане рекомендуется поддерживать заданную температуру, не допуская перегрева

Контролем окончания реакции может служить опускание шариков полистирола на дно колбы вследствие увеличения их плотности при кратковременной остановке мешалки.

Готовый продукт отфильтровывают, промывают, просушивают и взвешивают.

Промывку осуществляют дистиллированной водой, используя воронку Бюхнера и колбу Бунзена. Промытые гранулы переносят во взвешенную Чашку Петри и сушат при 50°C в термостате или сушильном шкафу.

Таблица 1

Рецептуры для получения полистирола в суспензии (в вес. г)

Компоненты	Номер рецептуры	
	1	2
Стирол	10	10
Вода дистиллированная	60	25
Перекись лаурила	0,5	-
Поливиниловый спирт	0,34	0,5
Динитрил азо-бис-изомасляной кислоты	-	0,1

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6

Полимеризация стирола в растворе

Цель работы: синтез полистирола в условиях растворной полимеризации, определение выхода полимера (конверсии мономера), характеристической вязкости его раствора, средней молекулярной массы и степени полимеризации.

Реактивы:

Стирол ($d_4^{20} = 0,906$)	5,0 г
Инициатор (азодиизобутиронитрил)	0,3 г
Изопропиловый (этиловый) спирт	50 см ³

Приборы:

Пробирка (100-150 см³), обратный холодильник, баня водяная, колба Бунзена, воронка Бюхнера, вискозиметр Оствальда - Пинкевича, воронка, цилиндры мерные, пипетки, стаканчики, бюксы, шкаф сушильный, фильтры, секундомер, весы аналитические.

В реактор с обратным холодильником, помещенный в водяную баню, загружают 5 г перегнанного, не содержащего ингибитора стирола, 50 см³ спирта (изопропилового или этилового). В этой смеси растворяют 0,3 г инициатора. Содержимое реактора нагревают и при слабом кипении выдерживают в течение 2,5-3,0 часов. Через 30-40 минут после начала нагревания из раствора начинает выпадать белый осадок полимера. После охлаждения реактора полимер отделяют декантацией, промывают чистым спиртом и сушат на воздухе. Высушенный полимер взвешивают и рассчитывают выход полистирола. $M_{ср.}$ определяют вискозиметрическим методом.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7

Поликонденсация фенола с альдегидами

1.1. Цель работы:

Практическое изучение процесса неравновесной поликонденсации фенола и формальдегида и свойств получаемых продуктов.

1.2. Подготовка к работе:

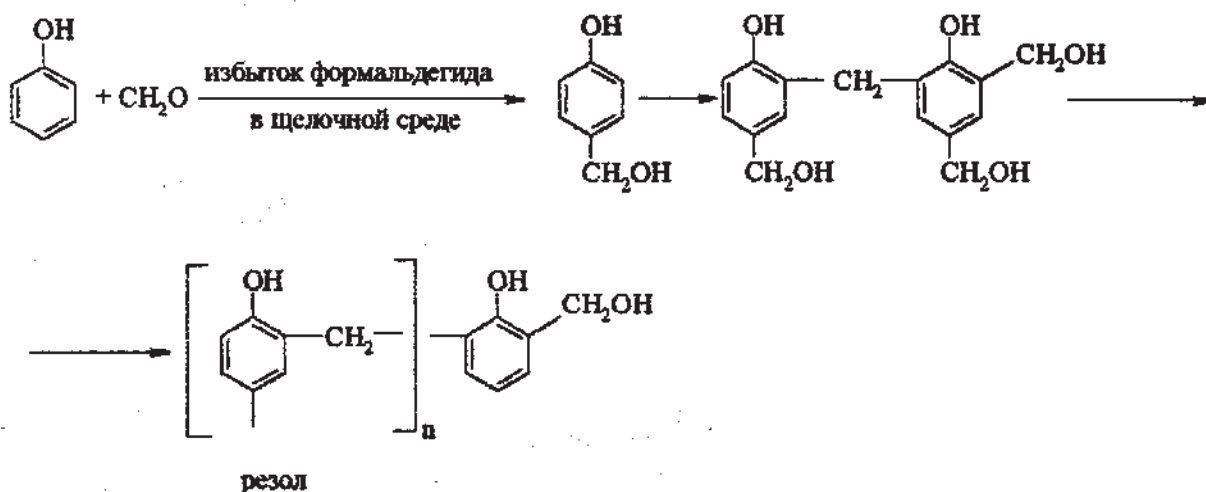
1. Изучить механизм образования резольного полимера, роль молярного соотношения мономеров.

2. В рабочей тетради представить:

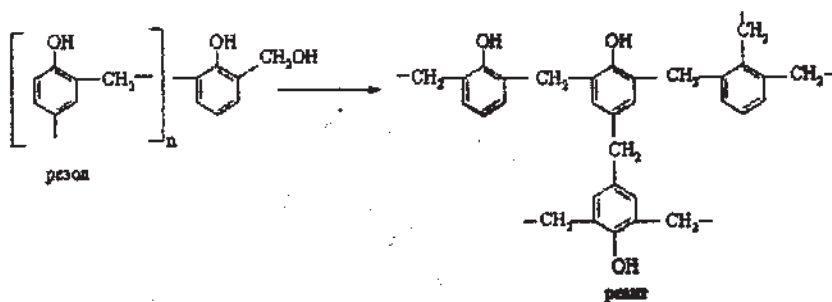
- а) суммарное уравнение синтеза резольного полимера;
- б) химизм отверждения резола.

Образование полиметилеифенолов пространственного строения

1 стадия:



2 стадия



1.3. Рабочее задание:

- Провести поликонденсацию фенола с формальдегидом при температуре 90°C.
- Определить линейность строения полимера.
- Получить резит.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8

Определение молекулярной массы полимеров химическим методом

Реактивы:

Анилин (х.ч.), свежеперегнанный при рост. 15 мм рт.ст.;
Едкий натр (х.ч.), 0,05 н раствор в 95%-м этиловом спирте;
Фенолфталеин 0,1%-й спиртовой раствор;
Хлороформ перегнанный.

Ход определения:

Навеску 0,25 или 0,5 г измельченного полимера или волокна (отрезки длиной около 2 см) растворяют соответственно в 25 и 50 мл анилина, свежеперегнанного на металлической или масляной бане при 120-140°C. В зависимости от степени измельчения и молекулярной массы полимера продолжительность растворения составляет 20-30 мин.

Полученный раствор охлаждают до 70-75°C и смешивают с равным объемом CHCl_3 . Затем раствор опять охлаждают до 20°C и титруют 0,05 н спиртовым раствором NaOH в присутствии фенолфталеина. Параллельно в тех же условиях проводят «холостой» опыт. При этом титр щелочи устанавливают по бензойной кислоте.

Расчет:

Количество карбоксильных групп A (в г-экв. 10^{-6}) вычисляют по уравнению:

$$A = \frac{(a - b) \cdot 0,05 \cdot K}{1000 \cdot g},$$

где a – объем 0,05 н спиртового раствора щелочи, израсходованный на титрование рабочей пробы, мл;

b – объем 0,05 н спиртового раствора щелочи, израсходованный на титрование «холостой» пробы (чистого анилина), мл;

K – поправочный коэффициент к титру щелочи;

g – навеска полимера или волокна, г.

По количеству карбоксильных групп A можно приближенно рассчитать среднечисловую молекулярную массу полиэтилентерефталата:

$$M_{cp} = \frac{1}{A}$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

Определение вязкости и молекулярной массы полимеров

Цель работы:

Измерить вязкость растворов полимера и вычислить его молекулярную массу.

Приборы:

- колбы с притертыми пробками емкостью 25-100 мл,
- градуированная пипетка емкостью 5-10 мл с делениями по 0,2 мл,
- вискозиметр Убеллода с диаметром 0,5-1,5 мм,
- термостат для поддержания температуры измерения с точностью 0,01°C.
- резиновая груша,
- стеклянный фильтр Шотта №1 или №2.

Вискозиметр Убеллода позволяет определить вязкость растворов полимера при различных концентрациях.

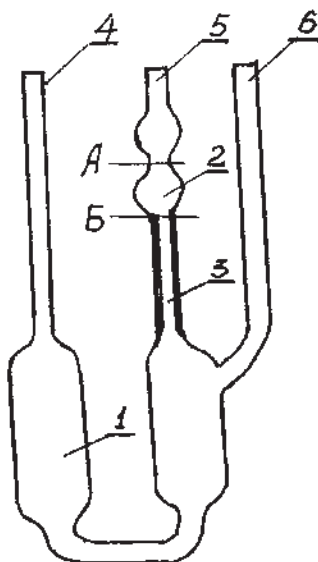


Рис. 1. Вискозиметр Убеллода

- 1 - резервуар;
- 2 - измерительный шарик;
- 3 - капилляр;
- А, Б - метки;
- 4, 5, 6-трубки

Подготовка вискозиметра:

Вискозиметр тщательно моют горячей хромовой смесью, затем большим количеством горячей воды, ополаскивают дистиллированной водой и сушат.

Подготовка полимера:

Образец полимера необходимо очистить от примесей переосаждением и высушить до постоянной массы в вакуум - шкафу.

Приготовление раствора полимера:

Измельченный и высушенный полимер растворяют в подходящем растворителе (для которого в паре с данным полимером имеются табличные данные K и α). Растворитель предварительно необходимо перегнать. Навеску полимера подбирают таким образом, чтобы для исходного раствора полимера относительная вязкость $\eta_{\text{отн.}} = 1,5$ при температуре измерения. Раствор фильтруют от взвешенных частиц через стеклянный фильтр №1 или №2. Для исключения возможности изменения концентрации раствора первую, очень небольшую порцию фильтрата отбрасывают.

Проведение измерений:

В вискозиметр через трубку 4 наливают около 5 мл растворителя, устанавливают вискозиметр в термостат и выдерживают при температуре измерения 10-15 мин. К трубке 5 присоединяют резиновую грушу, закрывают кран на трубке 6 и с помощью груши трижды промывают капилляр 3 и измерительный шарик 2, всасывая жидкость на 1 см выше верхней метки. После этого снова заполняют капилляр и измерительный шарик, открывают кран на трубке 6 и отмечают по секундомеру время истечения растворителя от верхней до нижней метки измерительного шарика 2. Время истечения определяют не менее 5 раз и берут среднее значение. Если результаты измерений отличаются более чем на 0,2 сек., их отбрасывают и соответственно увеличивают число измерений.

Определив время истечения растворителя $t_{0, \text{нач.}}$, сливают растворитель через трубку 4, выдавливая его из капилляра при помощи груши, а затем удаляют остатки растворителя водоструйным насосом, присоединенным к трубке 4.

В сухой вискозиметр через трубку 4 вносят градуированной пипеткой 5 мл раствора полимера и снова устанавливают вискозиметр в термостат. После 15-ти минутного термостатирования промывают капилляр и измерительный шарик указанным выше способом и измеряют не менее 5 раз время истечения раствора t , не забывая при этом открывать кран трубки 6.

Если $\eta_{\text{отн.}}$ исходного раствора окажется значительно больше 1,5, то раствор разбавляют в вискозиметре, добавляя пипеткой определенное количество растворителя. После добавления растворителя раствор тщательно перемешивают нагнетанием воздуха грушей через трубку 5 при закрытом кране трубки 6. Каждый раз после разбавления капилляр и измерительный шарик трижды прополаскивают раствором. Если $\eta_{\text{отн.}}$ меньше 1,5, то приготавливают новый, более концентрированный раствор.

Раствор с $\eta_{\text{отн.}}$ близкой к 1,5, разбавляют для последующих измерений вязкости таким образом, чтобы интервалы получаемых концентраций были приблизительно одинаковы. Для этого к 5 мл такого раствора последовательно добавляют 0,75; 1,0; 1,25; 2,0 и 4,00 мл растворителя, причем $\eta_{\text{отн.}}$ наиболее разбавленного раствора не должна быть меньше 1,1. Время истечения получаемых таким образом растворов с концентрациями C_1, C_2, C_3, C_4 и C_5 обозначается t_1, t_2, t_3, t_4, t_5 (C_1 - концентрация исходного раствора).

По окончании измерений раствор выливают из вискозиметра, а вискозиметр 2-3 раза тщательно промывают растворителем с обязательным многократным промыванием капилляра и измерительного шарика, после чего проверяют время истечения растворителя $t_{0, \text{кон.}}$. Среднее значение t_0 должно воспроизводиться с точностью до 0,2-0,3 с. Результаты измерений вносят в таблицу.

Время истечения растворов при измерении вязкости

Растворитель	Растворы полимера					Растворитель
t_0 , нач.	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_0 , кон.

Для раствора каждой концентрации проводят 5 измерений и определяют среднее значение и ошибку измерений.

Обработка результатов эксперимента:

Относительная вязкость: $\eta_{отн.} = \frac{t}{t_0}$

Удельная вязкость: $\eta_{уд.} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_{отн.} - 1$

Приведенная вязкость: $\eta_{прив.} = \frac{\eta_{уд.}}{C}$

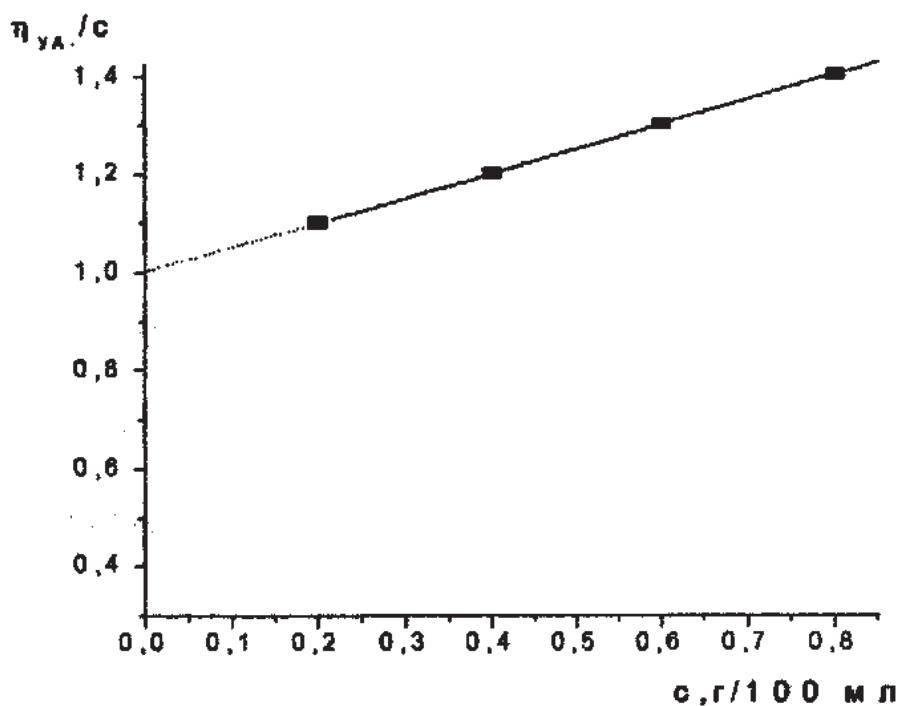


Рис.2. Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора полимера

Характеристическая вязкость:
$$[\eta] = \left(\lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд.}}{C} \right)$$

Зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы полимера (уравнение Марка – Хаувинка):

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha}$$

Значение констант К и α для некоторых пар полимер-растворитель приведены в табл. 2.

Таблица 2

Полимер	Растворитель	T, °C	K·10 ⁴	α
Полиакрилонитрил (ПАН)	Диметилформамид	25	3,92	0,75
Полиметилметакрилат (ПММА)	Ацетон	20	4,52	0,62
Полистирол	Бензол	20	1,23	0,72
	Толуол	25	1,7	0,69
Поливиниловый спирт	Вода	25	3,0	0,50
Полиэтилентерефталат	Фенол	50	5,52	0,71

Задание:

Получите от преподавателя полимер и растворитель, составьте план исследований. На основе экспериментальных данных рассчитайте молекулярную массу полимера. Результаты эксперимента оформите в виде таблицы и сделайте выводы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №10

Качественные реакции полимеров

Для полимеров, как и для низкомолекулярных органических соединений, не существует систематических схем анализа, подобных схеме анализа неорганических веществ. Поэтому при анализе полимеров необходимо проводить предварительные или ориентировочные опыты, которые позволяют выбрать направление исследования. Главной целью этих исследований является обнаружение основных элементов, типа структуры, функциональных групп, установление кислотного или основного характера исследуемого полимера и других специфических реакций.

Опыт 1. Поведение полимеров при внесении в пламя горелки

Наблюдение поведения полимеров в синем конусе пламени горелки является одним из предварительных приемов идентификации. При сжигании полимера одновременно протекает ряд процессов: обезвоживание, термическое

разложение, взаимодействие с водой, выделяющейся при высоких температурах и поэтому действующей как перегретый пар, окислительно-восстановительные реакции и др. Наблюдение за поведением вещества при сжигании может дать ценные сведения о его составе.

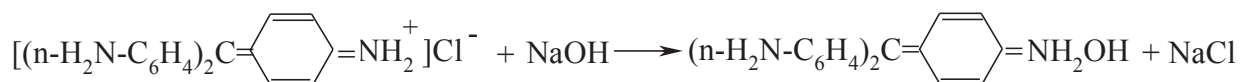
Выполнение анализа. Небольшую пробу полимера помещают на стеклянную лопаточку и вносят в синий конус пламени горелки; при этом отмечают поведение полимера, окраску пламени, запах выделяющихся газообразных продуктов.

Характеристика полимеров по этим признакам представлена в табл. 1.

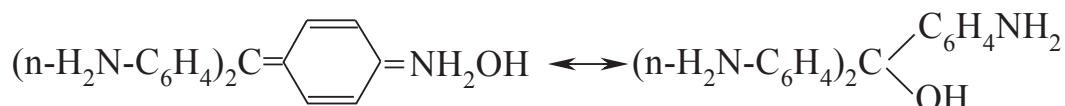
Опыт 2. Реакция с фуксином

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

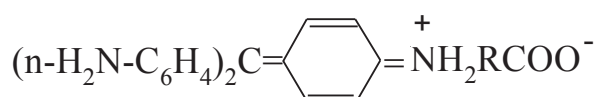
Действие щелочного раствора фуксина на полимеры можно представить следующим образом: п-фуксин, имеющий одно хиноидное кольцо и два бензольных кольца, реагирует со щелочью с образованием основания п-розанилина:



Это соединение при избытке щелочи изомеризуется в так называемое псевдооснование:



При взаимодействии псевдооснования с кислотой образуется кислотная форма п-розанилина, имеющая красно-фиолетовую окраску:



Полимеры, которые в условиях опыта могут выделять кислоты, входящие в звено цепи или разлагаться с выделением кислот, окрашиваются раствором фуксина в розовый цвет.

Реактивы: п-розанилин, насыщенный раствор. Кристалл п-фуксина (для приготовления фуксинсернистой кислоты) около 0,05 г растворяют в 15мл дистиллированной воды и добавляют 10 мл 2 н раствора гидроокиси натрия. Через 10 мин выпадает осадок основания п-розанилина, который отфильтровывают (осадок применяют впоследствии для приготовления новой порции раствора, растворяя его в 2 н растворе гидроокиси натрия). Бесцветный раствор, представляющий собой насыщенный раствор этого основания (концентрация около 0,1%), применяют для реакции. Реактив не теряет своих свойств в течение продолжительного времени.

Выполнение анализа. Небольшую пробу помещают в пробирку с реагентом и кипятят 5 мин, после чего наблюдают окраску.

Окраска соединений п-фуксина с полимерами представлена в табл. 2.

Полимеры метакриловой кислоты, полиимиды, политетрафторэтилен, политрифторэтилен остаются без изменения, что объясняется высокой химической стойкостью этих полимеров в условиях проведения опыта.

Примечание. Эта реакция очень чувствительна и может быть использована не только для качественной реакции на полимер, но и для обнаружения примесей, стабилизаторов и других добавок (например, полиформальдегид, стабилизированный полиамидом, при действии реактива окрашивается в розовый цвет).

Следует иметь в виду, что различные кислоты, как органические (щавелевая, фталевая, малеиновая, адипиновая, пиромеллитовая, уксусная и др.), так и неорганические (серная, соляная, азотная и др.), реагируют с реактивом с образованием окрашенных соединений.

Опыт 3. Реакция Либермана – Шторха – Моравского

Выполнение анализа. Небольшую пробу помещают на фарфоровую пластинку, смачивают несколькими каплями уксусного ангидрида и прибавляют одну каплю серной кислоты ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$) так, чтобы она попала в жидкость. Отмечают возникшую окраску жидкости и поверхности полимера и наблюдают изменение окраски в течение 30 мин.

Окраска полимеров по реакции Либермана – Шторха – Моравского представлена в табл. 3.

Приведенные в табл. 1, 2 и 3 свойства полимеров могут служить лишь для предварительного ориентировочного распознавания, за которым должен следовать качественный анализ входящих в состав полимера элементов, затем выполнение реакций, специфических для данного класса полимеров, идентификация по физическим признакам, ИК-спектрам, элементному составу, функциональным группам и др.

Таблица 1. Идентификация полимеров по поведению в пламени и по продуктам пиролиза

Поведение в пламени	Характеристика пламени	Запах	Реакции продуктов пиролиза	Полимеры
1	2	3	4	5
Плавится, горит, продолжает гореть при удалении из пламени	Светящееся пламя, внутри окрашено в синий цвет	Горящего парафина	-	Полиэтилен
То же	То же	То же	-	Полипропилен
- // -	Коптящее пламя	Изобутилена	-	Полиизобутилен
- // -	То же	Фенольный слабый	-	Поликарбонаты
- // -	Светлое пламя	Формальдегида	-	Полиформальдегид
- // -	Синеватое пламя с желтыми краями	Жженого рога	Щелочная	Полиамиды
- // -	То же	Резкий	То же	Полиуретаны
- // -	Желто-зеленая кайма и искры в пламени	Уксусной кислоты, жженой бумаги	Кислая	Полиэфир
Горит, продолжает гореть при удалении из пламени	Яркое коптящее пламя	Цветочный сладковатый	-	Полистирол
То же	Светящееся	Сладковатый	Кислая	Полиэфир
- // -	Светящееся, синеватое	Острый	Кислая	Полиакрилаты
- // -	Светящееся, слегка коптит	Цветочный	То же	Полиметакрилаты
- // -	Светящееся	Уксусной кислоты	То же	Поливинилацетилен

1	2	3	4	5
- // -	Светящееся, синеватое	Специфический; жира и рыбы	То же	Поливиниловый спирт
- // -	Яркое	Жженой бумаги	- // -	Целлюлоза
- // -	Пламя окружено желто-зеленой каймой	Сладковатый, жженой бумаги	- // -	Этилцеллюлоза
- // -	Светящееся, коптящее	Горького миндала	-	Бензилцеллюлоза
- // -	Яркое, коптящее	Резкий, скипидара	Нейтральная	Натуральный каучук
- // -	- // -	Резкий	Нейтральная или слабокислая	Бутадиеновый каучук
- // -	Яркое, коптящее	То же	То же	Бутадиен-стирольный каучук
Горит, при удалении из пламени гаснет	Коптящее, иногда с зеленой каймой	Резкий запах хлористого водорода	Кислая	Хлорсодержащие
Загорается трудно	Белое	Рыбы, формальдегида	То же	Меламинформальдегидные
То же	-	Фенола, формальдегида	Нейтральная, иногда слабокислая	Фенолформальдегидные

Таблица 2

Обнаружение полимеров по реакции с п-фуксином

Полимеры	Поведение в реактиве
Фенолформальдегидные	Растворяются, окрашивая раствор в красно-фиолетовый или оранжевый цвет
Аминоальдегидные ✓ карбамидноформальдегидные ✓ меламиноформальдегидные ✓ анилиноформальдегидные	Растворяются, не окрашивая раствора То же Не растворяются и не окрашиваются
Полиуретаны ✓ полиуретаны на основе сложного эфира ✓ полиуретаны на основе простого эфира	Не растворяются, окрашиваются Не растворяются и не окрашиваются
Полиамиды ✓ капрон ✓ полиамиды на основе диамина ✓ с дикарбоновыми кислотами ✓ полиимиды на основе дифениламина и пиромеллитовой кислоты	Не растворяется, окрашивается То же - //- Не растворяются и не окрашиваются
Поликарбонаты	Не растворяются и не окрашиваются
Полисульфоны	То же
Полимеры на основе олефинов ✓ полиэтилен ✓ полипропилен ✓ полиизобутилен	- // -
Полиакрилаты полимеры акриловой кислоты ✓ полимеры метакриловой кислоты	Не растворяются, окрашиваются Не растворяются и не окрашиваются
Полимеры на основе виниловых соединений ✓ полистирол ✓ поливинилацетат ✓ поливиниловый спирт ✓ поливинилхлорид	Не растворяются, не окрашиваются Не растворяется, окрашивается Не растворяется и не окрашивается Не растворяется, окрашивается
Полиэфиры ✓ полиэфир на основе гликоля и двухосновной кислоты ✓ полиформальдегид	То же Не растворяется и не окрашивается

Элементоорганические полимеры кремнийорганическая смола	То же
Производные целлюлозы простые эфиры целлюлозы ✓ метилцеллюлоза ✓ этилцеллюлоза ✓ гидроцеллюлоза ✓ сложные эфиры целлюлозы ✓ ацетилцеллюлоза ✓ ацетобутиратцеллюлоза	- // - - // - - // - Не растворяется, окрашивается То же
Водорастворимый крахмал	Растворяется, окрашивая раствор в желтый цвет

Таблица 3

**Окраска полимеров, полученная по реакции
Либермана – Шторха – Моравского**

Полимеры	Окраска
Полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, поликарбонаты, полиформальдегид, полиамиды, полистирол, карбамидно- и меламиноформальдегидные, политетрафторэтилен, сополимеры винилхлорида с эфирами акриловой и метакриловой кислот, бутадиеннитрильные сополимеры, ацетилцеллюлоза, ацетопропионат целлюлозы, ацетобутират целлюлозы, полисульфоны, полиимид, казеиноформальдегидные смолы, терпеновая смола, полиметилметакрилат.	Окраска не изменяется
Поливинилхлорид	Медленно синее, затем зеленеет
Сополимеры винилхлорида с винилацетатом	Медленно зеленеет, синее и бурее
Поливинилиденхлорид	Медленно желтеет
Поливиниловый спирт	Зеленая
Полиэфиры ✓ модифицированные фенолами и маслами ✓ модифицированная маслами, перхлорвинил	Отрицательная, иногда коричневая Красная, коричнево-красная, темно- коричневая Коричневая, переходящая в темно- коричневую
Полиметилакрилат	Медленно становится светло- коричневой

Фенолформальдегидные, фенолфурфурольные, фуриловые и резорциноформальдегидные	Слабо-розовая
Метилцеллюлоза с различным содержанием метоксильных групп	Желтая, оливково-зеленая
Этилцеллюлоза с различным содержанием этоксильных групп	Оранжевая, коричневая, черная
Бензилцеллюлоза	Оранжевая, слабо-коричневая
Канифоль ✓ дигидрометилабиетат ✓ этилабиетат ✓ гидрированная ✓ окисленная (винсол)	Красный цвет до фиолетового, до пурпурного, до зеленого Красный цвет до фиолетового, до синего, до черного Красный цвет до фиолетового, до зеленого, до синего Фиолетовая до коричневой, до черной

Таблица 4. Растворимость полимеров
(«+» растворим; «-» нерастворим, «х» набухает)

Полимер	Растворитель									
	Вода	ацетон	4'-хлорис-тый углерод	диметилформ амид	хлоро-форм	этанол	фенол	муравьиная кислота	азотная кислота	Дихлор- уксусная кислота
Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ)	+	-	-	-	-	-	-			
Поливинилхлорид (ПВХ)	-	-		+	-	-	-			
Перхлорвинил	-	+		+		-	-			
Полиамид-6	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
Полиамид-6,6	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
Полиакрилонитрил (ПАН)	-	-	-	+	-	-	-			
Полиуретан (ПТМЭГ)	-	+	+	+	+	+	Ф:ДХЭ 40:60		+	
Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)	-	-	-	"х" при 153°С	-	-	Ф+тетра- хлорэтан при 70°С		+	95%
Полиэтилен (ПЭ)	выше 100°С раствор в алифатических, ароматических и хлорированных									
Полипропилен (ПП)	выше 100°С растворяется в бензоле, толуоле									
Полистирол	-	"х"	+	+	+	-	-			
Полиметилметакрилат (ПММА)	-	+	-	-	-	+				

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11

1. Качественный анализ полимеров по реакции на продукты разложения

При качественном анализе синтетических полимеров используется наличие в их структуре определенных атомов или групп атомов, склонных к специфическим реакциям. В результате деструктивного разложения полимера такие элементы, как азот, сера, фосфор и галоиды дают характерные реакции.

Приборы:

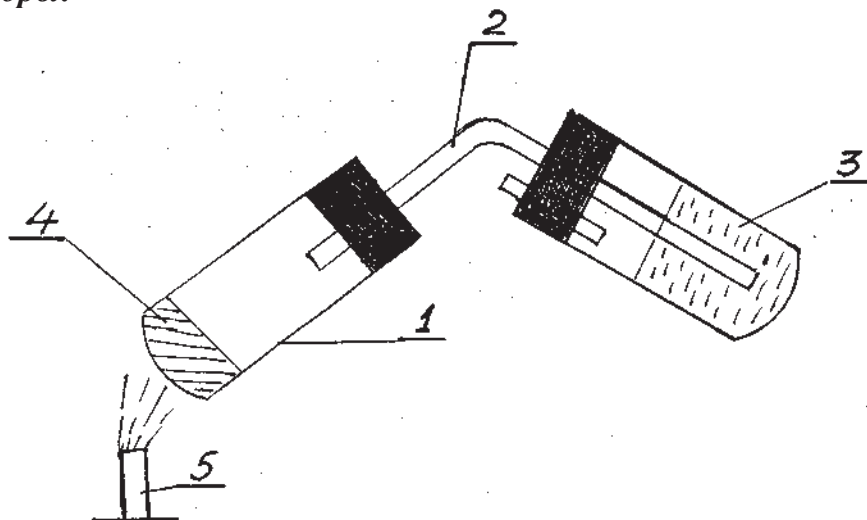


Рис. 1. Прибор для пиролизного разложения полимера

- 1 - термостойкая пробирка для разложения;
- 2 - стеклянная трубка; 3 - поглотитель; 4 - образец полимера;
- 5 - газовая горелка

Реактивы:

Полиэтилен, полиметилметакрилат, полиакрилонитрил,
полиамид-6, полистирол, поливинилхлорид,
полиэтилентерефталат 0,5-1 г (каждого)
 AgNO_3 , водный раствор 1-2%;
 FeCl_3 , водный раствор 1-3%;
фенолфталеин спиртовой раствор 0,1 %;
 FeSO_4 (кристаллы);
 KMnO_4 (раствор);
Бромная вода;
индикаторная бумага.

Рекомендации по выполнению экспериментальной части

Для проведения пиролиза полимер (0,5-1 г) помещают в пробирку из тугоплавкого стекла (рис.1), соединенную с поглотителем, в который наливают 5-10 мл воды. Быстро нагревают образец и улавливают продукты пиролиза в поглотителе.

По окончании пиролиза стенки прибора ополаскивают водой и определяют реакцию раствора по индикаторной бумаге.

В растворе определяют присутствие иона хлора пробой с нитратом серебра. Положительная реакция на хлор указывает на поливинилхлорид, сополимеры винилхлорида, а также на другие хлорсодержащие смолы.

Кислую реакцию могут давать производные целлюлозы, поливинил-ацетат, полиакрилаты.

Щелочная реакция продуктов пиролиза предполагает присутствие азотсодержащих смол. В растворе азот обнаруживают по следующей методике:

К 1 мл конденсата добавить на кончике шпателя кристаллы железного купороса (FeSO_4). Образование синего осадка берлинской лазури указывает на содержание азота. При низком содержании азота в пробе раствор окрашивается в зеленый цвет, при стоянии пробы окраска переходит в синий цвет.

Рабочее задание:

1. Провести пиролиз выданных образцов полимеров.
2. Проанализировать уловленные продукты пиролиза
3. Сделать заключение об исследованных полимерах, используя табл. 1. данной работы и табл. 1 лаб. работы №1
4. Полученные результаты свести в таблицу.

Полимер	Реакция на продукты разложения
1.	
2.	
3...	

Таблица 1

Идентификация полимеров по продуктам пиролиза

Полимер	Элементарное звено	Реакция на продукты разложения
Полиэтилен	$[-CH_2-CH_2-]$	Обесцвечивает раствор бромной воды и $KMnO_4$
Поливинилхлорид	$\begin{array}{c} [-CH_2-CH-] \\ \\ Cl \end{array}$	Выделяющийся HCl окрашивает лакмусовую бумажку в красный цвет, обнаруживается раствором $AgNO_3$
Полистирол	$\begin{array}{c} [-CH_2-CH-] \\ \\ C_6H_5 \end{array}$	Мономер обесцвечивает раствор бромной воды и $KMnO_4$
Полиметилметакрилат (органическое стекло)	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ [-CH_2-C-] \\ \\ COOCH_3 \end{array}$	Получающийся мономер обесцвечивает раствор бромной воды и $KMnO_4$
Полиамид-6 (капрон)	$\begin{array}{c} [-N-(CH_2)_5-C-] \\ \quad \quad \quad \\ H \quad \quad \quad O \end{array}$	Окрашивает лакмусовую бумажку в синий цвет
Полиэтилентерефталат (лавсан)	$[-CH_2-CH_2-O-C(=O)-\text{C}_6\text{H}_4-C(=O)-O-]$	Лакмусовая бумажка не изменяет своего цвета. На стенках пробирки образуется желтое кольцо.
Полиакрилонитрил (нитрон)	$\begin{array}{c} [CH_2-CH-] \\ \\ CN \end{array}$	Окрашивает лакмусовую бумажку в синий цвет

ВОПРОСЫ К ЗАЧЕТУ

Химия ВМС

1. Получение ВМС методом полимеризации. Мономеры для синтеза. Механизмы полимеризации.
2. Радикальная полимеризация. Инициаторы. Влияние различных факторов на радикальную полимеризацию. Стадии процесса.
3. Катионная полимеризация. Катализаторы. Стадии процесса. Кинетика полимеризации.
4. Анионная полимеризация. Иницирование, рост цепи и обрыв цепи.
5. Анионно-координационная полимеризация. Катализатор Циглера-Натта. Механизм полимеризации.
6. Способы проведения полимеризации (в блоке, в растворе, суспензии, эмульсии).
7. Теория сополимеризации. Различие между радикальной и ионной сополимеризацией.
8. Получение полистирола радикальной и ионной полимеризацией. Химические превращения полистирола.
9. Особенности образования полимеров методом поликонденсации. Теория Карозерса.
10. Классификация процессов поликонденсации. Равновесная поликонденсация. Деструкция и обрыв цепи при равновесной поликонденсации.
11. Синтез полиамидов. Гидролитическая полимеризация лактамов.

Физико-химия полимеров

12. Гидродинамические свойства макромолекул в растворах. Вискозиметрия.
13. Связь характеристической вязкости с молекулярной массой и средними размерами макромолекул. Уравнение Марка-Куна-Хаувинка.
14. Методы определения средневесовой и среднечисловой молекулярной массы.
15. Классическая теория растворов полимеров Флори-Хаггинса. Константа Хаггинса, вириальные коэффициенты.
16. Равновесие в растворах полимер-растворитель. Термодинамический критерий растворимости.
17. θ -условия, θ -растворитель, θ -температура. Физический смысл θ -температуры.
18. гибкость цепных молекул и ее связь с физико-механическими свойствами полимеров.
19. Конформация полимерных цепей. Условия, допускающие полное «свободное» вращение.
20. Тепловое движение в полимерных телах. Статистический сегмент. Свободно-сочлененная цепь.

Физика полимеров

21. Свойства аморфных и кристаллических полимеров. Термомеханические кривые аморфных полимеров.

22. Высокоэластическое состояние полимеров. Нижний предел молекулярной массы, необходимый для проявления высокоэластической деформации.
23. Кристаллические полимеры. Влияние ориентации на механические свойства полимеров.
24. Химические превращения полимеров (полимераналогичные превращения, сшивание, блок- и привитая сополимеризация).
25. Надмолекулярная структура полимеров.

ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ ПО ВМС

1. Классификация полимеров по химическому составу, по величине молекулярной массы, по происхождению, по строению основной цепи.
2. Классификация полимеров по химической природе основной цепи, по форме макромолекул, по способу получения, по отношению к нагреву.
3. Полимеризация. Гетеролитический и гомолитический разрыв валентных связей. Радикальная полимеризация. Механизм и стадии радикальной полимеризации. Инициаторы радикальной полимеризации.
4. Кинетика радикальной полимеризации. Реакции передачи цепи. Рекомбинация. Рост макрорадикалов и обрыв цепи. Влияние различных факторов на радикальную полимеризацию (температуры, природы катализатора, концентрации мономера, давления). Радикальная сополимеризация. Теория сополимеризации.
5. Каталитическая полимеризация. Отличительные черты по сравнению с радикальной. Инициирование, рост макроионов, прекращение роста.
6. Катионная полимеризация. Возникновение активного центра. Катализаторы. Пример каталитической полимеризации в присутствии SnCl_4 .
7. Кинетика катионной полимеризации (зависимость скорости полимеризации от количества катализатора, степени полимеризации от количества инициатора и мономера). Роль сокатализатора в катионной полимеризации.
8. Анионная полимеризация. Катализаторы. Механизм анионной полимеризации в присутствии амида калия в среде жидкого аммиака.
9. Способы осуществления процесса полимеризации (блочная, в растворе, эмульсионная и суспензионная).
10. Ионная сополимеризация. Различия между радикальной и ионной сополимеризацией. Теория сополимеризации.
11. Полимеры непредельных ароматических углеводородов. Полистирол. Сырье, механизм полимеризации.
12. Способы получения полистирола. Химические превращения полистирола. Получение ионообменных смол.
13. Поликонденсация. Особенности образования полимера. Теория Карозерса. Классификация процессов поликонденсации.
14. Термодинамика поликонденсации. Механизм равновесной поликонденсации. Процессы деструкции и обрыва цепи при равновесной поликонденсации.

15. Способы получения полиэтилентерефталата. Сырье. Химизм процесса. Особенности получения из диметилтерефталата (ДМТ) и этиленгликоля, из терефталевой кислоты и этиленгликоля.
16. Синтез полиамидов. Сырье. Промышленные способы получения. Гидролитическая полимеризация лактамов.
17. Химические превращения полиамидов (замещение водорода в амидных группах, взаимодействие с формальдегидом в присутствии кислот).
18. Методы определения молекулярных масс полимеров. Средневесовая и среднечисловая молекулярные массы. Осмометрический метод.
19. Уравнение Марка-Куна-Хаувинка. Связь характеристической вязкости с молекулярной массой и средними размерами макромолекул. Вискозиметрический метод определения молекулярной массы полимеров. Определение степени свертнутости и формы макромолекул вискозиметрически (значение показателя «а» в уравнении Марка-Куна-Хаувинка).
20. Диффузионный метод определения средневесовой молекулярной массы. Метод Ламма. Метод ультрацентрифугирования.
21. Светорассеяние как метод определения средневесовой молекулярной массы. Химический метод определения молекулярной массы.
22. Растворы полимеров. Факторы, определяющие растворение и набухание полимеров. Термодинамический критерий растворимости. Оценка гибкости цепи. Понятия «хороший» и «плохой» растворитель.
23. Классическая теория растворов полимеров Флори-Хаггинса. Зависимость осмотического давления от концентрации полимера в растворителе. Константа Хаггинса, вириальные коэффициенты и их физический смысл.
24. Равновесие в растворах полимер-растворитель. Возможные случаи расслоения системы аморфный полимер-растворитель. θ -условия, θ -растворитель, θ -температура. Физический смысл θ -температуры. «Невозмущенные» макромолекулы.
25. Гидродинамические свойства макромолекул в растворах. Вязкость разбавленных растворов (относительная, удельная, приведенная, характеристическая).
26. Гибкость цепных молекул и ее связь с физико-механическими свойствами полимеров. Потенциальное значение энергии внутреннего вращения. Перемещение отдельных гибких участков макромолекул.
27. Конформация полимерных цепей. Основные виды конформаций. Внутреннее вращение макромолекул. Зависимость потенциальной энергии от угла поворота. Условия, допускающие полное «свободное» вращение.
28. Тепловое движение в полимерных телах. Понятие о статистическом сегменте. Термодинамическая гибкость цепи. Кинетическая гибкость цепи. Свободно-сочлененная цепь.
29. Наиболее вероятное среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы. Термодинамическая вероятность цепи. Параметр жесткости цепи. Факторы, определяющие гибкость цепи полимера (величина потенциального барьера вращения, молекулярная масса, частота пространственной сетки, размер заместителей, температура).

30. Способность полимеров к кристаллизации (строение цепи, энергия межмолекулярного взаимодействия, гибкость цепи, плотность упаковки молекул).
31. Свойства аморфных и кристаллических полимеров. Термомеханические кривые аморфных полимеров. Практическое значение учения о фазовых и физических состояниях полимеров.
32. Высокоэластическое состояние полимеров (термодинамика). Нижний предел молекулярной массы, необходимый для проявления высокоэластической деформации.
33. Вязкотекучее состояние полимеров. Кристаллические полимеры. Кривая растяжения кристаллического полимера. Влияние ориентации на механические свойства полимеров.
34. Структура и основные свойства полимерных тел. Аморфные и кристаллические полимеры. Температура стеклования. Механизм кристаллизации.
35. Химические превращения полимеров. Реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации (сшивание, блок- и привитая сополимеризация).
36. Химические превращения полимеров. Полимераналогичные превращения (получение полимеров, сульфирование, модификация, сульфохлорирование и т.д.).
37. Надмолекулярная структура полимеров.

ПРИМЕРЫ КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «Высокомолекулярные соединения»

Контрольная работа №1

1. Что является катализатором анионной полимеризации:
 - а) вещества основного, электродонорного характера, щелочные металлы, их гидриды и амиды;
 - б) органические соединения металлов 1 и 2 групп периодической системы Д.И. Менделеева;
 - в) органические пероксиды, гидроперекиси, азотсоединения;
 - г) протонные кислоты (H_2SO_4 , H_3PO_4 , $HClO_4$) и кислоты Льюиса (соединения формулы MeX_n , где Me - металл, X - галоген: BF_3 , $AlCl_3$, $SnCl_4$)?
2. Во сколько раз изменится средняя степень полимеризации \bar{x} полимера при полимеризации метилакрилата в массе, инициированной разложением азо-бис-изобутиронитрила при $70^\circ C$, если увеличить концентрацию инициатора в 4 раза (влиянием реакции передачи цепи пренебречь):
 - а) не изменится;
 - б) увеличиться в 2 раза;
 - в) уменьшиться в 2 раза;

- г) уменьшится в 4 раза;
- д) увеличиться в 4 раза.

3. При радикальной сополимеризации стирола (А) и винил ацетата (В) константы сополимеризации равны $r_A=55$ и $r_B=0,01$. Соплимер какой структуры образуется, если мономерная смесь имела состав 1:1?

- а) АААА В АААА;
- б) ВВВВ А ВВВВ;
- в) АВАВАВАВ;
- г) ААААВВВВ.

Контрольная работа №2

1. Какие мономеры нужно выбрать для получения полимера класса полиамидов?

- а) $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$;
- б) $\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + \text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$;
- в) $\text{NH}_2-\text{R}-\text{NH}_2 + \text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$;
- г) $\text{NaO}-\text{R}-\text{ONa} + \text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$.

2. Как можно повысить молекулярную массу полимера, получаемого методом обратимой поликонденсации при данной степени превращения «Р»?

- а) повышением температуры;
- б) повышением концентрации катализатора;
- в) удалением выделяющегося НМС;
- г) введением монофункционального мономера.

3. Как изменится молекулярная масса поликонденсационного полимера, если в мономерную смесь ввести монофункциональный мономер?

- а) не изменится;
- б) увеличится;
- в) уменьшится.

Контрольная работа №3

1. Какими методами можно определить среднемассовую молекулярную массу полимера:

- а) методами светорассеяния, ультрацентрифугирования, диффузионным;
- б) измеряя свойства, зависящие от числа частиц в растворе: осмотическое давление, эбулио- и криоскопия;
- в) измеряя вязкость растворов;
- г) химический метод по количеству концевых групп.

2. Что можно сказать о качестве растворителя, если зависимость приведенной вязкости раствора полимера от концентрации описывается уравнением:

$$\eta_{\text{прив.}} = [\eta] + 0,6 \cdot [\eta]^2 \cdot C$$

- а) хороший растворитель;

- б) 9-растворитель;
- в) плохой растворитель;
- г) однозначно ответить нельзя.

3. Зависимость осмотического давления от молекулярной массы полимера и природы растворителя в соответствии с выводами Флори-Хаггинса выражается уравнением:

$$\frac{\Pi}{C_2} = RT \cdot (A_1 + A_2 \cdot C_2).$$

Как графически можно представить эту зависимость для полимергомологов в одном растворителе:

- а) все прямые, пересекающиеся в одной точке $\left(\frac{RT}{M_2} \right)$;
- б) параллельные прямые с наклоном в зависимости от константы Хаггинса;
- в) прямые, параллельные оси абсцисс ($A_2=0$).

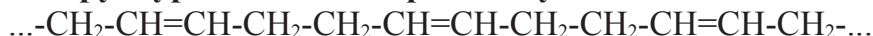
Тестовые контрольные вопросы по дисциплине «Химия высокомолекулярная химия»

1. Можно ли назвать макромолекулой полимера молекулу олеиновой кислоты:



- Ответ 1: да
 Ответ 2: нет

2. Укажите структурное звено макромолекулы:



- Ответ 1: $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$
 Ответ 2: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
 Ответ 3: $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=-$
 Ответ 4: $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$

3. Степень полимеризации макромолекулы равна ...

- Ответ 1: отношению молекулярной массы макромолекулы к молекулярной массе структурного звена
 Ответ 2: выходу полимера в реакции его образования
 Ответ 3: отношению молекулярной массы структурного звена к молекулярной массе макромолекулы
 Ответ 4: отношению массы мономера к массе образовавшегося полимера

4. Чему равна молекулярная масса макромолекулы полипропилена, если степень полимеризации $n = 1000$?

- Ответ 1: 140 000
 Ответ 2: 42 000
 Ответ 3: 28 000
 Ответ 4: 10 000

5. Чему равна средняя молекулярная масса полиэтилена, если N макромолекул имеют молекулярную массу 280000, N макромолекул - 18000 и N макромолекул - 2000 ?

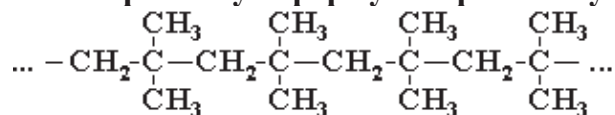
Ответ 1: 10 000

Ответ 2: 28 000

Ответ 3: 100 000

Ответ 4: 128 000

6. Определите геометрическую форму макромолекулы:

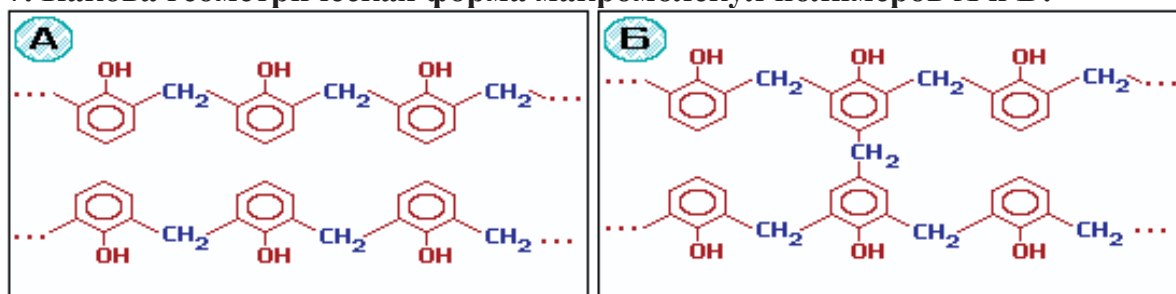


Ответ 1: разветвленная

Ответ 2: линейная

Ответ 3: пространственная

7. Какова геометрическая форма макромолекул полимеров А и Б?



Ответ 1: А - линейная форма; Б - пространственная форма

Ответ 2: А - линейная форма; Б - разветвленная форма

Ответ 3: А - разветвленная форма; Б - пространственная форма

Ответ 4: А - пространственная форма; Б - разветвленная форма

8. При переработке полимеров в изделия часто используют метод литья расплава полимера в заготовленные формы. Какие полимеры можно использовать на этой стадии переработки?

Ответ 1: только линейные

Ответ 2: только разветвленные

Ответ 3: линейные и разветвленные

Ответ 4: пространственные

Ответ 5: любые

9. Какое химическое строение имеют макромолекулы поливинилхлорида:

а) $\dots - \text{CH}_2 - \text{CHCl} - \text{CHCl} - \text{CH}_2 - \text{CHCl} - \text{CH}_2 - \text{CHCl} - \text{CH}_2 - \dots$;

б) $\dots - \text{CHCl} - \text{CH}_2 - \text{CHCl} - \text{CH}_2 - \text{CHCl} - \text{CH}_2 - \dots$?

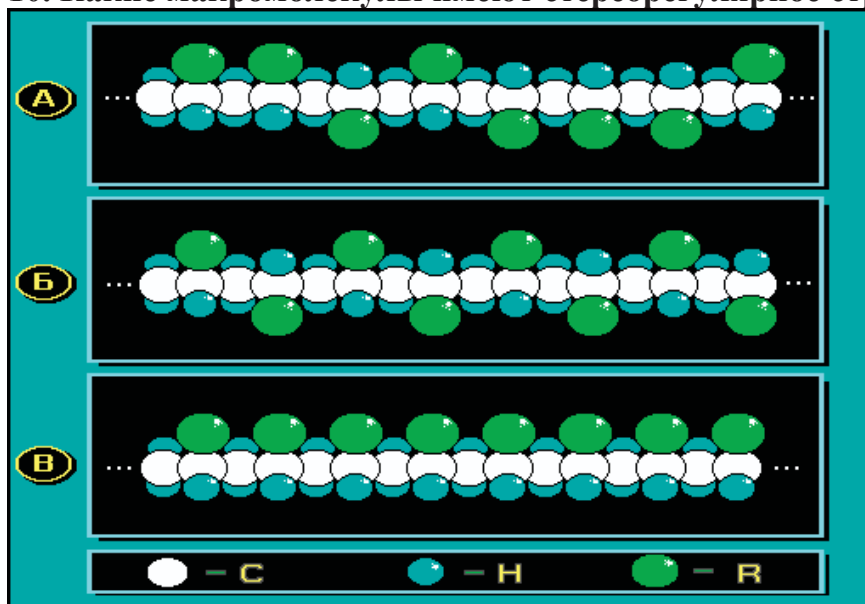
Ответ 1: а - регулярное, б - нерегулярное строение

Ответ 2: а и б - регулярное строение

Ответ 3: а и б - нерегулярное строение

Ответ 4: а - нерегулярное, б - регулярное строение

10. Какие макромолекулы имеют стереорегулярное строение?



Ответ 1: А, Б

Ответ 2: Б, В

Ответ 3: А, Б, В

Ответ 4: А, В

Ответ 5: А

Ответ 6: В

11. Какие признаки отличают полимеры от низкомолекулярных соединений:

- | | |
|------------------------------------|------------------------|
| а) плохая растворимость; | е) эластичность; |
| б) набухание при растворении; | ж) низкая хрупкость; |
| в) низкая вязкость растворов; | з) термопластичность; |
| г) высокая вязкость растворов; | и) термореактивность; |
| д) неспособность к кристаллизации; | к) электропроводность? |

Ответ 1: б, г, е, ж

Ответ 2: а, б, д, з, и, к

Ответ 3: б, г, д, е, з, и

Ответ 4: а, б, в, ж, к

12. Какие свойства полимеров можно объяснить гибкостью макромолекул:

- а) высокая температура разложения;
- б) эластичность каучуков;
- в) прочность органических стекол;
- г) горючесть?

Ответ 1: а, б

Ответ 2: а, г

Ответ 3: а, б, в

Ответ 4: б, в

Ответ 5: все перечисленные свойства

13. Сравните гибкость макромолекул:

А. $[-CO-(CH_2)_5-NH-]_n$; Б. $[-CH_2-CH(CH_3)-]_n$.

Ответ 1: А = Б

Ответ 2: А > Б

Ответ 3: А < Б

Ответ 4: в таких полимерах гибкость не проявляется

14. Какие полимеры могут использоваться в производстве волокон?

Ответ 1: любые, независимо от гибкости макромолекул

Ответ 2: линейные, гибкоцепные

Ответ 3: пространственные, жесткоцепные

Ответ 4: линейные, жесткоцепные

Ответ 5: линейные и разветвленные, гибкоцепные

15. Укажите признаки реакции полимеризации:

а) реакция замещения;

д) процесс ступенчатый;

б) реакция отщепления;

е) разный элементный состав полимера и мономера;

в) реакция присоединения;

ж) одинаковый элементный состав полимера и мономера.

г) процесс цепной;

Ответ 1: в, д, ж

Ответ 2: в, г, ж

Ответ 3: б, д, е

Ответ 4: а, г, е

Ответ 5: в, г, е

16. К какому типу реакций относится поликонденсация?

Ответ 1: присоединения

Ответ 2: отщепления (элиминирования)

Ответ 3: замещения

Ответ 4: изомеризации

Ответ 5: окисления-восстановления

17. Укажите соединения, которые можно использовать в качестве мономеров в полимеризации:

а) $HOOC-CH=CH-COOH$

г) $C_2H_5-C_6H_4-COOH$

б) $CH_2=CCl_2$

д) $H_2N-(CH_2)_5-COOH$

в) $HO-CH_2CH_2-OH$

е) $HO-CH_2CH_2CH_2-COOH$

Ответ 1: в, д, е

Ответ 2: б

Ответ 3: а, б, г

Ответ 4: в, д

Ответ 5: а, б

18. Укажите соединения, которые можно использовать в качестве мономеров в поликонденсации:

- а) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$
 б) $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
 в) $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$

- г) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$
 д) $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$
 е) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Ответ 1: а+г, б, в, д+е

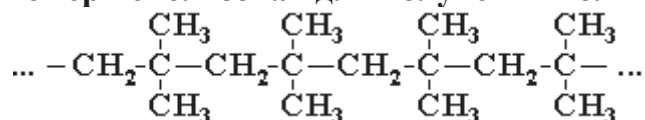
Ответ 2: в, д, е

Ответ 3: б, в, е

Ответ 4: б, в, д+е

Ответ 5: б, г+д, е

19. Какой мономер использован для получения полимера:



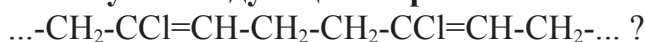
Ответ 1: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$

Ответ 2: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$

Ответ 3: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$

Ответ 4: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

20. Какова формула мономера, если при его полимеризации образуются макромолекулы следующего строения:



Ответ 1: $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$

Ответ 2: $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$

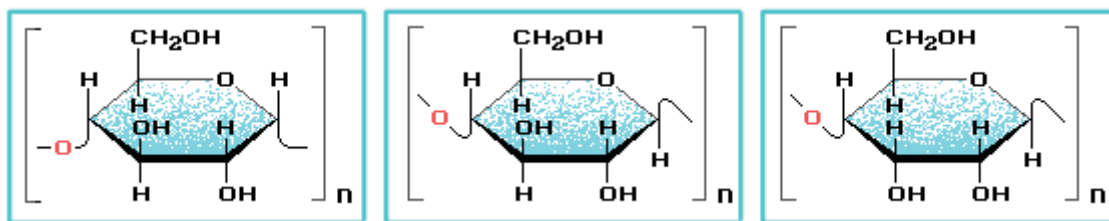
Ответ 3: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{Cl}$

Ответ 4: $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

21. Какая формула соответствует капрону?

А	$\left[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_4-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \right]_n$	Г	$\left[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \right]_n$
Б	$\left[-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \right]_n$	Д	$(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$
В	$\left(-\text{CH}_2-\underset{\text{O}-\text{CH}_3}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3 \right)_n$	Е	$\left[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-\text{CH}_2 \right]_n$

22. Какая из приведенных структур соответствует макромолекулам целлюлозы?



23. Укажите составные части структурного звена полинуклеотидов (нуклеиновых кислот).

Ответ 1: азотистое основание, остаток глюкозы и остаток фосфорной кислоты

Ответ 2: азотистое основание, рибоза (или дезоксирибоза) и остаток фосфорной кислоты

Ответ 3: гетероциклическое основание, рибоза (или дезоксирибоза) и остаток фтороводородной кислоты

Ответ 4: азотистое гетероциклическое основание, углеводородный остаток и остаток серной кислоты

24. Что оказывает преимущественное влияние на способность ДНК к образованию двойной спирали?

Ответ 1: пространственное строение углеводных остатков

Ответ 2: наличие атомов фосфора в главной цепи

Ответ 3: пространственное строение остатков фосфорной кислоты

Ответ 4: строение азотистых оснований

25. Какие природные полимеры имеют разветвленное строение макромолекул:

а) амилоза;

г) нуклеиновые кислоты;

б) амилопектин;

д) натуральный каучук;

в) белки;

ж) целлюлоза ?

Ответ 1: а, б

Ответ 2: б

Ответ 3: б, в

Ответ 4: в

Ответ 5: г, д

Ответ 6: ж

Литература

1. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. //Ю.Д.Семчиков. М.: Academia, 2010. – 367 с.
2. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения: учебник для бакалавров. - М.: Юрайт. -2013.- 602 с.
3. Odian G. Principles of Polymerization.-Wiley-Interscience: New York.- 1991
4. Тугов И.И. Химия и физика полимеров. // И. И. Тугов, Г. И. Кострыкина. М.: Химия, 2002. - 432 с.
5. Сахаров И.Ю. Высокомолекулярные соединения. Лекция. - М.: РЭА, 2003.
6. Куренков В.Ф., Бударина Л.А., Заикин А.Е. Практикум по физике и химии высокомолекулярных соединений. – М.: Колос, 2008.
7. Титорский И.А., Дулина О.А. Высокомолекулярные соединения. – М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2008. – 72 с.
8. Симбирских Е.С. Свойства растворов высокомолекулярных соединений. - Мичуринск: Изд-во МичГАУ, 2006. - 25 с.
9. А. А. Тагер. Физическая химия полимеров. // Под ред. А. А. Аскадского. - 4-е изд., перераб. и доп. - М.: Научный мир, 2007
10. Говарикер В.Р., Висванатхан Н.В., Шридхар Дж. Полимеры. - М.: Наука.- 1990.
11. Практикум по химии и физике полимеров. //Под ред. В.Ф.Куренкова. - М.: Химия. - 1995.
12. Практикум по высокомолекулярным соединениям. // Под ред. В.А.Кабанова. М.: Химия, 1985. – 223 с.
13. Шишонок М.В. Структура полимерных тел. //М.В. Шишонок. Мн.: БГУ, 2003. – 38 с.
14. Хохлов А.Р., Кучанов С.И. Лекции по физической химии полимеров. – М.: Мир, 2000. – 192 с.
15. Виноградова С.В. Поликонденсационные процессы и полимеры. – М.: Наука, 2000. – 371 с.

Т.М.Чигорина
«Высокомолекулярные соединения»
Практикум

для студентов химико-технологического факультета (бакалавриат), направление –
химия (04.03.01)

Подписано в печать 25.01.18 г. Формат 60х84 1/16.
Гарнитура Таймс. Бумага офсетная. Усл.печ.л. 2,92
Тираж 100 экз.

Полиграфический центр ФГБОУ ВО «Северо-Осетинский государственный
университет им. К.Л.Хетагурова»
362025, г. Владикавказ, ул. Ватутина, 46

УТВЕРЖДЕНЫ
Советом факультета
химии, биологии и
биотехнологии
Председатель совета
факультета



Ф.А. Агаева

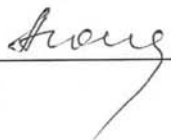
**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ЛАБОРАТОРНОМУ ПРАКТИКУМУ
ПО ТЕМЕ «БЕЛКИ»**

для студентов - бакалавров, обучающихся по направлениям подготовки
04.03.01 –Химия, 44.03.05 – Педагогическое образование (с двумя профилями
подготовки)

Профили Химия, Биология

УДК 542
ББК 28.707.2
М

Методические указания к лабораторному практикуму по теме «Белки» предназначены для студентов - бакалавров, обучающихся по направлениям подготовки 04.03.01 –Химия, 44.03.05 – Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки) Профили Химия, Биология и рекомендованы для использования в учебном процессе советом факультета химии, биологии и биотехнологии (протокол № 12 от «30» июня 2019 г.)

Председатель  Агаева Ф.А.

Составители: канд. хим. наук, доц. Н.А. Саламова,
канд. хим. наук, доц. А.А. Арутюнянц

Научный редактор: канд. хим. наук, доц. И. М. Бигаева

Рецензент: докт. хим. наук, проф. Н.Ф. Бирагова
(ФГБОУ ВО «СКГМИ (ГТУ)»)

Лабораторная работа. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ БЕЛКОВ

Цель лабораторной работы – определить химическую природу белков.

Задачи:

1. Ознакомиться с методами выделения и фракционирования белков
2. Определить изоэлектрическую точку белка
3. Провести высаливание белка

Белки, или протеины, – это высокомолекулярные полимеры биогенного происхождения, состоящие из аминокислот, соединенных пептидными связями. Биологические функции белков: структурная, энергетическая, каталитическая, транспортная, сократительная, регуляторная, а также защитная. Простые белки состоят только из остатков аминокислот.

Их делят на 6 групп:

- ❖ альбумины и глобулины (широко распространенные кислые, глобулярные белки);
- ❖ гистоны и протамины (основные, относительно низкомолекулярные белки);
- ❖ глютелины и проламины (белки, встречающиеся только в растениях).

В белках различают несколько уровней структурной организации. *Первичная структура* белка представляет собой полипептидную цепь, содержащую, как правило, не менее 50 аминокислотных остатков протеиногенных аминокислот. Протеиногенными называются 20 α , L-аминокислот, включающихся в состав белка в процессе биологического синтеза. Десять из них в достаточном количестве синтезируются в организме человека и животных. Это – заменимые аминокислоты: глицин, аланин, серин, цистеин, аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота, аспарагин, глутамин, тирозин и пролин. Следующие 10 аминокислот – незаменимые: лизин, треонин, валин, лейцин, изолейцин, метионин, фенилаланин, триптофан, гистидин и аргинин; из них две последние – условно незаменимые, так как они могут синтезироваться, но в недостаточном количестве.

Аминокислотный состав белков определяют путем их кислотного гидролиза с последующим разделением образовавшихся свободных аминокислот при помощи ионообменной хроматографии.

Аминокислоты в молекуле белка соединены между собой пептидными связями (–CO–NH–), образуя полипептидные цепи. Пептидная связь возникает между

карбоксильной группой одной аминокислоты и аминогруппой другой, что сопровождается выделением молекулы воды.

Вторичная структура возникает за счет образования водородных связей между группами N–H и O=C данной полипептидной цепи, что приводит к упорядоченному расположению гибкой полипептидной цепи в виде спиральной или складчатой структуры.

Третичная структура

возникает в результате взаимодействия между боковыми цепями аминокислотных остатков полипептидных цепей. К таким взаимодействиям относятся водородные, дисульфидные и ионные связи, ван-дер-ваальсовы и гидрофобные силы. В результате таких взаимодействий полипептидная цепь сворачивается очень сложным, но вместе с тем определенным образом, приобретая характерную пространственную конфигурацию. Межмолекулярные взаимодействия между отдельными полипептидными цепями, обладающими вторичной и третичной структурой, могут приводить к образованию агрегатов, то есть к возникновению *четвертичной структуры* белка. Структура белковой молекулы очень лабильна и легко разрушается под влиянием различных физических и химических воздействий, в результате чего изменяются ее биологические и физико-химические свойства.

Для формирования свойственных белкам структур требуется, как правило, не менее 50 аминокислотных остатков, поэтому нижней границей молекулярной массы (ММ) белков считается 5 кДа. Белки с меньшей ММ, состоящие из двух и более аминокислотных остатков и не имеющие упорядоченной пространственной структуры, называются пептидами. *Пептиды* – низкомолекулярные вещества, которые состоят из аминокислот, соединенных пептидными связями и содержатся в составе биологических тканей наряду с белками. Многие пептиды обладают специфическим действием и высокой биологической активностью. К ним относятся рилизинг-факторы гипоталамуса, эндорфины и энкефалины коры головного мозга, гормоны задней доли гипофиза – окситоцин и вазопрессин, карнозин мышечной ткани, группа регуляторных пептидов желудочно-кишечного тракта – секретины и гастрины, антибиотик грамицидин, токсин грибов фаллоидин, активатор тиоловых ферментов глутатион и многие другие. ММ большинства белков составляет от нескольких десятков до сотен кДа. Белки, различающиеся ММ и, соответственно, размерами молекул, разделяют методом гельфильтрации (метод молекулярных сит).

В водной среде белки образуют растворы, обладающие свойствами и коллоидных, и истинных растворов. Вследствие высокой ММ и большого размера частиц они проявляют свойства коллоидных растворов: белки не проходят через полупроницаемые

мембраны. В водной среде белки образуют растворы, обладающие свойствами и коллоидных, и истинных растворов. Вследствие высокой ММ и большого размера частиц они проявляют свойства коллоидных растворов: белки не проходят через полупроницаемые мембраны (на этом основан метод очистки белков от низкомолекулярных примесей, который называется диализом) и рассеивают свет (эффект Тиндаля). Растворы белков обладают также свойствами истинных растворов, так как образуются и существуют без внесения дополнительной энергии. Растворимость большинства белков в воде обусловлена наличием на их поверхности гидрофильных групп (гидроксильных, сульфгидрильных, амидных), принадлежащих полярным аминокислотам (серин, цистеин, аспарагин, глутамин и др.) и способных связывать воду.

Неполярные аминокислоты, обладающие гидрофобными боковыми радикалами (аланин, валин, лейцин, фенилаланин и др.), снижают растворимость белка в воде.

Второй фактор, влияющий на количество связанной с белками воды (гидратная оболочка) и устойчивость белков в водных растворах, – заряд белковых молекул. Суммарный заряд белка определяется соотношением отрицательно и положительно заряженных аминокислот на поверхности белковых молекул, а также величиной рН раствора. Отрицательный заряд могут приобретать в нейтральной и щелочной среде глутаминовая и аспарагиновая кислоты, в боковых радикалах которых содержатся свободные карбоксильные группы. Лизин, аргинин и гистидин в нейтральной и кислой среде заряжаются положительно благодаря наличию в их боковых радикалах, соответственно, аминогруппы, гуанидиновой группы и имидазольного кольца. Значение рН, при котором суммарный заряд белка является минимально возможным (нулевым), называется изоэлектрической точкой (ИЭТ, pI). В изоэлектрической точке молекула белка электронейтральна (изоэлектрическое состояние), вследствие чего водный раствор белка при рН, равном pI , наименее устойчив и белок легче выпадает в осадок. Это явление применяется для определения изоэлектрической точки белка. Благодаря наличию заряда белки подвижны в электрическом поле. Метод исследования белков, основанный на различной скорости движения белковых частиц, различающихся величиной заряда при определенном значении рН, называется *электрофорезом*.

Одно из фундаментальных свойств белка – способность к денатурации. Денатурация – это нарушение нативной (природной) структуры, вызываемое действием физических и химических факторов и приводящее к изменению физико-химических свойств белка и утрате его биологических функций (структурной, транспортной, каталитической и др.). Первичная структура денатурированных белков не изменяется, но пептидные связи становятся более доступными действию протеолитических ферментов. В

сложных белках при денатурации ослабляются связи с простетическими группами. Денатурированные белки хуже растворяются в воде, чем нативные. Из растворов белки могут осаждаться при нагревании, действии солей, кислот, спиртов и т. д. Водоотнимающие средства (соли аммония, щелочных и щелочноземельных металлов, спирт, ацетон) вызывают обратимую денатурацию белков и применяются для выделения и фракционирования белков методом *высаливания*. После очистки от осаждающих агентов и растворения в воде такие белки вновь приобретают присущие им нативные свойства. Температура выше 50 °С, минеральные и органические кислоты, а также соли тяжелых металлов и другие агенты, вызывающие ковалентную модификацию аминокислотных остатков, необратимо *денатурируют* белки. Необратимая денатурация применяется для дезинфекции, инактивации белков (в частности, обладающих токсическими, ферментными или ингибиторными свойствами), качественного обнаружения белков в растворах и их депротеинизации, т. е. получения безбелковых растворов.

Реакции осаждения белков

Белки вступают во взаимодействие со многими соединениями (ионами металлов, кислотами и др.), а также конкурируют с ними за молекулы растворителя (воды). Во многих случаях результатом указанных процессов является осаждение белков.

Реакции осаждения белков можно разделить на две группы:

- 1) обратимое осаждение белков (солями аммония, нейтральных щелочных и щелочноземельных металлов, спиртов) и
- 2) необратимое – солями тяжелых металлов, нагреванием, минеральными и органическими кислотами, а также другими реагентами, вызывающими ковалентную модификацию белков.

Эффективно осаждает белки трихлоруксусная кислота, поэтому ее наиболее часто применяют для удаления белка из белковых растворов. Осаждение белков спиртом Спирт (а также ацетон и другие органические растворители) дегидрирует белки. В результате происходит агрегация белковых частиц и их осаждение. Если в растворе белка присутствуют соли (NaCl и др.), осадок образуется быстрее вследствие снятия заряда с коллоидных частиц. Реакция осаждения белков спиртом, проводимая на холоде и при непродолжительном его контакте с белком, обратима.

ХОД РАБОТЫ. В пробирку наливают около 2 мл раствора яичного белка, добавляют несколько кристалликов NaCl и по каплям – этиловый спирт до выпадения хлопьев белка. После осаждения хлопьев надосадочную жидкость сливают, к осадку доливают воду, наблюдая растворение белка.

Осаждение белков солями тяжелых металлов

Соли тяжелых металлов (меди, свинца, ртути и др.) необратимо осаждают белки из растворов, что объясняется следующими причинами: образованием нерастворимых в воде белково-металлических комплексных соединений, разрушением вторичной, третичной и четвертичной структуры белка вследствие образования прочных связей с SH-группами остатков цистеина. Такой белок утрачивает свои биологические свойства. Свойства белков связывать тяжелые металлы широко используются в медицинской и ветеринарной практике. Белки применяются как противоядие при отравлениях солями ртути или свинца.

ХОД РАБОТЫ. В пробирку наливают около 2 мл раствора яичного белка и прибавляют медленно по каплям раствор соли тяжелого металла (1 %-й раствор сульфата меди или 5 %-й раствор ацетата свинца). Наблюдают коагуляцию белка. Выпавшие хлопья белка при добавлении воды не растворяются. Избыток же сульфата меди и ацетата свинца ведет к растворению (пептизации) первоначально образовавшегося осадка, что объясняется адсорбцией на белковых частицах ионов металла и их перезарядкой.

Осаждение белков при нагревании

Нагревание раствора белка вызывает его необратимое осаждение. При нагревании белки денатурируют. Денатурация сопровождается изменением нативной конформации белковых молекул.

ХОД РАБОТЫ. В две пробирки наливают по 2–3 см³ раствора яичного белка; в одну из них добавляют одну каплю 1 %-го раствора уксусной кислоты. Нагревают содержимое обеих пробирок. Осадок белка появляется в пробирках еще до того, как содержимое закипит. При этом в пробирке с уксусной кислотой осадок выпадает скорее и полнее вследствие того, что в результате подкисления рН раствора приблизился к изоэлектрической точке.

Осаждение белков концентрированными минеральными кислотами

Концентрированные минеральные кислоты (кроме фосфорной кислоты) вызывают необратимое осаждение белков из растворов. Осаждение белка объясняется явлениями дегидратации частиц, уменьшения заряда, разрушения электростатических связей и т. д. Избыток минеральных кислот (за исключением азотной) растворяет выпавший осадок белков вследствие их гидролиза. Выполнение реакции. В три пробирки осторожно наливают по 0,5 мл концентрированной кислоты: в первую – серную, во вторую – соляную и в третью – азотную. Во всех пробирках осторожно наклоняют на кислоту по 1 мл раствора яичного белка. На границе двух жидкостей появляется осадок белка в виде небольшого белого кольца. Каждую пробирку осторожно встряхивают. В первой и второй пробирках осадок растворяется; в третьей – с азотной кислотой – осадок при

встряхивании не исчезает. Реакция используется для качественного определения белка в биологических средах.

Осаждение белков органическими кислотами

Трихлоруксусная кислота (ТХК, CCl_3COOH) является специфическим реактивом на белок и широко используется в исследовательской практике. ТХК осаждает только белки и не действует на продукты их расщепления – пептиды, аминокислоты и др. ТХК используют для полного удаления белков из биологических жидкостей (сыворотки крови, молока и др.). При этом продукты расщепления белков остаются в растворе. Реакция имеет важное значение для раздельного определения белкового и небелкового азота.

ХОД РАБОТЫ. В пробирку наливают 2–3 мл раствора белка и добавляют несколько капель 5 %-го раствора трихлоруксусной кислоты. Наблюдают выпадение осадка белка.

Осаждение белков реактивами на алкалоиды

Реакции осаждения белков такими реагентами, как пикриновая кислота, танин, железосинеродистый калий, обуславливаются тем, что белки, как и алкалоиды, имеют аминогруппы, которые в нейтральной и кислой среде приобретают положительный заряд. Перечисленные реагенты образуют с ними нерастворимые в воде солеобразные соединения. Поскольку большинство белков являются кислыми, эти реакции необходимо проводить в кислой среде, так как в данных условиях эти белки перезаряжаются и переходят из анионов в катионы, с которыми взаимодействуют реагенты на алкалоиды.

ХОД РАБОТЫ. В три пробирки наливают по 2 мл раствора белка и подкисляют их двумя–тремя каплями 1 %-го раствора уксусной кислоты. Затем в одну пробирку вносят 5–6 капель насыщенного раствора пикриновой кислоты, в другую – две–три капли 10 %-го раствора танина, в третью – три капли 5 %-го раствора железосинеродистого калия, взбалтывая после добавления каждой капли. Во всех пробирках выпадает осадок белка.

Определение изоэлектрической точки белка

Принцип метода. Белки, являясь амфотерными электролитами, могут содержать как положительно, так и отрицательно заряженные группы. При определенном значении рН среды можно добиться такого соотношения ионизированных групп, при котором водный раствор белка наименее устойчив и белковые частицы выпадают в осадок. Испытывая поведение белка в растворах с различными значениями рН, находят значение рН среды, соответствующее *изоэлектрической точке белка* (рI).

Материалы и реактивы.

Для варианта А: 0,4 %-й раствор казеина (растворяют 0,2 г казеина при небольшом нагревании на водяной бане в 5 мл 0,1 н. раствора ацетата натрия и доводят полученный раствор до объема 50 мл раствором ацетата натрия той же концентрации).

Для варианта В: 1 %-й раствор желатина.

Для обоих вариантов заранее готовят ацетатные буферные растворы с рН 3,6; 4,0; 4,7; 5,2; 5,8, используя 0,1 н. и 1 н. растворы уксусной кислоты, 0,1 н. раствор ацетата натрия, этиловый спирт.

Посуда, приборы: Штатив с пробирками, пипетки емкостью 1 и 5 мл.

ХОД РАБОТ

Вариант А. В пять пробирок вносят по 5 мл ацетатного буферного раствора с различными значениями рН. Затем в каждую из пробирок прибавляют по 1 мл раствора казеина и наблюдают за степенью помутнения раствора, которое обозначают одним или несколькими знаками (+). Отсутствие осадка обозначают знаком минус. Там, где помутнение максимально, рН раствора соответствует изоэлектрической точке казеина. Найденное значение заносят в таблицу

Раствор казеина в ацетатном буферном растворе	рН раствора в пробирках				
	3,6	4,0	4,7	5,2	5,8
Помутнение					

Вариант В. В каждой из шести пронумерованных пробирок создают разную реакцию среды, добавляя 0,1 н. или 1 н. раствор ацетата натрия в соотношениях, указанных в таблице

№ пробирки	рН смеси	Раствор CH_3COOH , см ³		0,1 н. раствора CH_3COONa , см ³	Вода дистиллированная, см ³	Степень помутнения
		0,1 н.	1 н.			
1	5,6	0,125	–	1	1,875	
2	5,3	0,25	–	1	1,75	
3	5,0	0,5	–	1	1,50	
4	4,7	1,0	–	1	1,0	
5	4,4	2,0	–	1	–	
6	4,1	–	0,4	1	1,6	

Затем в каждую пробирку наливают по 1 мл 1 %-го раствора желатина и взбалтывают. В четвертую пробирку, при перемешивании медленно с помощью пипетки вносят этиловый спирт до появления едва заметной мути, отсчитывают объем спирта и такое же количество его прибавляют в другие пробирки. Затем все пробирки оставляют на

30 мин, после чего отмечают пробирку с максимальным помутнением; pH раствора в этой пробирке соответствует pI белка.

Высаливание белков

Высаливание – это широко используемый способ выделения белков из различных биологических объектов, основанный на осаждении белков водоотнимающими средствами. Применяется при получении ферментов, а также для фракционного разделения белков

Альбумины и глобулины являются наиболее распространенными в природе белками. Они содержатся в крови человека, молоке, белке куриного яйца, мышечной ткани, растениях и т. д. В тканях и биологических жидкостях альбумины и глобулины обычно встречаются вместе. Их выделение и разделение основано на различной растворимости в воде и солевых растворах. Так, глобулины выпадают в осадок в полунасыщенном растворе сульфата аммония, а альбумины – в насыщенном растворе. Это объясняется тем, что у глобулинов более высокая молекулярная масса и они менее гидратированы, чем альбумины.

Материалы для исследования и реактивы. Молочная сыворотка, яичный белок, обезжиренный мясной фарш, насыщенный раствор сульфата аммония, сульфат аммония кристаллический; 10 %-й раствор гидроксида натрия; 10 %-й раствор хлорида натрия; 1 %-й раствор сульфата меди.

Посуда, приборы. Штатив с пробирками, воронка, бумажный фильтр.

ХОД РАБОТЫ

Вариант А. В пробирку наливают 2–3 мл молочной сыворотки или раствора яичного белка, добавляют равный объем насыщенного раствора сульфата аммония. Наблюдают выпадение белого хлопьевидного осадка глобулинов. Мутную жидкость по истечении 5–7 мин фильтруют через сухой складчатый фильтр. К прозрачному фильтрату при перемешивании добавляют избыток сульфата аммония (в порошке) до прекращения его растворения. Появляется муть или хлопья выпадающих в осадок альбуминов. Раствор фильтруют, отбирают 2–3 мл фильтрата и проводят биуретовую реакцию. Отрицательная реакция указывает на отсутствие белков в фильтрате и полноту осаждения. Осадок альбуминов вместе с фильтратом переносят в пробирку и растворяют в 4–5 мл воды, взбалтывая содержимое пробирки. Раствор альбуминов отфильтровывают и проводят с ним биуретовую реакцию.

Вариант В. Обезжиренный мясной фарш в количестве 40–50 г смешивают с 80–100 мл 10 %-го раствора хлорида натрия и оставляют стоять 15–20 мин при частом перемешивании. Отфильтровывают через складчатый бумажный фильтр или через

двойной слой марли окрашенную в красный цвет жидкость. В растворе главным образом содержатся растворимые белки ткани – мышечные альбумины и глобулины. Отбирают в пробирку 2–3 мл белкового раствора, добавляют равный объем насыщенного раствора сульфата аммония. Наблюдают выпадение белого хлопьевидного осадка глобулинов. Мутную жидкость после 5–7 мин отстаивания фильтруют через сухой складчатый фильтр. К фильтрату добавляют при перемешивании избыток сульфата аммония (в порошке) до прекращения его растворения. Появляется муть или хлопья выпадающих в осадок альбуминов. Раствор фильтруют, берут 2–3 мл фильтрата и проводят биуретовую реакцию. Отрицательная реакция указывает на отсутствие белков в фильтрате и полноту осаждения. Осадок альбуминов вместе с оставшимся фильтратом переносят в пробирку и растворяют в 4–5 мл воды, взбалтывая содержимое пробирки. Раствор альбуминов отфильтровывают и проводят с ним биуретовую реакцию

Лабораторная работа Методы качественного исследования простых белков

Цель лабораторной работы – определить химическую природу белков.

Задачи:

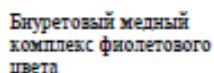
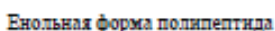
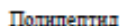
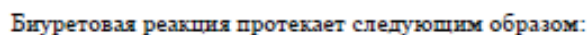
1. Провести реакцию на обнаружение пептидной связи.
2. Доказать, что в состав белков входят α -аминокислоты.
3. Найти в составе белков ароматические и серусодержащие аминокислоты.
4. Определить состав сложных белков.

Работа 1. Химическая природа белка (цветные реакции)

Присутствие белка в растворах можно обнаружить с помощью цветных реакций, обусловленных наличием в белке аминокислот, их специфических групп и пептидных связей. Существуют универсальные цветные реакции – на все белки (биуретовая и нингидриновая) и специфические – на определенные аминокислоты (ксантопротеиновая, Миллона, Фоля и др.).

Работа 2. Биуретовая реакция на пептидную связь (Пиотровского)

Реакция основана на образовании внутрикомплексного соединения ионов меди с двумя пептидными связями. В щелочной среде раствор белка при добавлении раствора сульфата меди окрашивается в розово-фиолетовый цвет. Реакция называется биуретовой, так как она характерна и для биурета, состоящего из двух молекул мочевины $\text{NH}_2\text{-CO-NH-CO-NH}_2$.



ХОД РАБОТЫ. К 5 каплям водного раствора белка добавляют 3 капли 10 % раствора NaOH и 1 каплю 1 % раствора CuSO₄ и перемешивают. Содержимое пробирки приобретает сине-фиолетовый цвет. Нельзя добавлять избыток CuSO₄, так как синий осадок маскирует характерное фиолетовое окрашивание биуретового комплекса.

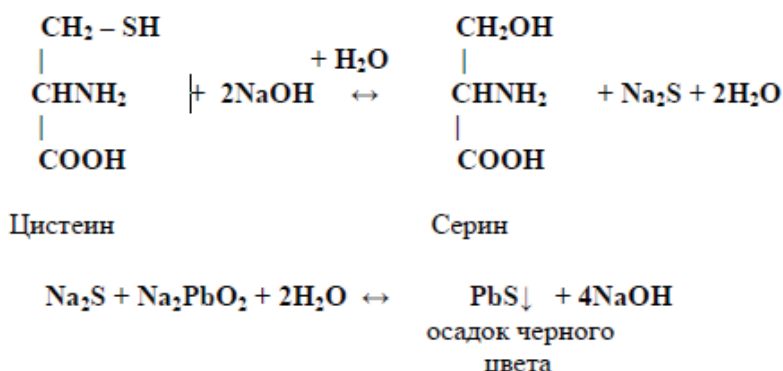
Белки, полипептиды и свободные α -аминокислоты дают синее или фиолетовое окрашивание с нингидрином. При нагревании белка с водным раствором нингидрина аминокислоты окисляются и распадаются, образуя CO_2 , NH_3 и соответствующий альдегид. Нингидрин, являясь сильным окислителем, вызывает окислительное дезаминирование α -аминокислоты, приводящее к образованию аммиака, двуокиси углерода, соответствующего альдегида и восстановленной формы нингидрина. Нингидрин восстанавливается и связывается со второй молекулой нингидрина посредством молекулы аммиака, образуя продукты конденсации, окрашенные в синий, фиолетовый, красный, а в случае пролина – в желтый цвет.

Оборудование: пробирки, капельницы.

ХОД РАБОТЫ. К 5 каплям раствора белка добавляют 3 капли концентрированной HNO_3 и осторожно кипятят. Вначале появляется осадок свернувшегося белка (под влиянием кислоты), который при нагревании окрашивается в желтый цвет. После охлаждения в пробирку наливают по каплям 10 % раствор NaOH до появления оранжевого окрашивания вследствие образования натриевой соли динитротирозина.

Работа 5. Реакция Фоля на аминокислоты, содержащие слабосвязанную серу (цистеин, цистин)

Реакция Фоля указывает на присутствие в белке аминокислот цистина и цистеина, содержащих слабосвязанную серу. В метионине сера имеет прочное соединение, поэтому эту реакцию не дает. Реакция состоит в том, что при кипячении белка со щелочью цистеин или цистин легко отщепляет серу в виде сернистого натрия, который с плюмбитом дает черный или бурый осадок сернистого свинца. Интенсивность окраски зависит от количества в белке аминокислот цистина и цистеина и от концентрации белка в растворе. Реакция протекает по следующим уравнениям:



Исследуемый материал: раствор яичного белка, 1 % раствор желатина.

Реактивы: 30 % раствор NaOH , 5 % раствор $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$.

Оборудование: пробирки, капельницы.

ХОД РАБОТЫ. В одну пробирку наливают раствор яичного белка, в другую – раствор желатина. В каждую пробирку добавляют по 5 капель раствора 30% NaOH и по 1 капле 5 % раствора $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$. При интенсивном кипячении жидкость в пробирке с яичным белком темнеет, образуя черный осадок сернистого свинца. В пробирке с желатиной черного осадка не образуется, так как желатина почти не содержит серосодержащих аминокислот.

Требования к оформлению лабораторной работы. В отчете указать цель, задачи, ход выполнения работы, результаты и выводы. Результаты работы оформить в виде

таблицы.

Цветные реакции на белки				
Название реакции	Исследуемый материал	Употребляемые реактивы	Наблюдаемая окраска	Чем обусловлена реакция?

Работа 6. Хромопротеины

Хромопротеины являются сложными белками, простетическая группа которых представлена каким-либо окрашенным соединением небелкового характера (пигментом). Окрашенная простетическая группа различных хромопротеинов может принадлежать к разным классам органических соединений (порфиринам, каротиноидам, производным витаминов и др.). Важнейшую группу хромопротеинов составляют белки, содержащие окрашенное соединение порфириновой природы, к ним относятся гемоглобин крови, миоглобин мышц, некоторые ферменты (каталаза, пероксидаза, цитохромы и др.).

Гемоглобин состоит из белка глобина и пигментной части – гема. По химической природе гем представляет собой соединение протопорфирина с двухвалентным железом, которое в особых условиях может переходить в трехвалентное.

Геминовая проба Тейхмана

При нагревании высушенной крови с ледяной уксусной кислотой кровяной пигмент распадается на глобин и гематин. Гематин при действии хлористого водорода, возникающего при взаимодействии хлористого натрия (имеющегося в крови или добавленного) и уксусной кислоты, переходит в хлорпроизводное – гемин, который выкристалливывается при остывании. Пробой Тейхмана пользуются в судебно-медицинской экспертизе для доказательства наличия кровяных пятен. Гемин отличается от гема наличием трехвалентного железа, соединенного с атомом хлора.

Исследуемый материал: кровь.

Реактивы: ледяная CH_3COOH , насыщенный раствор NaCl .

Оборудование: стекла предметные и покровные, стеклянная палочка, микроскоп.

ХОД РАБОТЫ. Каплю свежей крови помещают на предметное стекло и дают ей высохнуть, держа стекло высоко над пламенем горелки во избежание нагревания выше 60°C (не кипятить, контролировать нагрев прикосновением стекла к тыльной поверхности кисти руки). К подсушенной крови добавляют 1–2 капли концентрированной уксусной кислоты, тщательно перемешивают стеклянной палочкой, накрывают покровным стеклом

и осторожно нагревают до начала кипения кислоты. При этом предметное стекло следует держать высоко над пламенем горелки, чтобы избежать выкипания жидкости. Затем препарат охлаждают и рассматривают под микроскопом образовавшиеся при разрушении гемоглобина кристаллы солянокислого гемина, имеющие форму ромбоидальных палочек. Если обнаружить кристаллы не удастся, то приподнимают покровное стекло, добавляют 2–3 капли концентрированной уксусной кислоты, нагревают и после охлаждения вновь исследуют под микроскопом.

При исследовании старых пятен геминовую пробу производят с соскобом пятна или же кусочек ткани с пятном режут на мелкие части. Перед обработкой ледяной уксусной кислотой добавляют один маленький кристаллик хлористого натрия.

Работа 7. Фосфопротеины

Фосфопротеины представляют собой сложные белки, состоящие из простого белка и небелковой части – фосфорной кислоты. Фосфорная кислота связана с белком через гидроксильную группу оксиаминокислот – серина и треонина. К этой группе белков относятся казеиноген молока, вителлин яичного желтка, ихтулин икры и некоторые другие. Фосфопротеины служат одним из питательных материалов для развития эмбрионов.

Исследуемый материал: казеин.

Реактивы: CH_3COOH , 1 % раствор CuSO_4 , 10 % раствор NaOH , 10 % раствор HNO_3 , фенолфталеин, молибденовый реактив.

Оборудование: воронки, фильтры, пробирки, стеклянная палочка, пипетки, спиртовка.

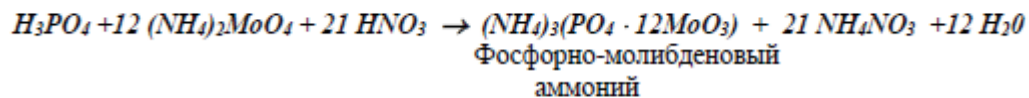
ХОД РАБОТЫ.

1. Гидролиз казеина. В пробирку помещают выделенный из молока казеин и приливают 2 мл 10 % раствора едкого натра. Кипятят 10–15 мин на асбестовой сетке с обратным холодильником, затем охлаждают пробирку и проводят реакцию на продукты гидролиза.

2. Обнаружение белка. Белок обнаруживают биуретовой реакцией. В пробирку к 3 каплям гидролизата добавляют 1 каплю 1 % раствора сернокислой меди. Появляется розо-фиолетовое окрашивание.

3. Обнаружение фосфата. Оставшийся гидролизат подкисляют несколькими каплями 10 % раствора азотной кислоты в присутствии 1–2 капель фенолфталеина до обесцвечивания и отфильтровывают в сухую пробирку. К 5 каплям фильтрата приливают 20 капель молибденового реактива и кипятят несколько минут. Жидкость окрашивается в

желтый цвет, а затем при охлаждении выпадает желтый осадок фосфорно-молибденового аммония, указывающий на присутствие фосфата в гидролизате.



Работа 8. Гликопротеиды. Открытие углеводного компонента в яичном белке

Гликопротеиды – сложные белки, в простетические группы которых входят углеводы и их производные. Гликопротеиды содержатся почти во всех тканях и жидкостях организма, носят общее название муцинов и мукоидов и выполняют опорную и защитную функции.

Исследуемый материал: яичный белок.

Реактивы: концентрированная H_2SO_4 , 1 % раствор тимола, концентрированная CH_3COOH .

Оборудование: пробирки, капельницы.

ХОД РАБОТЫ. При взаимодействии концентрированной серной кислоты с гексозами или пентозами происходит дегидратация их: из пентоз образуется фурфурол, а из гексоз – оксиметилфурфурол. Они дают с тимолом или α -нафтолом в присутствии концентрированной серной кислоты продукты конденсации красного цвета. К 10 каплям профильтрованного гидролизата добавляют 2–3 капли 1 % раствора тимола, перемешивают и по стенке пробирки осторожно настилают 20 капель концентрированной серной кислоты. При встряхивании на дне пробирки образуется красное окрашивание вследствие образования продукта конденсации фурфурола с тимолом.

Требования к оформлению лабораторной работы. В отчете указать цель, задачи, ход выполнения работы, результаты и выводы. Результаты работ по сложным белкам оформить в таблицу.

Качественные реакции на открытие составных частей сложных белков

Наименование сложного белка	Химическая структура простетической группы	Употребляемые реактивы	Продукты реакции	Чем обусловлена реакция?

РАЗДЕЛЕНИЕ БЕЛКОВЫХ СМЕСЕЙ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕЛКОВ.

Белки как вещества высокомолекулярные образуют коллоидные растворы. Растворимость

белков в воде определяется наличием гидрофильных групп (несущих заряд или незаряженных) в аминокислотах, входящих в состав белка. Имеют также значение наличие у молекул одноименного суммарного заряда и форма молекул (отношение длинной и короткой осей). Воздействия, влияющие на гидратацию, заряд или форму белковых молекул, изменяют и ее растворимость.

Высаливание белков

Высаливание - обратимая реакция осаждения белков из растворов с помощью больших концентраций нейтральных солей (NaCl)

При высаливании происходит дегидратация макромолекул белка и устранение заряда. На процесс высаливания влияет ряд факторов: гидрофильность белка, его относительная молекулярная масса, заряд, в связи с чем для высаливания различных белков требуется разная концентрация одних и тех же солей. Альбумины осаждаются в насыщенном растворе, а глобулины - в полунасыщенном, так как у них относительная масса больше, чем у глобулинов.

Высаливание белков является обратимой реакцией, так как осадок белка может вновь растворяться после уменьшения концентрации солей путем диализа или разведения водой.

РЕАКЦИИ ОСАЖДЕНИЯ БЕЛКОВ.

Денатурация белков (необратимое осаждение) сводится к разрушению структуры белка и потере им биологических свойств. При необратимых реакциях осаждения белки претерпевают глубокие изменения и не могут быть растворены в первоначальном растворителе. К необратимым реакциям относятся осаждение белка солями тяжелых металлов, минеральными и органическими кислотами, алкалоидными реактивами и осаждение при кипячении.

Осаждение белков спиртом, ацетоном.

Осаждение белков солями тяжелых металлов

Белки легко осаждаются солями металлов (свинца, меди, серебра, ртути и др.). образуя с ними прочные солеобразные и комплексные соединения. В отличие от высаливания солями щелочных и щелочноземельных металлов для осаждения солями тяжелых металлов требуются небольшие концентрации последних. В случае применения уксуснокислого свинца и CuSO_4 избыток солей вызывает растворение образованного ими осадка. Такое растворение вызывается адсорбцией избытка ионов металла и перезарядкой белкового комплекса, вследствие чего в раствор переходит комплекс измененного белка с металлом. Благодаря тому же механизму добавление достаточного количества хлористого натрия вызывает растворение ртутного соединения белка. Белковые осадки, полученные действием солей тяжелых металлов, однако, нерастворимы в первоначальном 'растворителе, т.е. в воде или слабых растворах солей.

Таким образом, осаждение белков солями тяжелых металлов следует отнести к необратимым реакциям осаждения, связанным с денатурацией белка. Осадки от солей тяжелых металлов, как правило, нерастворимы даже после удаления солей диализом или растворения водой. Свойством белков связывать тяжелые металлы пользуются в медицинской практике, употребляя белки (молоко, яйца) как противоядие при отравлении солями ртути (сулема), свинца (от недоброкачественной посуды) или меди (от окисления медной посуды), пока эти соли не успели всосаться. Реакции осаждения белков солями тяжелых металлов идут обычно полно (особенно в присутствии щелочных металлов), и

ими пользуются не только для выделения белков из раствора, но и для освобождения жидкостей от белков.

Осаждение белков минеральными кислотами.

Концентрированные минеральные кислоты вызывают необратимое осаждение белков из растворов. Это осаждение объясняется как явлением дегидратации белковых частиц, так и рядом других причин (например, образование комплексных солей белка с кислотами и др.). Избыток минеральной кислоты, **за исключением** азотной, растворяет выпавший осадок белка.

Осаждение белков алкалоидными реактивами

Растворы белков могут образовывать осадки при добавлении так называемых алкалоидных реактивов. К последним относятся таннин, пикриновая кислота, некоторые другие вещества. Эта способность белков к осаждению алкалоидными реактивами объясняется наличием сходных азотистых группировок как в белках, так и в алкалоидах. Механизм осаждения алкалоидными реактивами заключается в образовании нерастворимых солеобразных соединений с азотистыми основными группами. В этом соединении белок является катионом, алкалоидный реактив - анионом. Вследствие этого осаждение белков алкалоидными реактивами необходимо проводить в кислой среде (частицы белка перезаряжаются и переходят в состояние катионов). В щелочной среде осадки растворяются. Протамины и гистоны осаждаются в нейтральной среде.

Осаждение белков органическими кислотами

Белки из растворов могут осаждаться органическими кислотами. Однако разные органические кислоты неодинаково действуют на белок. ТХУ, сульфосалициловая кислота являются очень чувствительными и специфическими реактивами на белок, широко применяются с этой целью. Осаждение белков с помощью трихлоруксусной кислоты (ТХУ) в конечной концентрации 2,5-5% часто применяется для полного удаления белка из биологических жидкостей (например, из сыворотки крови), т.к. ТХУ осаждает только белки, а продукты их распада остаются при этом в растворе. Это особенно важно, когда нужно определить отдельно содержание азота белка и азота более низкомолекулярных продуктов: аминокислот, мочевины и др. - так называемый "небелковый азот". В этом случае, если после осаждения белков требуется из фильтрата удалить ТХУ, то это достигается его кипячением, в результате чего ТХУ разлагается на хлороформ и угольный ангидрид, которые улетучиваются.

Осаждение белков при нагревании.

Почти все белки свертываются при нагревании. Температура свертывания различна для разных белков, и если одни белки коагулируют уже при 50-55°C, то некоторые из них выдерживают даже продолжительное кипячение. При свертывании белки денатурируют и переходят в нерастворимое состояние.

Механизм тепловой денатурации связан с перестройкой структуры белковой молекулы, в результате чего белок теряет свои нативные свойства и растворимость. Реакция денатурации протекает постепенно и ускоряется с повышением температуры, поэтому слишком кратковременное нагревание может и не привести к свертыванию. Присутствие солей и концентрация водородных ионов играют важную роль в свертывании белков при нагревании. Наиболее полная и быстрая коагуляция имеет место в изоэлектрической точке, т.е. при таком pH , когда коллоидные частицы белка теряют свой электрический заряд и становятся наименее устойчивыми в растворе. Для большинства белков изоэлектрическая точка соответствует слабокислой реакции (pH около 5). В сильно кислых растворах мицеллы перезаряжаются и несут положительный заряд, что повышает их устойчивость. Подобно этому в щелочных растворах стабильность белкового коллоида обусловлена отрицательным зарядом частицы. Поэтому в сильнокислых растворах белки при нагревании могут коагулировать лишь при добавлении достаточного количества какой-либо нейтральной соли.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ БЕЛКА.

Белки следует рассматривать как вещества, содержащие большое количество кислотных и основных групп. Кислотные группы белка происходят главным образом за счет карбоксильных групп дикарбоновых кислот. Кислую реакцию дают также фенольные, гидроксильные и сульфгидрильные группы. Щелочные, или основные, группы белка обязаны аминным, гуанидиновым и имидным группам аминокислот. На кислотно-щелочные свойства белка влияет также характер соединения остатков концевых аминокислот в белковой молекуле. Обладая одновременно кислотными и основными свойствами, белки образуют биполярные ионы.

В щелочных растворах белок играет роль аниона. При потере протона из группы $-NH_3$, например, при действии $NaOH$, образуется натриевая соль белка (протеинат натрия).

В кислых растворах, наоборот, белок играет роль катиона, например, с соляной кислотой получается хлористоводородная соль (протеинхлорид).

Таким образом, фактором, определяющим поведение белка как аниона или катиона, является концентрация водородных ионов. Ее повышение (кислая среда) уменьшает кислотную диссоциацию белка и переводит его в катион, понижение концентрации водородных ионов, наоборот, подавляет щелочную диссоциацию и переводит белковые частицы в анионы. Однако при определенном значении pH (неодинаковым для различных белков) кислотная диссоциация белковой части становится равной щелочной - число положительных зарядов амфотерного иона.

сравнивается с числом отрицательных зарядов и заряд в целом может стать близким или практически равным нулю. В этих условиях белок находится в изоэлектрическом состоянии и в электрическом поле не будет обнаруживать передвижения ни к катоду, ни к аноду. pH раствора, при которой белок находится в изоэлектрическом состоянии, называется изоэлектрической точкой белка. В этой точке белок находится почти целиком в виде амфотерных ионов, несущих равные положительный и отрицательный заряды, тогда как при других концентрациях водородных ионов у белка имеется преимущественно положительный или отрицательный заряд. Растворы белков в изоэлектрической точке наименее устойчивы. В этом случае отталкивание одноименно заряженных частиц, повышающее устойчивость раствора, прекращается и в качестве стабилизирующего фактора действует лишь гидратная (водная) оболочка белка. Для большинства белков изоэлектрическая точка близка к нейтральной среде, но немного сдвинута в кислую сторону. Это объясняется тем, что кислотные свойства у них преобладают над щелочными

и в нейтральной среде они реагируют как слабые кислоты. Молекула таких белков содержит больше свободных карбоксильных групп, чем амидных, а при гидролизе дает преобладание дикарбоновых и других кисло-реагирующих групп над теми, у которых преобладают основные свойства. Некоторые белки, наоборот, относительно богаче аминными группами и в своем составе содержат больше остатков диаминокислот. В нейтральном растворе они ведут себя как слабые основания. Такие белки (например, гистоны и протамины) имеют изоэлектрическую точку при слабощелочной среде реакции.

Определение изоэлектрической точки удобно произвести на примере желатина.

№ пробирок	кол-во 0,2М р-ра Na_2HPO_4 (мл.)	кол-во 0,1М р-ра лимонной к-ты (мл.)	pH смеси	добавление 1% р-ра яичного альбумина	добавлено спирта этилового	степень мутности
1	0.25	0,75	3,2	0,5	2	-
2	0,34	0,66	3,7	0,5	2	-
3	0.41	0,59	4,2	0,5	2	+
4	0.48	0,52	4,7	0,5	2	+ -
5	0.54	0,46	5,2	0,5	2	+++
6	0.66	0,34	5,7	0,5	2	++ -

Контрольные вопросы

1. Что такое белок?
2. Как связаны между собой аминокислоты в молекуле белка? Напишите трипептид из различных аминокислот. С помощью какой реакции можно их открыть?
3. Напишите аминокислоты, имеющие в своем составе бензольное кольцо. С помощью какой реакции их можно открыть?
4. Напишите аминокислоты, содержащие серу, с помощью какой реакции их можно открыть?
5. Что открывает нингидриновая реакция?
6. Значение цветных реакций на белки.
7. Классификация аминокислот. Строение (формулы) и номенклатура аминокислот.

Лабораторная работа. Физико-химические свойства нуклеотидов

Нуклеиновые кислоты — высокомолекулярные соединения, построенные из большого количества моонуклеотидов, соединенных друг с другом фосфодиэфирной

связью. Мононуклеотиды состоят из пуринового или пиримидинового основания, углеводного компонента (рибозы или дезоксирибозы) и фосфорной кислоты. Нуклеиновые кислоты обладают кислотными свойствами вследствие диссоциации имеющихся у них остатков фосфорной кислоты. Различные нуклеиновые кислоты характеризуются входящими в их состав пуриновыми и пиримидиновыми основаниями и пентозами. Дезоксирибонуклеиновая (ДНК) кислота представляет собой полимер, состоящий из мономеров – дезоксирибонуклеозидмонофосфатов. Рибонуклеиновая кислота является полимером, состоящим из рибонуклеозидмонофосфатов.

Цель лабораторной работы – определить структурные компоненты нуклеотидов.

Задачи:

1. Провести кислотный гидролиз нуклеотидов
2. Определить состав нуклеотидов с помощью качественных реакций.

Работа 1. Кислотный гидролиз нуклеиновых кислот

Для изучения состава нуклеиновых кислот проводят кислотный гидролиз дрожжей в присутствии серной кислоты. При продолжительном гидролизе нуклеиновые кислоты распадаются на мононуклеотиды, которые в свою очередь гидролизуются на пуриновые или пиримидиновые основания, пентозу и фосфорную кислоту.

Исследуемый материал: дрожжи.

Реактивы: 10 % раствор H_2SO_4 , концентрированный NH_3 , 1 % раствор $AgNO_3$, молибденовый реактив, концентрированная H_2SO_4 , тимол.

Оборудование: круглодонная колба с воздушным холодильником, воронка с фильтром, мерный цилиндр, пробирки.

ХОД РАБОТЫ. Помещают 1 г пекарских дрожжей в круглодонную колбу на 100 мл, добавляют 20 мл 10 % раствора серной кислоты и 20 мл дистиллированной воды. Колбу закрывают пробкой с длинной стеклянной трубкой и кипятят под тягой в течение часа на асбестовой сетке при слабом нагревании. Через час после начала кипения нагревание жидкости прекращают, дают ей остыть, переносят в цилиндр, доводят водой до первоначального объема и фильтруют. С фильтратом проводят качественные реакции на составные части нуклеиновых кислот.

Работа 2. Серебряная проба на пуриновые основания

ХОД РАБОТЫ. Нейтрализуют 10 капель гидролизата 1 каплей концентрированного аммиака и добавляют 5 капель 1 % раствора азотнокислого серебра. Через 3–5 мин выпадает небольшой бурый осадок серебряных производных пуриновых оснований.

Работа 3. Качественная реакция Молиша на пентозную группировку

ХОД РАБОТЫ. При взаимодействии концентрированной серной кислоты с гексозами или пентозами происходит дегидратация их: из пентоз образуется фурфурол, а из гексоз – оксиметилфурфурол. Они дают с тимолом или α -нафтолом в присутствии концентрированной серной кислоты продукты конденсации красного цвета. К 10 каплям профильтрованного гидролизата добавляют 2–3 капли 1 % раствора тимола, перемешивают и по стенке пробирки осторожно наслаивают 20 капель концентрированной серной кислоты. При встряхивании на дне пробирки образуется красное окрашивание вследствие образования продукта конденсации фурфуrolа с тимолом.

Работа 4. Молибденовая проба на фосфорную кислоту

ХОД РАБОТЫ. К 3–5 каплям гидролизата приливают 20 капель молибденового реактива и кипятят несколько минут. Жидкость окрашивается в лимонно-желтый цвет. При охлаждении образуется желтый кристаллический осадок комплексного соединения фосфорно-молибденовокислого аммония.

Требования к оформлению лабораторной работы. В отчете указать цель, задачи, ход выполнения работы, результаты и выводы.

Контрольные вопросы

1. Что такое нуклеиновая кислота и каково ее строение?
2. Что такое ДНК и РНК? Виды РНК.
3. Каков принцип выделения из ткани ДНК и ее обнаружения?
4. Качественные реакции на составные части нуклеиновых кислот.
5. Что представляют собой мононуклеотиды? Каковы продукты их гидролиза?
Написать реакцию гидролиза мононуклеотида(формулами).
6. Как соединяются между собой мононуклеотиды в молекуле нуклеиновых кислот? Напишите формулу динуклеотида.

Лабораторная работа. Физико-химические свойства углеводов.

Углеводами называют полиоксиальдегиды и полиоксикетоны с общей формулой $(CH_2O)_n$, а также производные этих соединений. В организме человека и животных углеводы выполняют разнообразные функции. Они служат источником энергии, являются пластическим материалом для построения клеток, а также используются в качестве исходных продуктов для синтеза липидов, белков и нуклеиновых кислот. Углеводы

классифицируются на моносахариды, олигосахариды и полисахариды. Моносахариды, или простые сахара, состоят из одной полиоксиальдегидной или полиоксикетонной единицы. Олигосахариды содержат в своем составе 2–10 остатков моносахаридов, связанных между собой гликозидными связями. Полисахариды содержат более 10 остатков моносахаридов и подразделяются на гомополисахариды и гетерополисахариды.

Цель лабораторной работы – изучить основные свойства углеводов

Задачи:

1. Провести реакции на открытие в растворе углеводов, фруктозы и крахмала.
2. Определить, какие углеводы обладают восстанавливающими свойствами.
3. Провести гидролиз крахмала.

Работа 1. Реакция Подобедова-Молиша

Чувствительными реакциями на углеводы являются реакции с α -нафтолом и тимолом.

Реактивы: раствор сахарозы, α -нафтол, тимол, концентрированная H_2SO_4 .

Оборудование: пробирки, капельницы, пипетки.

ХОД РАБОТЫ.

В 2 пробирки наливают по 0,5 мл раствора сахарозы. В первую пробирку добавляют 1–2 капли раствора α -нафтола, во вторую – 1–2 капли раствора тимола. В обе пробирки осторожно настилавают концентрированную серную кислоту. Серная кислота опускается на дно пробирки и на границе двух жидкостей образуется в случае с α -нафтолом фиолетовое кольцо, в случае с тимолом – красноватое. Фурфурол и 5-оксиметилфурфурол, образующиеся из углеводов под действием серной кислоты, конденсируясь с двумя молями сульфированного α -нафтола или тимола дают хромогены, которые окисляются серной кислотой в окрашенное хиноидное соединение.

Подобные реакции дают все углеводы (кроме глюкозамина).

Работа 2. Открытие фруктозы (реакция Селиванова)

Реактивы: раствор фруктозы, раствор глюкозы, реактив Селиванова.

Оборудование: пробирки, пипетки, спиртовка.

ХОД РАБОТЫ.

В первую пробирку вносят 0,5 мл раствора фруктозы, во вторую пробирку – 0,5 мл раствора глюкозы. В обе пробирки добавляют по 0,5 мл реактива Селиванова. Осторожно нагревают на спиртовке. В пробирке с фруктозой постепенно появляется красное окрашивание. На первой стадии образуется оксиметилфурфурол, который во второй стадии, конденсируясь с резорцином, дает красное окрашивание.

Работа 3. Реакция крахмала и гликогена с йодом

Реактивы: раствор крахмала, раствор Люголя, 10 % раствор NaOH, этиловый спирт.

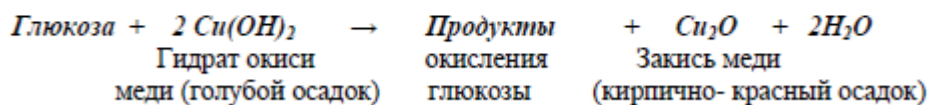
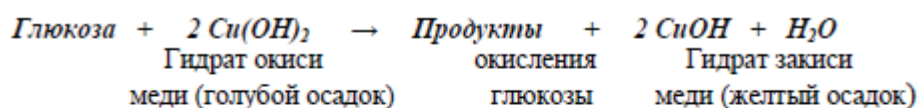
Оборудование: пробирки, пипетки, спиртовка.

ХОД РАБОТЫ.

К 2 мл раствора крахмала прибавляют 1–2 капли раствора Люголя. Раствор окрашивается в синий цвет. Содержимое пробирки делят на 3 части: к первой части прибавляют 1 мл раствора NaOH, ко второй – 2 мл этилового спирта, третью часть нагревают. Во всех случаях окраска исчезает, но в третьей пробе окраска вновь появляется при охлаждении. Реакция основана на образовании нестойкого адсорбционного соединения иода с амилозой.

Работа 4. Реакция Троммера

Углеводы, в составе которых имеются свободные карбонильные группы, дают ряд реакций, основывающихся на окисляемости этой группы. В основе реакции Троммера лежит окислительно-восстановительный процесс: в щелочной среде при нагревании альдегидная группа сахара окисляется, а гидрат окиси меди (осадок голубого или синего цвета) восстанавливается в гидрат закиси меди (кирпично-красный осадок). Углевод при этом дает различные продукты окисления, так как при окислении в щелочной среде моносахариды претерпевают глубокие изменения с расщеплением углеродной цепи. Среди продуктов окисления не удастся выделить кислоту с тем же числом атомов углерода, как у исходного сахара (в отличие от окисления обычных альдегидов). Сахара, не имеющие свободной альдегидной группы, пробу Троммера не дают. Окислительно-восстановительную реакцию можно представить в виде следующей схемы:



Реактивы: 0,5 %-ные растворы глюкозы, фруктозы, сахарозы, мальтозы и крахмала; 2 н раствор NaOH; 0,2 н раствор CuSO₄.

Оборудование: пробирки, пипетки, спиртовка.

ХОД РАБОТЫ.

В пробирку наливают раствора глюкозы и 6–8 капель NaOH. Затем по каплям добавляют раствор CuSO₄ до образования нерастворимого голубого осадка. Осторожно нагревают пробирку на спиртовке. Голубой, не растворимый в воде осадок гидрата окиси

меди (II), постепенно переходит в желтый, а затем в красный осадок закиси меди (I). Это указывает на положительную реакцию Троммера. Аналогичный опыт проводят с сахарозой, мальтозой, фруктозой и крахмалом. Делают заключение о восстанавливающих свойствах этих углеводов. Избыток медной соли маскирует реакцию, так как гидроокись меди (II) при нагревании теряет воду и дает черный оксид меди (II).

Работа 5. Кислотный гидролиз крахмала

Реактивы: 0,1 %-ный раствор крахмала; 2 н раствор H_2SO_4 ; раствор Люголя; 2 н раствор $CuSO_4$; 2 н раствор $NaOH$.

Оборудование: колбочка, пробирки, пипетки, спиртовка.

ХОД РАБОТЫ. В колбочку помещают 5 мл раствора крахмала 3 мл раствора серной кислоты. Нагреть на спиртовке в течение 5 мин, отбирая пипеткой каждую мин по 0,5 мл гидролизата и добавляя в них по 1 капле раствора Люголя. Обратить внимание на изменение окраски гидролизата с йодом в ходе гидролиза. С оставшимся гидролизатом проделать реакцию Троммера. По результатам реакции сделать вывод о строении крахмала.

Работа 6. Выделение гликогена из печени

Исследуемый материал: печень крысы.

Реактивы: 5 %-ный раствор ТХУ; дистиллированная вода; раствор Люголя.

Оборудование: ступка, пестик, фильтры, пробирки, пипетки.

ХОД РАБОТЫ. 0,5 г печени крысы помещают в ступку, добавляют 3 мл раствора ТХУ и растирают пестиком 10 мин. Затем к экстракту добавляют 5 мл дистиллированной воды, суспензию перемешивают и фильтруют через бумажный фильтр, смоченный водой. С фильтратом проделывают реакцию с раствором Люголя. Сделать соответствующий вывод.

Требования к оформлению лабораторной работы. В отчете указать цель, задачи, ход выполнения работы, результаты и выводы.

Контрольные вопросы

1. Что называют углеводами?
2. Классификация углеводов.
3. Напишите структурные формулы глюкозы и фруктозы (линейные и циклические) и отметьте асимметричные атомы.
4. Напишите структурные формулы альдотриозы и кетотриозы. Имеют ли они стереоизомеры? Если имеют, напишите их структурные формулы.
5. Какие углеводы относятся к восстанавливающим?
6. Принципы методов обнаружения: а) глюкозы? б) фруктозы? в) сахарозы?

7. В чем сходство и различие в строении крахмала и гликогена?

Лабораторная работа. Физико-химические свойства липидов

Липиды – органические соединения, нерастворимые в воде, но растворимые в органических растворителях. К липидам относятся нейтральные жиры и жироподобные вещества (липоиды). Липиды экстрагируют из тканей при помощи органических растворителей (хлороформ, спирт, эфир и пр.). По своей химической природе липиды чаще всего являются сложными эфирами жирных кислот и многоатомных спиртов. Биологическая роль липидов многообразна, но в основном они выполняют структурную функцию (входят в состав мембран) и энергетическую (при окислении липидов освобождается большое количество энергии).

Классификация липидов.

1. Простые липиды:

- а) нейтральные жиры (глицериды, глицеролы);
- б) воска.

2. Сложные липиды:

- а) фосфолипиды;
- б) гликолипиды.

3. Липоиды:

- а) стерин и стероиды;
- б) каротиноиды;
- в) терпеноиды.

Цель лабораторной работы – изучить некоторые свойства липидов.

Задачи:

1. Определить кислотное число растительного масла
2. Определить число омыления растительного масла
3. Провести качественные реакции на открытие в растворе желчных кислот

Работа 1. Определение кислотного числа

Кислотное число характеризует кислотность жира и измеряется оно количеством миллиграммов гидроксида калия, необходимого для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жира. Кислотное число наряду с другими физико-химическими показателями характеризует качество масла. Например, если масло получено из зрелых семян, то свободных жирных кислот в нем мало, в масле же незрелых семян содержание свободных жирных кислот значительно. При хранении масла

наблюдается гидролиз глицеридов. Который приводит к накоплению свободных жирных кислот, то есть к нарастанию кислотности. Повышенная кислотность масла указывает на снижение его качества.

Метод определения кислотного числа основан на том, что свободные жирные кислоты, имеющиеся в масле, оттитровывают 0,1 н раствором КОН. Обычно титрование проводят гидроксидом калия, а не гидроксидом натрия, так как образующиеся калиевые мыла лучше растворимы в условиях опыта.

Реактивы: масло растительное или жир животный; этиловый спирт; 0,1 н раствор КОН в этиловом спирте; фенолфталеин.

Оборудование: весы, колба коническая, цилиндр мерный, пипетки, бюретка.

ХОД РАБОТЫ. Для определения кислотного числа навеску жира (масла) в 2 г помещают в коническую колбу и растворяют в 10 мл нейтральной смеси спирта и эфира (1:1). После растворения жира в колбу вносят 1-2 капли раствора фенолфталеина и титруют 0,1 н спиртовым раствором гидроксида калия до слабо-розового окрашивания. Окраска после взбалтывания не должна исчезать 1 мин.

Кислотное число определяют по формуле:

$$\text{Кислотное число} = V \cdot T / a,$$

где V – количество (в мл) 0,1 н раствора КОН, израсходованное на титрование взятой навески жира; T – титр 0,1 н раствора КОН (в мг); a – навеска жира (в г).

Работа 2. Определение числа омыления

Числом омыления называется количество миллиграммов КОН, необходимое для нейтрализации как свободных, так и связанных жирных кислот, содержащихся в 1 г масла. Содержание свободных жирных кислот в масле характеризуется кислотным числом, а содержание связанных в виде эфиров кислот – эфирным числом, то есть количеством миллиграммов КОН, необходимого для нейтрализации освобождающихся при омылении эфирных связей жирных кислот на 1 г масла.

Экспериментально эфирное число определяется по разности между числом омыления и кислотным числом.

Реактивы: 0,5 н спиртовой раствор КОН; 0,5 н HCl; фенолфталеин.

Оборудование: весы, баня водяная, колбы конические, пробирки с обратным холодильником, пипетки, бюретка.

ХОД РАБОТЫ. В пробирку вносят 0,5 г жира, а в другую – 0,5 мл воды затем в обе пробирки добавляют по 5 мл 0,5 н спиртового раствора КОН. Пробирки закрывают пробками с обратными воздушными холодильниками и нагревают на кипящей водяной

бане 30 мин при периодическом встряхивании. По окончании омыления содержимое пробирок выливают в колбы, добавляют по 5 мл воды, 3–4 капли фенолфталеина и титруют 0,5 н раствором HCl до исчезновения розовой окраски (определяют количество несвязавшейся щелочи). Исходя из того, что 1 мл 0,5 н раствора KOH соответствует 28 мг его, расчет числа омыления ведут по формуле:

$$\text{Число омыления} = (V_1 - V_2) \cdot 28 / a,$$

где V1 – количество (в мл) 0,5 н. раствора HCl, затраченное на титрование контроля (колба с водой), V2 – количество (в мл) 0,5 н. раствора HCl, затраченное на титрование опыта (колба с жиром), а – навеска жира (в г).

Работа 3. Обнаружение желчных кислот в моче (проба Петенкофера)

Проба основана на образовании окрашенного продукта при взаимодействии желчных кислот и оксиметилфурфурола, который образуется из сахарозы при действии концентрированной серной кислоты.

Исследуемый материал: моча.

Реактивы: концентрированная серная кислота, 5 %-ный раствор сахарозы.

Оборудование: пробирки, пипетки.

ХОД РАБОТЫ. В пробирку налить 5 мл мочи, добавить 10 капель раствора сахарозы и осторожно, по стенке пробирки, добавить 10 капель концентрированной серной кислоты. Не взбалтывать! Оставить на 10-15 мин пробирку в штативе. При наличии в моче желчных кислот на границе жидкостей образуется красно-фиолетовое кольцо.

Работа 4. Качественные реакции на обнаружение витамина Е

Взаимодействие α-токоферола с концентрированной азотной кислотой приводит к окрашиванию реакционной смеси в красный цвет. Это обусловлено тем, что продукт окисления α-токоферол имеет хиноидную структуру. При взаимодействии с хлорным железом (III) α-токоферол окисляется до α-токоферилхинона – соединения, окрашенного в красный цвет.

Реактивы: спиртовой раствор α-токоферола, концентрированная HNO₃, 1 %-ный раствор FeCl₃.

Оборудование: пробирки, пипетки.

ХОД РАБОТЫ.

Реакция с азотной кислотой. В сухую пробирку вносят 5 капель спиртового раствора витамина Е и добавляют 1 мл концентрированной азотной кислоты. Пробирку интенсивно встряхивают и наблюдают постепенное появление красного окрашивания.

Реакция с хлорным железом. В сухую пробирку вносят 0,5 мл спиртового раствора витамина Е, затем 0,5 мл раствора хлорного железа и тщательно перемешивают содержимое пробирки. Наблюдают появление красного окрашивания.

Требования к оформлению лабораторной работы. В отчете указать цель, задачи, ход выполнения работы, результаты и выводы.

Контрольные вопросы

1. Классификация липидов.
2. Что такое число омыления и как оно определяется?
3. Что такое кислотное число, как оно определяется и что характеризует?
4. Принцип метода определения желчных кислот.
5. Принцип метода определения витамина Е

Лабораторная работа. Аналитическое занятие

Цель лабораторной работы – развитие логического мышления.

Задача – определить вещество в растворе.

Каждый студент индивидуально получает по 2 пробирки с неизвестными растворами и с помощью качественных реакций, описанных в предыдущих работах, определяет вещества, находящиеся в растворах.

Исследуемый материал: в растворах может присутствовать одно из перечисленных ниже веществ:

1. Глюкоза
2. Фруктоза
3. Сахароза
4. Крахмал
5. Гликоген
6. Яичный альбумин
7. Желатин
8. Гликопротеин
9. Фосфопротеин
10. Нуклеопротеин
11. Желчные кислоты

Реактивы: α-нафтол, тимол, концентрированная H_2SO_4 , 30 % раствор $NaOH$, 5 % раствор $(CH_3COO)_2Pb$, 2 н раствор $NaOH$; 0,2 н раствор $CuSO_4$; 5 %-ный раствор ТХУ;

раствор Люголя; 5 %-ный раствор сахарозы, реактив Селиванова, молибденовый реактив, 1 % раствор AgNO_3 .

Оборудование: пробирки, капельницы, спиртовки, пипетки.

Требования к оформлению лабораторной работы. В отчете указать цель, задачу, ход выполнения работы, результаты и вывод.

Литература

а) основная литература:

1. Антина Е.В., Химия биологически активных веществ и жизненных процессов : учебное пособие / Антина Е.В. - Иваново : Иван. гос. хим.-технол. ун-т., 2015. - 303 с. - ISBN -- - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : http://www.studentlibrary.ru/book/ghtu_023.html
2. Коваленко Л.В., Биохимические основы химии биологически активных веществ : учебное пособие / Коваленко Л. В. - 3-е изд. (эл.). - М. : БИНОМ, 2015. - 232 с. (Учебник для высшей школы) - ISBN 978-5-9963-2625-9 - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента": [сайт]. -URL: <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996326259.html>
3. Ершов, Ю. А. Биохимия : учебник и практикум для академического бакалавриата / Ю. А. Ершов, Н. И. Зайцева ; под редакцией С. И. Щукина. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2019. — 323 с. — (Бакалавр. Академический курс). — ISBN 978-5-534-07505-2. — Текст : электронный // ЭБС Юрайт [сайт]. — URL: <https://urait.ru/bcode/433688>
4. Биохимия, под ред. Е.С.Северина. Гриф УМО, 2015.
5. Биологическая химия. Ситуационные задачи и тесты, учебное пособие, под ред. А.Е.Губаревой, 2016.

б) дополнительная литература

6. Тебиев А.К. Биологическая химия в вопросах и ответах, учебно-методическое пособие, 2010.
7. Под ред. Е.С.Северина и А.Я.Николаева Биохимия (краткий курс с упражнениями и задачами). М. 2002
8. Николаев А. Я. Биологическая химия: учебное пособие для студентов медицинских вузов, - М., 2004.
9. Березов Т.Т., Коровкин Б.Ф. Биологическая химия. М. 2004
10. Филиппович Ю. Б. Биохимические основы жизнедеятельности человека М.: «ВЛАДОС». 2005. 404 с.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «СЕВЕРО-ОСЕТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ КОСТА ЛЕВАНОВИЧА ХЕТАГУРОВА»

УТВЕРЖДЕНЫ
Советом факультета
химии, биологии и
биотехнологии
Председатель совета
факультета



Ф.А. Агаева

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ЛАБОРАТОРНОМУ ПРАКТИКУМУ
ПО ТЕМЕ «ФЕРМЕНТЫ»**

**для студентов - бакалавров, обучающихся по направлениям подготовки
04.03.01 –Химия, 44.03.05 – Педагогическое образование (с двумя профилями
подготовки)
Профили Химия, Биология**

УДК 542
ББК 28.707.2
М

Методические указания к лабораторному практикуму по теме «Белки» предназначены для студентов - бакалавров, обучающихся по направлениям подготовки 04.03.01 –Химия, 44.03.05 – Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки) Профили Химия, Биология и рекомендованы для использования в учебном процессе советом факультета химии, биологии и биотехнологии (протокол № 12 от «30» июня 2019 г.)

Составители: канд. хим. наук, доц. **Н.А. Саламова,**
канд. хим. наук, доц. **А.А. Арутюнянц**

Научный редактор: канд. хим. наук, доц. **И. М. Бигаева**

Рецензент: **докт. хим. наук, проф. Н.Ф. Бирагова**
(ФГБОУ ВО «СКГМИ (ГТУ)»)

Ферменты (энзимы) - это вещества, которые присутствуют в тканях и клетках всех живых организмов и способны во много раз ускорять протекающие в них химические реакции.

Ферменты - самый крупный и наиболее высокоспециализированный класс белковых молекул. Они могут быть простыми белками (например, гидролитические ферменты - протеазы, липазы, рибонуклеаза). Но в большинстве случаев ферменты - сложные белки. **Холоферменты** содержат наряду с белковой частью (**апоферментом**) небелковый компонент (**кофермент** или **протетическую группу**).

Небелковый компонент может быть связан с белковой частью молекулы ковалентными и нековалентными связями. В первом случае он называется протетической группой (например, ФАД, ФМН, биотин, липоевая кислота). Во втором случае кофермент взаимодействует с ферментом только на время химической реакции (например, НАД⁺, НАДФ⁺). Один и тот же кофермент, взаимодействуя с различными апоферментами, может участвовать в разных химических превращениях субстрата. В состав коферментов входит большинство водорастворимых витаминов.

Более 25 % всех ферментов для проявления полной каталитической активности нуждается в ионах металлов. Ионы металлов выполняют в ферментах разнообразные функции. Одни непосредственно участвуют в каталитическом акте, другие стабилизируют активный центр или поддерживают конформацию молекулы фермента; ионы двухвалентных металлов могут стабилизировать фермент-субстратный комплекс.

Свойства ферментов

В отличие от большинства катализаторов неорганической природы ферменты обладают более высокой эффективностью и **специфичностью** действия.

Один и тот же неорганический катализатор может быть использован для ускорения многих реакций, в которых участвуют самые разнообразные вещества. Что же касается ферментов, то они воздействуют либо только на один субстрат (**абсолютная субстратная специфичность**), либо на определенный класс субстратов (**относительная субстратная специфичность**). Например, уреазы катализируют только гидролиз мочевины, а пепсин - только гидролиз белков. Субстратная специфичность объясняется пространственным соответствием активного центра фермента и его субстрата.

Ферменты **термолабильны** - нагревание до температуры 70-80°C приводит к инаktivации большинства ферментов за счет денатурации - разрушения вторичной и третичной структуры белка, т. е. потери пространственной конфигурации молекулы фермента, в том числе его активного центра.

Ферменты **чувствительны также к изменению pH среды**, при которой они действуют. Это связано с изменением пространственной конфигурации молекулы фермента при присоединении или отщеплении протонов. Для каждого

из ферментов существуют определенные **оптимальные значения температуры и pH среды**, при которых они проявляют свою максимальную активность. Например, пепсин наиболее активен при pH 1,5-2,0 (кислая среда), а трипсин - при 7,8-8,0 (слабощелочная среда). Если pH среды значительно отличается от оптимума, то фермент полностью или частично теряет свою активность.

Температура и pH относятся к неспецифическим факторам, так как в той или иной мере влияют на активность всех ферментов. Кроме того, существуют специфические факторы, которые в очень низких концентрациях повышают активность ферментов (**активаторы**) или, напротив, снижают ее (**ингибиторы**).

Регуляция активности ферментов в организме происходит через **аллостерический центр**, который обычно удален от активного центра. Этот процесс происходит чаще всего по принципу обратной отрицательной связи, когда продукт реакции аллостерически подавляет активность фермента.

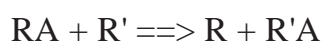
Снижение активности фермента наблюдается и при конкуренции ингибитора с субстратом за активный центр фермента в случае их структурного сходства (**конкурентное ингибирование**). Это варианты обратимого ингибирования, при котором после удаления ингибитора активность фермента восстанавливается. Однако возможно и необратимое ингибирование вследствие химической модификации активного центра.

Классификация и номенклатура ферментов

Основой принятой классификации является **тип катализируемой реакции**, который является специфичным для действия любого фермента.

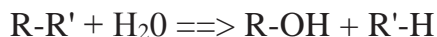
Согласно Международной классификации, ферменты делят на **шесть главных классов**.

1. **Оксидоредуктазы** - ферменты, катализирующие окислительно-восстановительные реакции. В активном центре оксидоредуктаз содержатся в качестве коферментов электронноакцепторные или электроннодонорные группы (например: гем, НАД⁺ или ФАД). К числу оксидоредуктаз относятся дегидрогеназы, участвующие в энергетических процессах. Они катализируют реакции окисления биологических субстратов - углеводов, органических кислот, аминокислот, спиртов, а выделяющаяся при этом энергия затем аккумулируется в макроэргических связях аденозинтрифосфата (АТФ). Именно с НАД⁺ или ФАД начинается последовательность оксидоредуктаз в митохондриях клетки, называемая цепью тканевого дыхания. Она включает в себя также ФМН, убихинон и цитохромы, а конечным акцептором электронов и протонов является O₂.
2. **Трансферазы** - ферменты, которые катализируют обратимые реакции внутримолекулярного или межмолекулярного переноса атомов или группы атомов:



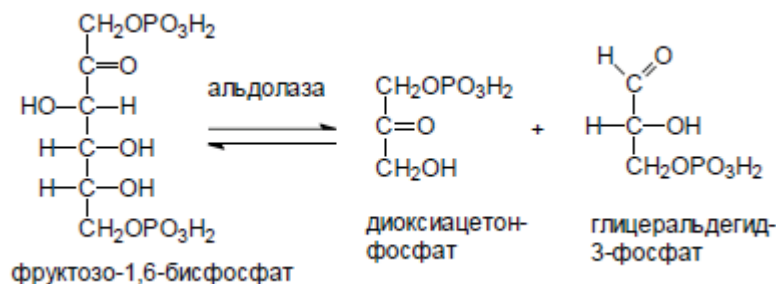
Трансферазы участвуют в реакциях метаболизма, связывающих процессы обмена углеводов, белков и липидов.

3. **Гидролазы** - ферменты, катализирующие реакции гидролиза, т.е. реакции расщепления веществ с присоединением элементов воды по месту расщепляемой связи:

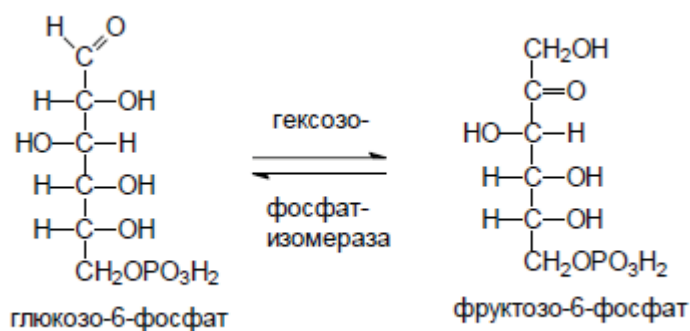


Гидролазы широко представлены в живых организмах. К ним относятся ферменты, участвующие в переваривании белков, углеводов и липидов в желудочно-кишечном тракте (протеазы, гликозидазы и липазы соответственно). Многие гидролазы применяются в пищевых технологиях.

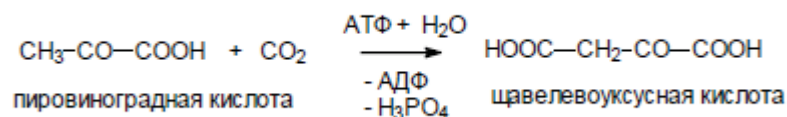
4. **Лиазы** - ферменты, катализирующие негидролитический разрыв связей C-C с образованием двойных связей. Примером такой реакции служит расщепление фруктозо-1,6-бисфосфата с образованием двух фосфотриоз, катализируемое ферментом альдолазой:



5. **Изомеразы** - ферменты, которые катализируют реакции изомеризации. Например, фермент гексозофосфатизомераза катализирует изомерные превращения гексоз:



6. **Лигаза (синтетазы)** - ферменты, которые катализируют необратимые реакции синтеза. Эти реакции идут с затратой энергии, чаще всего в форме АТФ. Например, карбоксилирование пировиноградной кислоты под действием карбоксилазы:



Внутри основных классов выделяются **подклассы**, например, гидролазы по типу гидролизующих субстратов делятся на ферменты, катализирующие гидролиз эфиров карбоновых кислот (подкласс 3.1), гликозидов (подкласс 3.2), простых эфиров и тиоэфиров (подкласс 3.3), пептидов (подкласс 3.4) и т.д. В свою очередь подклассы делятся на подподклассы, а внутри подподклассов каждый фермент получает порядковый номер. В соответствии с этим каждому ферменту присваивается четырехзначный цифровой шифр. Например, шифр ацетилхолинэстеразы КФ 3.1.1.7, где КФ - классификация ферментов, шифр алкогольдегидрогеназы - КФ 1.1.1.1.

Общепринятыми являются названия ферментов с окончанием «аза», прибавляемым к названию субстрата, превращение которого ускоряется данным ферментом (например, амилаза от греч. *Amylon* - крахмал, или липаза от греч. *Lypos* - жир и т.д.). Ферменты, кроме того, имеют названия, которые разделяются на рабочие и систематические. Рабочее название образуется из объединения названия субстрата, типа реакции и окончания «-аза».

Например: лактат + дегидроген(изация) + аза = лактатдегидрогеназа.

Систематическое название фермента формируется следующим образом: (название субстратов (через дробь), название типа химического превращения + аза). Лактатдегидрогеназа будет иметь систематическое название «L-лактат:NAD⁺ оксидоредуктаза».

Разделение ферментов на классы строгое и не допускает произвольного изменения номеров.

Единицы активности ферментов

Как правило, ферменты присутствуют в биологических объектах в ничтожно малых концентрациях, поэтому больший интерес представляет не количественное содержание ферментов, а их активность по скорости ферментативной реакции. Скорость реакции измеряется по убыли субстрата или накоплению продукта за единицу времени.

Международная единица активности ферментов (Е) соответствует такому количеству фермента, которое катализирует превращение 1 мкмоль субстрата за 1 мин в оптимальных для данного фермента условиях.

В Международной системе единиц (СИ) единицей активности фермента является катал (**кат**) - количество фермента, необходимое для каталитического превращения 1 моля субстрата за 1 с.

Характеристикой ферментативной реакции является величина «число оборотов фермента», показывающая, сколько молекул субстрата подвергается

превращению за единицу времени в расчете на одну молекулу фермента.

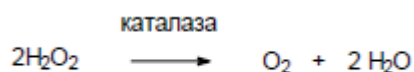
Регуляция активности ферментативных реакций многообразна. Она может осуществляться за счет изменения факторов, влияющих на активность фермента, в том числе pH, температуры, концентрации субстратов, активаторов и ингибиторов.

Качественные реакции на присутствие ферментов

Присутствие ферментов в тканях животного и растительного происхождения можно обнаружить по их активности при помощи качественных реакций.

Обнаружение активности каталазы в крови

Каталаза - окислительно-восстановительный фермент, широко встречающийся в животных и растительных тканях. Биологическая роль каталазы заключается в расщеплении токсичного для тканей пероксида водорода, образующегося в ходе физиологических окислительно-восстановительных процессов, и в повышенных количествах - в условиях патологии



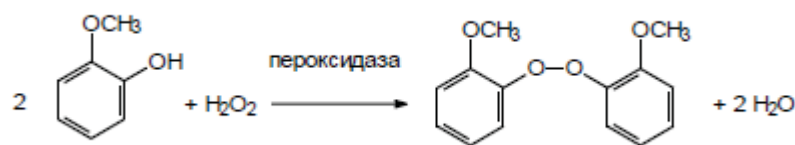
Материалы исследования и реактивы. Кровь дефибринированная, 1 %-й раствор пероксида водорода.

Приборы. Пробирки, пипетки.

Ход определения. В пробирку наливают около 1 мл крови и затем добавляют 10-20 капель раствора пероксида водорода. Происходит бурное выделение кислорода, жидкость в пробирке вспенивается. Повторяют пробу с прокипяченной кровью. Отмечают различие.

Обнаружение активности пероксидазы в картофеле

Окислительно-восстановительный фермент **пероксидаза** широко распространен в природе. Особенно в больших количествах этот фермент находится в растительных тканях (хрен, картофель и др.). В организме животных пероксидаза содержится преимущественно в крови, мышечной ткани, молоке. В молочной промышленности с помощью реакции на пероксидазу контролируют эффективность пастеризации молока. Пероксидаза катализирует с помощью перекиси водорода окисление многих фенолов (например, гидрохинона, пирогаллола, гваякола, парафенилендиамина и др.). Так, при окислении гваякола с участием пероксидазы картофеля образуется продукт коричневого цвета:



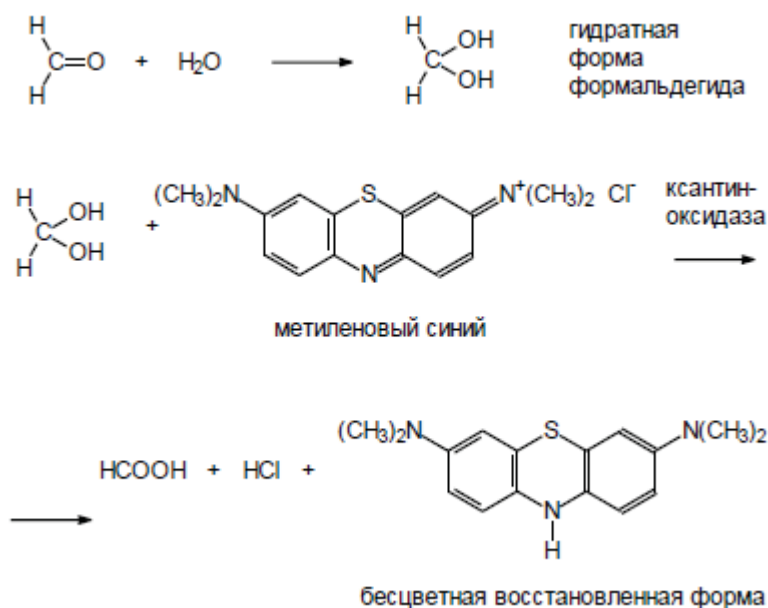
Материалы исследования и реактивы. Сырой и вареный картофель, 5 %-й спиртовой раствор гваякола, 1 %-й раствор пероксида водорода.

Приборы. Нож, пипетки или капельницы.

Ход определения. На тонкий срез картофеля (сырого и вареного) наносят по 1-2 капли растворов гваякола и пероксида водорода. На сыром картофеле образуется пятно коричневого цвета, обусловленное образованием продукта окисления гваякола. На вареном картофеле пятно не образуется. Необходимо отметить результаты и объяснить различия в опытах с сырым и вареным картофелем.

Обнаружение активности ксантиноксидазы в сыром молоке

Ксантиноксидаза относится к группе окислительно-восстановительных ферментов, называемых **оксидазами**. Оксидазы катализируют окисление многих органических веществ с участием кислорода.



Так, содержащаяся в крови и в коровьем молоке ксантиноксидаза окисляет пуриновые основания (гипоксантин и ксантин) до мочевой кислоты, а также различные альдегиды до соответствующих карбоновых кислот, например, формальдегид до муравьиной кислоты. При этом акцептором атомов водорода окисляющегося субстрата может быть как кислород, так и другие вещества, например метиленовый синий.

Материалы исследования и реактивы. Молоко сырое и кипяченое, 1,5

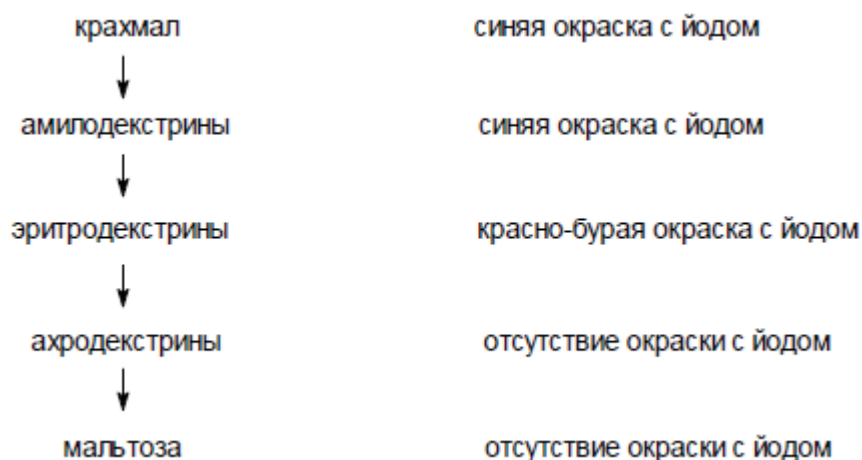
%-й раствор формальдегида, 0,02 %-й раствор метиленового синего.

Приборы. Штативы с пробирками, пипетка объемом 1 мл, водяная баня.

Ход определения. Берут две пробирки, в одну наливают около 5 мл сырого молока, в другую - 5 мл кипяченого молока. В обе пробирки добавляют по 1 мл раствора формальдегида и 4 капли раствора метиленового синего. Смесь взбалтывают и ставят в водяную баню с температурой 37—40°C. Через некоторое время молоко в первой пробирке обесцветится вследствие катализируемого ксантиноксидазой восстановления метиленового синего и превращения последнего в неокрашенную восстановленную форму. При этом формальдегид окисляется в муравьиную кислоту. Во второй пробирке с кипяченым молоком обесцвечивания метиленового синего не произойдет вследствие тепловой денатурации фермента.

Обнаружение активности амилазы в слюне

Гидролитический фермент слюны ***α-амилаза*** катализирует реакцию гидролиза α-1,4-гликозидных связей крахмала с образованием дисахарида мальтозы. Расщепление крахмала идет через стадии образования промежуточных продуктов гидролиза, называемых декстринами, которые дают с раствором йода различное окрашивание:



Декстрины, близкие по строению к крахмалу (амилодекстрины), дают сине-фиолетовое окрашивание с йодом, эритродекстрины - красно-бурое, ахродекстрины и мальтоза вообще не дают окрашивания.

Материалы исследования и реактивы. Слюна, разбавленная в 10-20 раз, 1 %-й раствор крахмала, раствор йода.

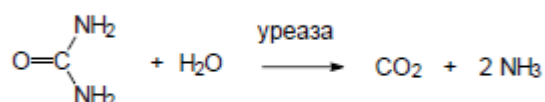
Приборы. Пробирки, стеклянные палочки, часовые стекла.

Ход определения. В пробирку наливают 5-10 мл 1 %-го раствора крахмала и около 2 мл разбавленной в 10-20 раз слюны. Содержимое пробирок перемешивают и ставят в водяную баню с температурой 37—40°C. Затем

через 2, 4, 6 и 8 мин стеклянной палочкой из пробирки отбирают 1-2 капли раствора крахмала и смешивают на часовом стекле с одной каплей раствора йода. Вначале жидкость с йодом будет давать синее окрашивание, затем капли постепенно будут окрашиваться йодом в темно-коричневый, красный цвет и, наконец, перестанут окрашиваться совсем (останется желтый цвет йода).

Обнаружение активности уреазы в соевой муке

Уреаза - фермент класса гидролаз, катализирующий гидролиз мочевины до диоксида углерода и аммиака:



Уреаза содержится в соевых бобах, синтезируется некоторыми микроскопическими грибами и бактериями.

Материалы для исследования и реактивы. Соевая мука, 2 %-й раствор мочевины, 1 %-й раствор фенолфталеина.

Приборы. Штатив с пробирками, пипетка емкостью 5 мл, водяная баня.

Ход определения. В две пробирки наливают по 5 мл раствора мочевины и вносят по 0,5 г соевой муки. Во вторую пробирку добавляют 2 капли фенолфталеина. Содержимое обеих пробирок встряхивают и пробирки ставят на 5-10 мин в водяную баню с температурой 37—40 °С. Активность уреазы определяют путем обнаружения аммиака. Выделение аммиака в первой пробирке определяют по характерному запаху или по посинению влажной лакмусовой бумажки у отверстия пробирки. Содержимое второй пробирки приобретает малиновую окраску вследствие смещения реакции среды в щелочную сторону за счет образования аммиака.

Специфичность действия ферментов

Ферменты специфичны в отношении как типа катализируемых реакций, так и субстратов, на которые они действуют. Так, амилаза слюны ускоряет гидролиз только полисахаридов, не оказывая действия на белки. Сычужный фермент воздействует на казеин молока, но не влияет на полисахариды и т. д.

Материалы исследования и реактивы. 1 %-й раствор крахмала, молоко, слюна, разбавленная в 5-10 раз, 0,1 %-й раствор йода в 0,2 %-м растворе йодида калия, 1 %-й раствор сычужного фермента.

Приборы. Пробирки, водяная баня, пипетки емкостью 1 и 5 мл.

Ход определения. Берут четыре пробирки, нумеруют их. В пробирки 1 и 2 наливают по 5 мл раствора крахмала, а в пробирки 3 и 4 - по 5 мл молока.

Затем в пробирки 1 и 3 вносят по 1 мл разбавленной слюны, а в пробирки 2 и 4 - по 1 мл раствора сычужного фермента. Все 4 пробирки на 10-15 мин ставят в водяную баню с температурой 37—40 °С. По истечении указанного времени наблюдают произошедшие изменения в пробирках с молоком, а расщепление крахмала проверяют добавлением в пробирки 2-3 капель раствора йода в йодиде калия. Полученные результаты заносят в таблицу

Определение специфичности ферментов

Субстраты и ферменты	Номера пробирок			
	1	2	3	4
Крахмал	+	+	-	-
Казеин молока	-	-	+	+
Амилаза	+	-	+	-
Сычужный фермент	-	+	-	+
Изменение цвета раствора				

Результаты опыта объясняются тем, что створаживание белка молока происходит вследствие частичного гидролиза казеина при участии сычужного фермента, а крахмал расщепляется только под действием амилазы слюны.

Термоллабильность ферментов

Одним из характерных свойств ферментов является **термоллабильность**, т. е. чувствительность фермента к небольшим изменениям температуры среды. Большинство ферментов при нагревании выше температуры 70°С утрачивают свои каталитические свойства - инактивируются. Степень инактивации зависит от длительности теплового воздействия. В термоллабильности ферментов можно убедиться при исследовании гидролиза крахмала с помощью **амилазы**.

Материалы исследования и реактивы. 1 %-й раствор крахмала, слюна, разбавленная в 10 раз, 0,1 %-й раствор йода в 0,2 %-м растворе йодида калия.

Приборы. Пробирки, водяная баня, пипетки на 1 и 5 мл.

Ход определения. В одну из пробирок наливают около 1 мл прокипяченной в течение 5-8 мин разбавленной слюны, в другую - около 1 мл некипяченной разбавленной слюны. В обе пробирки наливают по 3 мл раствора крахмала. Содержимое пробирок перемешивают, и пробирки помещают на 10 мин в водяную баню с температурой 37—40°С.

Затем в обе пробирки прибавляют по 2-3 капли раствора йода и по окраске смесей делают выводы о протекании гидролиза крахмала.

Влияние pH среды на активность ферментов

Для разных ферментов существуют определенные значения рН (кислотности раствора), при котором фермент наиболее активен (оптимум рН).

Например, для пепсина оптимум рН 1,5-2,5, для щелочной фосфатазы рН 9-10 и т.д. Для амилазы слюны оптимум рН 6,8; в кислой и щелочной среде активность амилазы снижается. Оптимум рН для амилазы слюны можно установить при определении степени гидролиза крахмала при различных значениях рН. О расщеплении крахмала судят по его реакции с раствором йода. При определенном значении рН расщепление крахмала произойдет полностью, но по мере удаления от этой точки в кислую или щелочную среду расщепление крахмала произойдет частично или же крахмал совсем не будет расщепляться.

Материалы исследования и реактивы. Слюна, разбавленная в 10-20 раз, 1 %-й раствор крахмала, раствор йода, буферные растворы с рН 3,0, 7,0 и 9,0.

Приборы. Штатив с пробирками, термостат или водяная баня температурой 37—40°C.

Ход определения. В три пробирки наливают по 3 мл разбавленной слюны. В пробирки соответственно добавляют 1 мл буферного раствора с рН 3,0; 7,0 и 9,0 и по 3 мл раствора крахмала. Содержимое пробирок перемешивают и ставят в водяную баню. Через 10 мин пробирки вынимают, добавляют в каждую по 2-3 капли раствора йода и по окраске жидкости судят о степени гидролиза крахмала. Результаты наблюдений заносят в таблицу и делают вывод об оптимальном значении рН для действия фермента амилазы.

Определение оптимума рН амилазы

Номер пробирки	рН раствора	Окраска с йодом
1	3,0	
2	7,0	
3	9,0	

Влияние активаторов и ингибиторов на активность ферментов

Активаторы и ингибиторы прямо или косвенно (аллостерически) влияют на активный центр фермента и изменяют его каталитическую активность. Активаторами часто служат ионы металлов I или II групп, некоторые анионы, трипептид глутатион и др. Ингибиторами могут быть соли тяжёлых металлов, промежуточные или конечные продукты реакции, структурные аналоги субстратов, некоторые белки и другие вещества. Действие активаторов и ингибиторов можно наблюдать на примере активности амилазы.

Материалы для исследования и реактивы. Слюна, разбавленная в 3-5

раз, 1 %-й раствор крахмала, 1 %-й раствор хлорида натрия, 1 %-й раствор сульфата меди, раствор йода.

Приборы. Штатив с пробирками, пипетки объемом 1 и 5 мл.

Ход определения. В три пробирки наливают по 3 мл разбавленной слюны. В первую пробирку добавляют 1 мл раствора хлорида натрия, во вторую 1 мл 1 %-го раствора сульфата меди, в третью - 1мл воды. Затем в каждую пробирку отмеривают по 1 мл раствора крахмала и оставляют при комнатной температуре на 15 мин.

Далее из каждой пробирки отбирают по 0,5 мл содержимого в другие пробирки, добавляют туда по капле раствора йода и наблюдают окраску. То же самое проделывают дважды с интервалом в 5 мин. Результаты заносят в таблицу и делают выводы.

Определение активатора и ингибитора амилазы

Время реакции, мин	Окраска с йодом		
	NaCl	CuSO ₄	H ₂ O
5			
10			
15			

Методы количественного определения активности ферментов

Активность фермента обычно определяют по скорости убыли субстрата или по скорости накопления продуктов реакции. За единицу активности фермента принят **катал** (кат), равный количеству фермента, которое катализирует превращение 1 моля субстрата за 1 с. Кроме того, применяются кратные единицы, например, 1 нкат (нанокатал), равный $1 \cdot 10^{-9}$ катала. Более широко употребляется международная единица активности ферментов. Активность в международных единицах соответствует количеству субстрата в микромолях, превращенного за 1 мин: $1\text{Е} = 1 \text{ мкмоль/мин}$. Удельная активность - это отношение активности к массе очищенного фермента или к массе белка. Она выражается в кат/кг или Е/мг.

Определение активности липазы

Гидролитический фермент **липаза** широко распространен в тканях животных и растений. Особенно много его содержится в поджелудочной железе, тканях мышц, семенах различных растений; также в значительных количествах его образуют плесневые грибы и некоторые бактерии. Липаза катализирует реакцию расщепления жиров на глицерин и жирные кислоты, которая начинается обычно с отщепления остатка жирной кислоты в первом положении:



Полученные при этом жирные кислоты можно нейтрализовать щелочью. По количеству щелочи, пошедшей на титрование свободных жирных кислот, образующихся за определенный промежуток времени, судят об активности липазы.

Материалы исследования и реактивы. Молоко пастеризованное, липаза поджелудочной железы, 0,1 н. и 0,01 н. растворы гидроксида натрия, 0,1 %-й раствор фенолфталеина.

Приборы. Колбы конические объемом 100 мл, градуированная пипетка емкостью 1 мл, водяная баня, термостат на 37 °С.

Ход определения. В колбу отмеривают 50 мл пастеризованного молока, прибавляют 3-5 капель фенолфталеина и нейтрализуют 0,1 н. раствором NaOH до слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 30 с. Затем колбу ставят на 3-5 мин в водяную баню с температурой 37-40 °С и после этого в нее добавляют 3 мл раствора липазы (замечая при этом время). Содержимое колбы тщательно перемешивают, отбирают в коническую колбу 5 мл смеси, охлаждают под струей водопроводной воды и титруют из микропипетки 0,01 н. раствором NaOH. Полученные результаты выражают графически, откладывая по вертикали количество пошедшего на титрование 0,1 н. раствора NaOH, а по горизонтали - время инкубации. Вычисляют активность (А) в мкмоль/мин по формуле

$$A = (V - V_0) 50 / (5 t)$$

где А - активность липазы в мкмоль/мин; V_0 - объем раствора щелочи, пошедший на нейтрализацию молока в начале эксперимента; V_1 - объем раствора щелочи, пошедший на титрование 5 мл смеси в конце опыта; 50 - объем молока, взятый на анализ; 5 - объем реакционной смеси, взятый на титрование; t - время эксперимента.

Определение активности трипсина

Трипсин относится к классу гидролаз, подклассу пептидгидролаз (протеолитические ферменты). Он катализирует реакцию расщепления пептидных связей в белках и полипептидах. Об активности трипсина можно судить по нарастанию аминного азота в реакционной среде, где в качестве субстрата используется казеин.

Материалы исследования и реактивы. Раствор казеина, раствор трипсина, 0,1 н. раствор гидроксида натрия, раствор формалина (формол), 1%-й раствор фенолфталеина.

Приборы. Колбы конические емкостью 100 мл, пипетка объемом 10 мл, водяная баня, термостат на 37 °С.

Ход определения. В колбу отмеривают 50 мл раствора казеина, подогревают на водяной бане до температуры 35-37 °С и прибавляют 1 мл трипсина. Сразу отбирают 10 мл раствора и определяют в нем аминный азот методом формольного титрования. Колбу с казеином и трипсином ставят в термостат при температуре 37 °С, затем через 30, 60 и 90 мин отбирают по 10 мл раствора и в отобранных пробах определяют содержание аминного азота.

Определение аминного азота методом формольного титрования

К 10 мл исследуемого раствора прибавляют 5-6 капель фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором NaOH до слабо-розового окрашивания (не записывая объем). Затем в раствор добавляют 2 мл формола и вновь титруют 0,1 н. раствором NaOH до слабо-розового окрашивания (записывая объем).

Прирост аминного азота выражают графически, откладывая по вертикали количество аминного азота, а по горизонтали - время инкубации. Активность трипсина (А) в мкмоль/мин вычисляют по формуле

$$A = (V_1 - V_0) 50 / (10 t),$$

где А - активность трипсина в мкмоль/мин; V_0 - объем раствора щелочи, пошедший на титрование реакционной смеси в начале эксперимента; V_1 - объем раствора щелочи, пошедший на титрование 10 мл смеси в конце опыта; 50 - объем молока, взятый на анализ; 10 - объем реакционной смеси, взятый на титрование; t - время эксперимента.

Определение активности амилазы

Определение активности амилазы методом серийных разведений

Метод основан на определении наименьшего количества **амилазы**, полностью расщепляющей при стандартных условиях (оптимальном значении рН и температуры) весь добавленный крахмал. Амилазная активность слюны выражается в условных единицах (у.е.) по количеству ОД %-го раствора крахмала, расщепляемого 1 мл неразведенной слюны при температуре 37 °С в течение 30 мин. В норме амилазная активность слюны равна 160-320 у.е.

Материалы исследования и реактивы. Слюна, разбавленная в 10 раз (1 мл слюны смешивают с 9 мл воды), 0,1 %-й раствор крахмала, раствор йода в йодиде калия.

Приборы. Штатив с пробирками, пипетка объемом 1 мл, термостат на 37 °С.

Ход определения. В 10 пробирок наливают по 1 мл воды. Далее в первую пробирку добавляют 1 мл разбавленной в 10 раз слюны и хорошо перемешивают. Затем 1 мл жидкости из первой пробирки переносят во вторую пробирку и также тщательно перемешивают. В третью пробирку из второй переносят 1 мл жидкости и т. д. Из последней (десятой) пробирки 1 мл смеси выливают. В каждую пробирку вносят по 1 мл раствора крахмала и перемешивают. Все пробирки помещают на 30 мин в термостат при температуре 37 °С. После инкубации пробирки охлаждают водопроводной водой и добавляют по 1-2 капли раствора йода. Жидкость в пробирках окрашивается в желтый, розовый и фиолетовый цвет. Результаты наблюдений заносят в таблицу

Окраска с йодом (номера пробирок)	Разведение слюны в пробирках									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	1/20	1/40	1/80	1/160	1/320	1/640	1/1280	1/2560	1/5120	1/10240
Желтая										
Розовая										
Фиолетовая										

Отмечают последнюю пробирку с желтой окраской жидкости, где гидролиз крахмала прошел полностью, и делают расчет амилазной активности слюны.

Пример. Допустим, что желтая окраска появилась в четвертой пробирке, где слюна была разбавлена в 160 раз. Умножив величину разведения на 2 (раствор крахмала в опыте в миллилитрах), получим амилазную активность для данного раствора: $160 \cdot 2 = 320$, т. е. под влиянием амилазы, содержащейся в 1 мл неразбавленной слюны, произошло расщепление 320 мл 1 %-го раствора крахмала.

Определение активности альфа-амилазы фотокolorиметрическим методом

Материалы исследования и реактивы. Слюна, разбавленная в 10 раз (1 мл слюны смешивают с 9 мл воды), 0,15 %-й раствор крахмала-индикатора, раствор йода в йодиде калия ($D_{400} = 0,22 \pm 0,01$). Приготовление раствора крахмала: взвесить 1,5 г крахмала-индикатора, перенести в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавить около 30 мл дистиллированной воды, поместить в кипящую водяную баню при постоянном перемешивании до появления опалесценции. Колбу охладить, добавить 10 мл ацетатного буферного раствора (рН 4,7), объем в колбе довести до 100 мл дистиллированной водой.

Приборы. Штатив с пробирками, колбы емкостью 50 мл, пипетки объемом 1 и 10 мл, термостат на 37 °С, фотоэлектроколориметр.

Ход определения. 5 мл исследуемого раствора фермента выдерживают в термостате при температуре 30 °С в течение 5-7 мин, затем добавляют 10 мл раствора крахмала. Инкубируют в термостате при температуре 30 °С в течение 10 мин. Из смеси отбирают по 0,25 мл, помещают в колбу, куда заранее вносят 25 мл йодного реагента ($D_{400} = 0,22 \pm 0,01$). Измеряют оптическую плотность ($A_{\lambda} = 670 \text{ нм}$) на спектрофотометре в кювете с толщиной слоя 10 мм.

Активность α -амилазы (A) рассчитывают по формуле

$$(D_k - D_0) / D_k \cdot 0,1 = C,$$

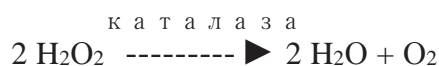
здесь D_k - оптическая плотность контрольного раствора; D_0 - оптическая плотность опытного раствора; C - безразмерная величина, выражающая соотношение оптических плотностей опытного и контрольного растворов ($0,02 < C < 0,07$).

$$A = (7,26 \cdot C - 0,03766) / a$$

где A - активность альфа-амилазы; a - разведение.

Определение активности каталазы

Фермент каталаза содержится в сыром молоке, особенно много каталазы находится в молозиве и в молоке, полученном от животных, больных маститом. Каталаза присутствует также в крови человека и животных и в любых растительных и животных тканях, являясь одним из компонентов антиоксидантной системы организма. Каталаза вызывает разложение пероксида водорода на воду и молекулярный кислород:



Активность каталазы может быть выражена количеством миллиграммов перекиси водорода, разрушенной за 30 мин при определенных условиях опыта. Для определения наличия перекиси водорода используется титрование ее раствором перманганата калия в кислой среде:



Определение активности каталазы молока по методу А.Н. Баха и С.Р. Зубковой

Материалы исследования и реактивы. Молоко сырое, разведенное в 2 раза (5 мл молока смешивают с 5 мл воды), 1 %-й раствор перекиси водорода,

10 %-й раствор серной кислоты, 0,1 н. раствор перманганата калия.

Приборы. Конические колбы вместимостью 100 мл, пипетки градуированные емкостью 5 и 10 мл, пипетки объемом 1 мл.

Ход определения. В две конические колбы отбирают по 7 мл дистиллированной воды. Затем в одну из них прибавляют 1 мл разведенного в 2 раза сырого молока, а в другую 1 мл разведенного молока, но предварительно прокипяченного. В обе колбы добавляют по 1 мл 1 %-го раствора перекиси водорода и оставляют на 30 мин. Затем в каждую колбу прибавляют по 3 мл 10 %-й серной кислоты для прекращения действия каталазы и оттитровывают 0,1 н. раствором перманганата калия остаточное количество пероксида водорода до появления светло-розового окрашивания. Расчет результата анализа проводится по формуле

$$A = ((V - V_0) \cdot 0,5 \cdot 2) / t = (V - V_0) / t,$$

где A - активность каталазы в ммоль/мл-мин; V - объем раствора перманганата, пошедший на титрование контрольной пробы; V_0 - объем раствора перманганата, пошедший на титрование опытной пробы; 0,5 - фактор эквивалентности пероксида водорода; 2 - коэффициент, учитывающий разведение молока; t - время эксперимента, 30 мин.

Определение активности сычужного фермента

Сычужный фермент обладает способностью свертывать молоко и широко применяется при получении творога и сыра. Активность сычужного фермента выражается в условных единицах, характеризующих количество молока, которое свернется под действием 1 г фермента при температуре 35 °С в течение 40 мин.

Материалы исследования и реактивы. Молоко сырое, 1 %-й раствор сычужного фермента (порошка).

Приборы. Химический стакан емкостью 100 мл, пипетка градуированная объемом 1 мл, секундомер, водяная баня (температура бани в течение всего опыта должна быть равна 35 °С).

Ход определения. В химический стакан наливают 50 мл молока и ставят в водяную баню с температурой 35 °С. Через 3-5 мин к молоку прибавляют 0,5 мл 1 %-го раствора сычужного фермента, быстро перемешивают и включают секундомер. Наблюдают за свертыванием молока легким покачиванием стакана или прикосновением к молоку стеклянной палочкой; появление хлопьев и сгустка показывает начало свертывания. По секундомеру отмечают продолжительность свертывания, т. е. время с момента внесения в молоко сычужного фермента до появления хлопьев. Активность сычужного фермента вычисляют по формуле

$$A = (a \cdot 40) / (0,005 \cdot n),$$

где A - активность сычужного фермента в условных единицах (у.е.); a - количество взятого молока, мл; 40 - стандартное время свертывания молока (минуты); 0,005 - масса сычужного фермента, взятого на анализ; n - продолжительность свертывания молока в эксперименте (минуты).

Контрольные вопросы

1. Ферменты и их химическая природа.
2. Строение молекулы фермента. Активные и регуляторные центры.
3. Ферменты четвертичной структуры. Изоферменты.
4. Общие свойства ферментов с другими катализаторами.
5. Отличия ферментов от небелковых катализаторов.
6. Механизм действия ферментов. Схема ферментативной реакции.
7. Влияние температуры и pH среды на активность ферментов.
8. Оптимумы pH и температуры, их значение для определения ферментативной активности.
9. В каких единицах выражается активность ферментов?
10. Принципы и методы определения активности ферментов.
11. Оксидоредуктазы. Биологическое значение.
12. Трансферазы. Особенности катализируемых реакций и их роль в обмене веществ.
13. Гидролазы. Примеры катализируемых реакций, промышленное применение.
14. Лиазы. Примеры реакций и их механизм. Изомеразы. Примеры реакций и их значение в обмене веществ.
15. Синтетазы. Особенности катализируемых реакций и их биологическая роль.
16. Влияние концентрации субстрата на скорость реакции.
17. Константа Михаэлиса и максимальная скорость реакции.
18. Перечислите источники ферментов.
19. Приведите примеры использования ферментных препаратов в пищевой промышленности.

Литература

а) основная литература:

1. Антина Е.В., Химия биологически активных веществ и жизненных процессов : учебное пособие / Антина Е.В. - Иваново : Иван. гос. хим.-технол. ун-т., 2015. - 303 с. - ISBN -- - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : http://www.studentlibrary.ru/book/ghtu_023.html
2. Коваленко Л.В., Биохимические основы химии биологически активных веществ : учебное пособие / Коваленко Л. В. - 3-е изд. (эл.). - М. : БИНОМ, 2015. - 232 с. (Учебник для высшей школы) - ISBN 978-5-9963-2625-9 - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента": [сайт]. -URL: <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785996326259.html>
3. Ершов, Ю. А. Биохимия : учебник и практикум для академического бакалавриата / Ю. А. Ершов, Н. И. Зайцева ; под редакцией С. И. Щукина. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2019. — 323 с. — (Бакалавр. Академический курс). — ISBN 978-5-534-07505-2. — Текст : электронный // ЭБС Юрайт [сайт]. — URL: <https://urait.ru/bcode/433688>
4. Биохимия, под ред. Е.С.Северина. Гриф УМО, 2015.
5. Биологическая химия. Ситуационные задачи и тесты, учебное пособие, под ред. А.Е.Губаревой, 2016.

б) дополнительная литература

6. Тебиев А.К. Биологическая химия в вопросах и ответах, учебно-методическое пособие, 2010.
7. Под ред. Е.С.Северина и А.Я.Николаева Биохимия (краткий курс с упражнениями и задачами). М. 2002
8. Николаев А. Я. Биологическая химия: учебное пособие для студентов медицинских вузов, - М., 2004.
9. Березов Т.Т., Коровкин Б.Ф. Биологическая химия. М. 2004
10. Филиппович Ю. Б. Биохимические основы жизнедеятельности человека М.: «ВЛАДОС». 2005. 404 с.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «СЕВЕРО-ОСЕТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ КОСТА
ЛЕВАНОВИЧА ХЕТАГУРОВА»

УТВЕРЖДЕНЫ
Советом факультета
химии, биологии и
биотехнологии
Председатель совета
факультета



Ф.А. Агаева

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ КУРСОВЫХ РАБОТ

для студентов - бакалавров, обучающихся по направлениям подготовки
04.03.01 –Химия, 44.03.05 – Педагогическое образование (с двумя профилями
подготовки)
Профили Химия, Биология

удк 378.14.015.62
М

Методические рекомендации по выполнению курсовых работ предназначены для студентов - бакалавров, обучающихся по направлениям подготовки 04.03.01 –Химия, 44.03.05 – Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки) Профили Химия, Биология и рекомендованы для использования в учебном процессе советом факультета химии, биологии и биотехнологии (протокол № 11/19-20 от «17» июля 2020 г.)

Председатель _____ Агаева Ф.А.

Составители: канд. хим. наук, доц. Н.А. Саламова,
канд. хим. наук, доц. А.А. Арутюнянц

Научный редактор: канд. хим. наук, доц. И. М. Бигаева

Рецензент: докт. хим. наук, проф. Н.Ф. Бирагова
(ФГБОУ ВО «СКГМИ (ГТУ)»)

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ О ВЫПОЛНЕНИИ КУРСОВОЙ РАБОТЫ

Курсовая работа – это важный вид самостоятельной работы студентов, представляющая собой логически завершенное и оформленное в виде текста научное исследование. Этот вид работы раскрывает творческий потенциал студентов, повышает уровень их теоретической и практической подготовки, формирует навыки научно-исследовательской и самостоятельной работы с научной и справочной литературой, позволяет более глубоко изучить определенные темы.

Являясь законченным научным исследованием, курсовая работа должна быть оформлена в соответствии с действующим государственным стандартам. Что касается содержания, следует помнить, что курсовая работа не может быть скомпилирована из различных источников информации, а является самостоятельным исследованием конкретной темы в рамках учебной программы. Текст должен быть написан грамотным научным языком с использованием понятийного и методологического аппарата науки.

Темы курсовых работ предлагаются студенту руководителем с правом выбора.

Руководитель назначает консультационные дни (1 раз в 2 недели) для индивидуальной работы со студентами по вопросам выполнения курсовой работы.

Порядок подготовки курсовых работ содержит **следующие этапы:**

1. Выбор темы работы.
2. Сбор материала, поиск литературы по теме, перевод иноязычных источников, подготовка библиографии, составление личного рабочего плана.
3. Проведение эксперимента или решение представленной в работе практической задачи
4. Оформление результатов
5. Подготовка текста работы и проверка его руководителем
6. Доработка текста в соответствии с замечаниями руководителя
7. Проверка работы в системе «Антиплагиат»
8. Защита курсовой работы

СТРУКТУРА КУРСОВОЙ РАБОТЫ

Курсовая работа состоит из следующих разделов

1. **Титульный лист.** Пример оформления приведен в Приложении
2. **Оглавление,** в котором перечислены все разделы курсовой работы. В оглавлении рубрики должны точно соответствовать заголовкам текста, взаиморасположение рубрик должно правильно отражать

последовательность и соподчиненность их в тексте. В конце каждой графы оглавление проставляются номером страниц, на которой напечатан данный заголовок в тексте работы

3. **Введение**, в котором сформулировано обоснование выбора темы, описаны цели и задачи работы, проанализирована степень разработанности проблемы. Объем введения составляет примерно 10% текста (но не менее 1 страницы)
4. **Основная часть работы** состоит из двух глав. В первой главе приводится обзор литературы по проблеме. Следует помнить, что теоретический материал, изученный студентом и изложенный в этой главе, не должен быть простым «пересказом». Следует изучить и обобщить имеющуюся информацию, проанализировать её и сделать *закключение* о состоянии рассматриваемой проблемы на сегодняшний день. Анализ литературных данных проводится, как правило, за 10 лет. Во второй главе представлена практическая часть исследования. В этом разделе студент проводит обработку и анализ данных, представленных в задании
- Закключение.** В этой части работы приводятся основные выводы по результатам проведенного исследования. Выводы должны соответствовать задачам исследования, приведенным во «Введении».
5. **Список литературы.** Оформляется в соответствии с действующим ГОСТом.

ТЕХНИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ КУРСОВОЙ РАБОТЫ.

Работа должна быть выполнена методом компьютерного набора в текстовом редакторе Microsoft Word и напечатана на струйном или лазерном принтере в режиме качественной печати на одной стороне листа белой бумаги формата А4 (210х297 мм) через 1,5 межстрочных интервала. Шрифт – Times New Roman. Размер шрифта 14 (12) пунктов. Текст должен иметь чёткие очертания всех символов. Печать должна быть без смазывания и непропечатанных мест, помарок и исправлений.

Должны соблюдаться следующие размеры полей: левое – 35 мм, правое – 15 мм (после обрезки край может уменьшиться до 10 мм), верхнее – 25 мм, нижнее – 20 мм.

Каждую главу требуется начинать с нового листа. Каждая глава начинается со слова «Глава», затем цифры (используется сквозная нумерация глав во всей работе). Главы, разделы, подразделы, пункты и подпункты следует нумеровать арабскими цифрами и записывать с абзацного отступа, в конце номера точка не ставится. Главы должны иметь порядковую нумерацию в пределах всего текста диссертации, за исключением приложений. Заголовки подглав следует выполнять с нового абзаца с

прописной буквы без точки в конце, не подчеркивая, используя выравнивание (выключку) по центру.

Заголовки и подзаголовки обычно выделяются полужирным шрифтом (допускается печать заголовков и подзаголовков более крупным, полужирным шрифтом Arial), возможно использование курсивного начертания. Переносы слов в заголовках не допускаются, если заголовок состоит из двух предложений, их разделяют точкой. ***В конце заголовков точка не ставится! Перенос слов в заголовках не допускается!***

Если глава состоит из одного раздела, то он не нумеруется. Если раздел состоит из одного подраздела, то он также не нумеруется. Наличие одного подраздела в разделе эквивалентно фактическому отсутствию разделов.

Красная строка (отступ первой строки) обязательно делается в начале каждого абзаца (с отступом 1,25-1,27 см от левого поля страницы). Для надписей на иностранных языках используется латинский шрифт. Римские цифры также печатаются латинским шрифтом. Выравнивание (выключка) текста устанавливается «По ширине страницы». При написании текста работы следует избегать «висячих строк», т.е. переносить одну строку абзаца на следующую страницу, или заканчивать страницу только одной строкой абзаца.

В тексте можно использовать шрифтовые выделения (размер шрифта, полужирный, курсив), старайтесь избегать «Подчёркивание символов».

Все сокращения, приводимые в тексте работы, должны быть расшифрованы, за исключением небольшого числа общепринятых.

Опечатки, описки, графические неточности допускается исправлять подчисткой или закрашиванием белой краской (корректором текста) и нанесением на том же месте исправленного текста. Не допускаются рукописные вкладки и вклейки. Опечатки, описки, неточности исправляются гелевой ручкой черного цвета. Отдельные слова, формулы, условные обозначения разрешается вписывать в текст от руки чертежным шрифтом черным цветом. Подписи и пояснения к рисункам и графикам должны быть на лицевой стороне.

Нумерация страниц производится внизу, по центру страницы, арабскими цифрами, шрифтом Times New Roman, размером 12 пунктов в пределах нижнего поля с таким расчётом, чтобы до конца нижней строки текста оставалось около 1 см (при этом обычно расстояние от края страницы до нижнего колонтитула (в программе Microsoft Word) составляет 1,27 см). При нумерации страниц не следует проставлять тире и другие знаки препинания.

При этом первая, вторая страница не нумеруются, то есть нумерация начинается со страницы «Содержание» с цифры «3». Страницы с названиями «Глава I Обзор литературы», «Глава II Собственные исследования» и «Приложения» не нумеруются и в общий счёт страниц не входят. Таблицы, схемы, расположенные на отдельных листах, входят в общую нумерацию страниц. При этом на страницах расположенных в альбомной ориентации номер не проставляется.

Переносы слов по слогам делаются по всему тексту работы, кроме заголовков.

Для иллюстрации текста работы допустимо использование рисунков, химических и математических формул, схем, диаграмм, таблиц, фотографий и другого иллюстрационного материала. Весь иллюстрационный материал (таблицы, диаграммы и рисунки) должен в обязательном порядке иметь названия.

Иллюстрации следует располагать в работе непосредственно после текста, в котором они упоминаются впервые, или на следующей странице. Иллюстрации, за исключением иллюстрации приложений, следует нумеровать арабскими цифрами сквозной нумерацией.

Рисунки могут быть выполнены в чёрно-белом или цветном варианте. Фотографии, иллюстрирующие собственные исследования, можно вклеивать в работу.

При подготовке текста работы, рисунков и таблиц необходимо обеспечивать равномерную контрастность и чёткость их изображения, избегать мелких, малоразличимых деталей.

Все иллюстрации должны выполняться на стандартных листах формата А4 и размещаться так, чтобы их было удобно видеть без поворота работы. В случае больших иллюстраций, если поворот работы неизбежен, размещение таблицы, фотографии, графика и т.д. надо ориентировать так, чтобы для просмотра иллюстрации дипломная работа разворачивалась по часовой стрелке.

При размещении иллюстраций не допускаются «разрывы». Если на странице с текстом всё же не хватает места для полного размещения таблицы, диаграммы, фотографии, рисунка и т.д., то их следует переносить на следующую страницу.

Не следует по тексту работы приводить подряд несколько таблиц, графиков, диаграмм и т.д., так как могут возникнуть затруднения при описании собственных суждений, выводов, предложений по приведенным цифровым данным.

Не допускается заканчивать главу (подглаву) иллюстрацией без последующих выводов и умозаключений. Иллюстрации не размещаются во введении и выводах работы.

Иллюстрации, при необходимости, могут иметь наименования и пояснительные данные (подрисуночный текст). При этом допускается уменьшение шрифта текста до 12 пунктов. Слово «рисунок» и наименование помещают после пояснительных данных и располагают следующим образом: Рисунок 1 или Рис. 1 – Внешний вид препарата.

Иллюстрации, за исключением иллюстраций приложений, следует нумеровать арабскими цифрами в пределах всей работы. Если в работе только одна иллюстрация, то она обозначается «рисунок».

Цифровой материал должен оформляться в виде таблиц. Таблицу следует выполнять в работе непосредственно после текста, в котором она упоминается впервые, или на следующей странице. Таблицы следует нумеровать арабскими цифрами порядковой нумерацией в пределах всей работы. Название таблицы следует размещать над таблицей слева без абзачного отступа в одну строку с ее номером через тире. Над названием по правому краю указывается номер таблицы, например: «Таблица 1». Если в работе одна таблица, то она должна обозначаться «Таблица». При переносе части таблицы название помещают только над первой частью таблицы. Допускается уменьшение размера шрифта текста и междустрочного интервала внутри таблицы. Заголовки таблицы как правило выделяются жирным шрифтом. При переносе таблицы на другую страницу следует включить «Повторять как заголовок на каждой странице» в строке заголовков, через «Свойства таблицы».

Уравнения и формулы следует выделять из текста в отдельную строку. Выше и ниже каждой формулы или уравнения должно быть оставлено не менее одной строки. Пояснения значений символов и числовых коэффициентов следует проводить непосредственно под формулой в той же последовательности, в которой они даны в формуле. Выше и ниже каждой формулы должно быть оставлено не менее одной свободной строки. Значение каждого символа и числового коэффициента следует давать с новой строки. Первую строку пояснения начинают со слова «где» без двоеточия. Если уравнение не уместится в одну строку, то оно должно быть перенесено после знака равенства (=) или после знаков плюс (+), минус (-), умножения (\times), деления (:), или других математических знаков, причём конечный знак в начале следующей строки повторяют. Формулы в работе следует нумеровать арабскими цифрами порядковой нумерацией в пределах всей работы, либо раздела в круглых скобках в крайнем правом положении на строке.

Пример приведения формулы в тексте работы:

$$K_{ij} = \frac{1}{10,5} * \frac{3_{ij} + A_{ij} + C_{ij}}{3} \quad (2)$$

где K_{ij} – компетентность эксперта;

3_{ij} – степень знакомства j-го эксперта с областью применения i-го лекарственного средства;

C_{ij} – стаж работы j-го эксперта;

A_{ij} – источник аргументации j-го эксперта по i-му препарату.

Для изображения математических формул, символов плюс-минус (\pm), градусов ($^{\circ}$) и т.п., используется возможность «Вставка символов» (программа Microsoft Word).

Формулы помещаемые в приложении должны нумероваться отдельной нумерацией арабскими цифрами с добавлением перед каждой цифрой обозначения приложения, например, формула (В.1). Если в работе приведена одна формула, ее нумеруют (1).

В дипломной работе допускаются ссылки на законы, стандарты, технические условия и другие документы при условии, что они полностью и однозначно определяют соответствующие требования.

Для изображения структурных химических формул используются специализированные программы – редакторы формул (например ISIS Draw).

В текстах на русском языке и любом другом, в котором в качестве алфавита используется кириллица, применяют «парные кавычки», для английского и других языков, в которых используется латинский шрифт используются "английские кавычки". Дефис в сложных словах не отделяется пробелами (например, окислительно-восстановительная). Тире между словами пробелами отделяется.

В целом рекомендуется при компьютерном наборе внимательно следить за указаниями, вносимыми в текст программным обеспечением, это поможет вовремя исправить орфографические и пунктуационные ошибки.

Традиционно, работа заканчивается чистой незаполненной страницей

Курсовая работа сшивается с помощью папки-скоросшивателя или помещаются в папку с файлами.

РЕГЛАМЕНТ ПРЕДОСТАВЛЕНИЯ РАБОТ НА ПРОВЕРКУ В СИСТЕМЕ «АНТИПЛАГИАТ»

1. Обучающийся, не менее чем за 10 рабочих дней до защиты курсовой работы предоставляет руководителю электронную версию законченной работы.
2. Работа, оформленная с нарушениями методических указаний по выполнению, существующих требований по оформлению и требований к наименованию файла к проверке не допускается.
3. Руководитель, убедившись, что работа оформлена правильно и соответствует требуемому уровню в системе «Антиплагиат», отправляет файл или контролирует отправку обучающимся, посредством электронной почты на e-mail с пометкой в поле «тема» - антиплагиат. При этом наименование файла в обязательном порядке именуется – фамилия, вид работы, дисциплина, в формате указанном в образце – Иванов_ВКР, Иванов_курсовая_ОрганичХим.
4. После получения ответного письма с указанием положительного результата **изменения в файл с работой больше не вносятся.**
5. Файл с курсовой работой обучающийся самостоятельно распечатывает и размещает в папке-скоросшивателе или файловой папке. После чего обучающимся на кафедре получается отметка на лицевой части титульного листа.
6. В случае выявления расхождений между содержимым файла и распечатанным вариантом **работа снимается с защиты.** Ответственность и контроль за соответствием лежит на руководителе. К защите допускаются только курсовые работы, зарегистрированные на кафедре как прошедшие проверку, получившие соответствующую отметку на лицевой части титульного листа.

ЗАЩИТА КУРСОВОЙ РАБОТЫ

Защита курсовой работы может проходить в присутствии комиссии преподавателей дисциплины. Для защиты студент готовит доклад (на 10–15 мин) и необходимые к нему иллюстрации. В докладе излагаются основные результаты работы. По окончании доклада студенту задаются вопросы. Отвечая на вопросы, студент может пользоваться курсовой работой, приводить содержащиеся в ней данные или цитировать отдельные положения. При оценке курсовой работы учитывается, насколько результаты работы соответствуют поставленным целям, учитывается умение студента обстоятельно и четко доложить результаты курсовой работы, а также полнота освещения поставленных вопросов. Принимается также во внимание полнота и правильность ответов на заданные вопросы. Оцениваются

курсовые работы по существующей четырехбалльной системе (отлично, хорошо, удовлетворительно, неудовлетворительно). Оценка за курсовую заботу выставляется в зачетную книжку. Студент, не выполнивший курсовую работу по неважительной причине, считается имеющим академическую задолженность. Лучшие курсовые работы могут быть представлены на студенческую научную конференцию, другие научно-практические конференции.

Пример оформления титульного листа курсовой работы

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «СЕВЕРО-ОСЕТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ КОСТА
ЛЕВАНОВИЧА ХЕТАГУРОВА»

Факультет химии, биологии и биотехнологии

Кафедра органической химии

Курсовая работа по органической химии

Тема: _____

Студент 3 курса, направление
подготовки – бакалавриат,
040301 «Химия»
ФИО

Научный руководитель:
ФИО
Ученая степень, должность

Заведующий кафедрой органической химии, д.х.н., профессор

_____ **Абаев Владимир Таймуразович**

" ____ " _____ 2021г.

Владикавказ 2021

Образцы описания документов: Официальные документы

под автором

Российская Федерация. Президент (2000– ; В. В. Путин). Послание Президента Российской Федерации Федеральному Собранию Российской Федерации [Текст] // Российская газета. – 2015. – 4 дек.

Российская Федерация. Государственная Дума. Гражданский кодекс Российской Федерации [Текст] : части первая, вторая, третья и четвертая : текст с изм. и доп. на 1 апр. 2016 г. – [Офиц. изд.]. – Москва : ЭКСМО, 2016. – 860 с. – (Актуальное законодательство).

под заглавием

Конституция Российской Федерации [Текст] : принята всенародным голосованием 12 декабря 1993 года : текст с последними изм. и доп. на 2016 г. – [Офиц. изд.]. – Москва : ЭКСМО, 2016. – 29 с. – (Законы и кодексы).

О войсках национальной гвардии Российской Федерации [Текст] : федер. закон от 3 июля 2016 г. № 226-ФЗ // Собрание законодательства РФ. – 2016. – № 27, ч. I. – Ст. 4159.

Об Общественном совете при Федеральном агентстве по управлению государственным имуществом [Электронный ресурс] : приказ Росимущества от 2 сент. 2016 № 301 (документ опубликован не был) // Справочная правовая система «Консультант Плюс». Разд. «Законодательство». Информ. банк «Эксперт-приложение».

Монографии

1. под автором

один автор

Аверьянов, Ю.И. Обществознание: понятия и термины [Текст] : словарь-справочник : [около 2000 ст.] / Ю.И. Аверьянов. – Москва : Экзамен, 2016. – 527 с.

два автора:

Петерсон, Л.Г. Раз – ступенька, два – ступенька... [Текст] : практ. курс математики для дошкольников : метод. рекомендации / Л.Г. Петерсон, Н.П. Холина. – 3-е изд., доп. и перераб. – Москва : Ювента, 2016. – 252 с.

три автора:

Дегтярь, А.В. Экология Белогорья в цифрах [Текст] / А.В. Дегтярь, О.И. Григорьева, Р.Ю. Татаринцев ; Деп. агропром. комплекса и воспроизводства окружающей среды Белгор. обл. – Белгород : КОНСТАНТА, 2016. – 122 с.

2. под заглавием

Эндокринология [Текст] : нац. руководство / Ассоц. мед. о-в по качеству, Рос. ассоц. эндокринологов ; под ред. И.И. Дедова, Г.А. Мельниченко. – Крат. изд. – Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2016. – 741 с. – (Нац. руководства).

Сборники

Русская кавалерия в Первой мировой войне: воспоминания участников [Текст] / сост., предисл., коммент. С.В. Волкова. – Москва : АЙРИС-пресс, 2016. – 526 с. – (Белая Россия).

Актуальные проблемы современной филологии и методики преподавания языка [Текст] : материалы VIII междунар. науч.-практ. интернет-конф., Орел, 8-18 дек. 2015 г. / М-во образования и науки Рос. Федерации, Орловский гос. ин-т экономики и торговли ; под общ. ред. Н.А. Бондаревой. – Орел : Изд-во ОрелГИЭТ, 2016. – 183 с.

Диссертации

Каменева, Т.Н. Трансформация семейно-брачных практик в обществе риска [Текст] : дис. ... д-ра социол. наук : 22.00.04 / Т.Н. Каменева. – Курск, 2016. – 432 с.

Авторефераты диссертаций

Жиленко, А.С. Верховный тайный совет в системе властеотношений Российской империи (1726-1730 гг.): историко-правовое исследование [Текст] : автореф. дис. ... канд. юрид. наук : 12.00.01 / А.С. Жиленко. – Белгород, 2016. – 23 с.

Депонированные рукописи

Значение водного фактора передачи в распространении гепатита А в современный период [Текст] / Т.Н. Быстрова, А.А. Залесских, К.В. Блохин [и др.] ; Нижегор. науч.-исслед. ин-т эпидемиологии и микробиологии. – Нижний Новгород, 2016. – 24 с. – Деп. в ВИНТИ РАН 08.06.2016, № 84-B2016.

Стандарты

ГОСТ Р 56235-2014. Заявление и проверка характеристик изоляции воздушного шума звукоизоляционных изделий [Текст] : нац. стандарт Рос. Федерации / разраб. Науч.-исслед. ин-том строит. физики Рос. акад. архитектуры и строит. наук. – Введ. 2015-12-01. – Офиц. изд. – Москва : Стандартинформ, 2015. – 11 с.

или

Изделия кондитерские. Изделия пряничные. Общие технические условия [Текст] : межгос. стандарт / разраб. Науч.-исслед. ин-том кондитер. пром-сти Рос. акад. с.-х. наук. – Взамен ГОСТ 15810-96 ; введ. 2016-01-01 – Изд. офиц. – Москва : Стандартинформ, 2015. – 7 с.

Сборники стандартов

Изделия крепежные для сосудов и аппаратов на давление до 130 МПа. Типы. Конструкции и размеры. Общие технические

требования [Текст] : сб. стандартов организации : СТО 00220227-007-2010 – СТО 00220227-013-2010 / ОАО «ИркутскНИИхиммаш» ; разработ.: А.М. Кузнецов [и др.]. – Введ. 07. 09. 2011 г. ; взамен ОСТ 26-01-138-81 – ОСТ 26-01-144-81. – Иркутск : ИркутскНИИхиммаш, 2010. – 98 с.

Отчеты о научно-исследовательской работе

Проведение ориентированных исследований по научно-информационному обеспечению приоритетных направлений и критических технологий развития науки, технологий и техники [Текст] : отчет о НИР (заключ.), выполн. за счет средств бюджетного финансирования ВИНТИ РАН (2008 г.) : № 01.2.00606657 / Л.Ф. Борисова, В.А. Иванченко, В.М. Зацепин [и др.]. – Москва : ВИНТИ РАН, 2008. – 268 с. – Инв. № 02.2.00950863.

Патенты

Пат. 2579759 Рос. Федерация, МПКН 04 К 1/00. Способ формирования помехоустойчивых широкополосных сигналов [Текст] / Е.Г. Жилияков, С.П. Белов, Д.И. Ушаков [и др.] ; заявитель и патентообладатель ФГОУ ВПО Белгор. гос. нац. исслед. ун-т (НИУ «БелГУ»). – № 2015110495/07 ; заявл. 25.03.2015 ; опубл. 10.04.2016, Бюл. № 10. – 11 с.

или

Способ формирования помехоустойчивых широкополосных сигналов [Текст] : пат. 2579759 Рос. Федерация : МПКН 04 К 1/00 / Е.Г. Жилияков, С.П. Белов, Д.И. Ушаков [и др.] ; заявитель и патентообладатель ФГОУ ВПО Белгор. гос. нац. исслед. ун-т (НИУ «БелГУ»). – № 2015110495/07 ; заявл. 25.03.2015 ; опубл. 10.04.2016, Бюл. № 10. – 11 с.

Авторские свидетельства

А.с. 1757116 А1 СССР : МПК Н 04 L 7/08, Н 04 J 3/06. Устройство цикловой синхронизации многоканальных систем связи [Текст] / правообладатели: Л.Н. Оселедько, Л.И. Корыстина, С.П. Белов [и др.]. – № 4799717/09 ; заявл. 05.03.1990 ; опубл. 23.08.1992. – Бюл. № 31. – 5 с.

или

Устройство цикловой синхронизации многоканальных систем связи [Текст] : а.с. 1757116 А1 СССР : МПК Н 04 L 7/08, Н 04 J 3/06 / правообладатели: Л.Н. Оселедько, Л.И. Корыстина, С.П. Белов [и др.]. – № 4799717/09 ; заявл. 05.03.1990 ; опубл. 23.08.1992. – Бюл. № 31. – 5 с.

Картографические издания

Атлас мира. Атлас России [Карты] / картогр. основа - Росреестр ; отв. ред. Г.В. Борисова. – Москва : АСТ, 2016. – 1 атл. (159 с.) : цв., карты, текст, ил.

Аудиоиздания

Гладков, Г.А. Как львенок и черепаха пели песню и другие сказки про Африку [Звукозапись] / Г. Гладков ; исп.: Г. Вичин, В. Ливанов, О. Анофриев [и др.]. – Москва : Экстрафон, 2002. – 1 мк.

Видеоиздания

От заката до рассвета [Видеозапись] / реж. Р. Родригес ; в ролях: К. Тарантино, Х. Кейтель, Дж. Клуни ; Paramount Films. – Москва : Премьер-видеофильм, 2002. – 1 вк. – Фильм вышел на экраны в 1999 г.

Электронные издания

CD-ROM

Сергеев, А.Ю. Заземление на горных предприятиях [Электронный ресурс] : мультимедийное учеб. изд. : учеб. фильм / А.Ю. Сергеев ; ред. Г.Б. Арбатская ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Дальневост. федер. ун-т, Инженер. шк. – Владивосток : ИШ ДВФУ, 2015. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM).

ресурсы Интернет

Аронсон, О. Кино с теорией и без [Электронный ресурс] / О. Аронсон // OpenSpace.ru / ООО «ОупенСпейс» ; гл. ред. М. Ковальский. – Москва, 2011. – Режим доступа: http://os.colta.ru/persons/oleg_aronson/video/287118/#videoPlayer.

Ingram, M. A tip for media companies: Facebook isn't your enemy, but it's not your friend either [Electronic resource] / M. Ingram // GigaomResearch. – Austin, TX, 2014. – 9 Oct. – Mode of access: <https://gigaom.com/2014/10/09/a-tip-for-media-companies-facebook-isnt-your-enemy-but-its-not-your-friend-either>.

Статья из журнала

Lisetskiy, F.N. Steppe ecosystem functioning of East-European plain under age-long climatic change influence [Текст] / F.N. Lisetskiy, V. Pichura // Indian Journal of Science and Technology. – 2016. – Vol. 9, № 18. – P. 1-9.

Исследование эфирного масла шишкоягод *Juniperus Communis* L. различного происхождения в рамках научного направления «Фармацевтический ремейк» [Текст] / О.О. Новиков, Д.И. Писарев, И.В. Корниенко [и др.] // Научный результат. Сер. Медицина и фармация. – 2016. – Т. 2, № 2. – С. 27-36.

Беседина, И.Г. Когнитивный сценарий в архитектонике концептосферы романа Э.Р. Берроуза «Princess of Mars» [Электронный ресурс] / И.Г. Беседина // Современные проблемы науки и образования : электрон. науч. журн. – 2014. – № 4. – Режим доступа: <http://www.science-education.ru/pdf/2014/4/555.pdf>.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «СЕВЕРО-ОСЕТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ КОСТА ЛЕВАНОВИЧА ХЕТАГУРОВА»

УТВЕРЖДЕНЫ

Советом факультета

химии, биологии и биотехнологии

Протокол № 14 от «01» июля 2016 г.

Председатель совета факультета

 Ф.А. Агаева



**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ
ПО УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ «ХИМИЯ»**
для студентов-бакалавров, обучающихся по направлению 44.03.05 Педагогическое образование
(с двумя профилями подготовки)
Профили Химия, Биология.

Владикавказ 2016

Методические рекомендации по выполнению самостоятельной работе по дисциплине «Химия» по направлению подготовки 44.03.05 Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки) Профили Химия, Биология.

Составители:

Доцент кафедры органической химии, к.х.н. Арутюнянц А.А.

Декан факультета химии, биологии и биотехнологии Агаева Ф.А.

Внеаудиторная самостоятельная работа проводится с целью:

- систематизации и закрепления полученных теоретических знаний и практических умений,
- углубления и расширения теоретических знаний,
- развития познавательных способностей, творческой инициативы, самостоятельности, ответственности и организованности;
- формирования самостоятельности мышления, способностей к саморазвитию, самосовершенствованию и самореализации,
- развития исследовательских умений;
- использования материала, собранного и полученного в ходе самостоятельных занятий на семинарах, на практических и лабораторных занятиях, для эффективной подготовки к экзамену.

Внеаудиторная самостоятельная работа выполняется студентом по заданию преподавателя, но без его непосредственного участия.

Наличие положительной оценки (отметки о выполнении) каждого вида самостоятельной работы необходимо для получения допуска к экзамену, поэтому в случае невыполнения работы по любой причине или получения неудовлетворительной оценки за самостоятельную работу Вы должны найти время для ее выполнения или пересдачи.

Внимание! Если в процессе выполнения заданий для самостоятельной работы возникают вопросы, разрешить которые Вам не удастся, необходимо обратиться к преподавателю для получения разъяснений.

Методические указания по организации внеаудиторной самостоятельной работы по учебной дисциплине «Химия» состоят из перечня самостоятельных работ по дисциплине, инструкций по выполнению и критериев оценки внеаудиторной самостоятельной работы, а также списка рекомендуемой основной и дополнительной литературы.

В перечне самостоятельных работ по дисциплине указаны наименования тем, которые вынесены на самостоятельное изучение, виды самостоятельной работы и примерные трудозатраты по видам самостоятельной работы.

Для выполнения внеаудиторной самостоятельной работы необходимо пользоваться учебной литературой, Интернет-ресурсами, дополнительной литературой, которые предложены в разделе 4 «Информационное обеспечение внеаудиторной самостоятельной работы» или другими источниками по Вашему усмотрению.

Самостоятельная работа рассчитана на разные уровни мыслительной деятельности. Выполненные работы позволят приобрести не только знания, но и умения, навыки, а также выработать свою методику подготовки, что очень важно в дальнейшем процессе обучения.

При изучении дисциплины предусматриваются следующие виды внеаудиторной самостоятельной работы:

- решение расчетных задач по формулам и по уравнениям;
- решение уравнений на расшифровку схем превращений;
- подготовка к практическим работам;
- подготовка к лабораторным работам;
- составление презентаций;
- составление конспекта;
- работа с электронными ресурсами;
- подготовка к экзамену;
- выполнение индивидуальных проектов.

Инструкции по выполнению внеаудиторной самостоятельной работы студентом

Внеаудиторная самостоятельная работа — одна из важнейших форм работы студентов. Она призвана привить Вам навыки к поиску источников, анализу новой информации, к умению делать выводы, а также к умению выступать перед аудиторией с творческими работами, подготовленными в ходе выполнения самостоятельной работы. Организация внеаудиторной самостоятельной работы имеет теоретическую и практическую ценность, так как с одной стороны расширяет круг ваших знаний, а с другой стороны учит самостоятельно работать с документами и другой литературой в поисках ответов на интересующие их вопросы.

1. Составление конспекта

Нормы времени выполнения – 1-1,5 часа.

Конспект - связное, сжатое изложение самого главного, основного в изучаемом материале. Конспект – итог логического анализа текста; внимание в нем сосредоточено на самом существенном, в кратких обобщенных формулировках приведены ключевые смысловые положения нормативного документа. Эти важнейшие смысловые положения представляют собой основные системообразующие мысли, идеи, пояснения, обоснования, требования и др., формирующие смысловое ядро нормативного документа, выраженные в виде кратких положений, – тезисов.

Тезисы формулируют в отвлеченных выражениях (в форме утверждения, умозаключения, отрицания), причем в каждом положении содержится одна мысль. Каждое утверждение должно быть кратким, ёмким и обоснованным. Правильно составленные тезисы вытекают один из другого. Не стремитесь рассмотреть в тезисах решение проблемы: тезисы – это аналитический труд по выбранной теме.

Конспектирование, как вид познавательной деятельности:

- способствует глубокому пониманию и прочному усвоению изучаемого материала;
- помогает выработке умений и навыков правильного, грамотного изложения в письменной форме теоретических и практических вопросов;
- формирует умения ясно излагать чужие мысли своими словами;
- обучает перерабатывать любую информацию, придавая ей иной вид, тип, форму;
- формирует умение создавать модель (понятийную или структурную) объекта изучения (проблемы, исследования, документального источника). Основные требования к написанию конспекта: системность и логичность изложения материала, краткость, убедительность и доказательность.

При составлении конспекта необходимо избегать многословия, излишнего цитирования, стремления сохранить систематическую особенность текста в ущерб его логике.

Общий алгоритм конспектирования.

1. Прочитайте текст, отметьте в нем новые слова, непонятные места, имена, даты; составьте перечень основных мыслей, содержащихся в тексте, и простой план, который поможет группировать материал в соответствии с логикой изложения.

2. Посмотрите в словаре значения новых непонятных слов, выпишите их в тетрадь или словарь в конце тетради.

3. Вторично прочитайте текст, одновременно записывайте основные мысли автора. Запись ведется своими словами. Важно стремиться к краткости, пользоваться правилами записи текста.

4. Прочитайте конспект еще раз, доработайте его.

Критерии оценки конспекта

Оценка	Критерии
«Отлично»	<ul style="list-style-type: none"> - соблюдена логика изложения вопроса темы; - материал изложен в полном объеме; - выделены ключевые моменты вопроса; - материал изложен понятным языком; - формулы написаны четко и с пояснениями; - схемы, таблицы, графики, рисунки снабжены пояснениями, выполнены в соответствии с предъявляемыми требованиями; - к ним даны все необходимые пояснения; - приведены примеры, иллюстрирующие ключевые моменты темы.
«Хорошо» - «Удовлетворительно»	<ul style="list-style-type: none"> - несоблюдение литературного стиля изложения, - неясность и нечеткость изложения, - иллюстрационные примеры приведены не в полном объеме.
«Неудовлетворительно»	<ul style="list-style-type: none"> - конспект составлен небрежно и неграмотно, - имеются нарушения логики изложения материала темы, - не приведены иллюстрационные примеры,

2. Работа с электронными ресурсами в сети Интернет

Нормы времени выполнения – 1,5 часа.

Интернет сегодня – правомерный источник научных статей, статистической и аналитической информации, и использование его наряду с книгами давно уже стало нормой. Однако, несмотря на то, что ресурсы Интернета позволяют достаточно быстро и эффективно осуществлять поиск необходимой информации, следует помнить о том, что эта информация может быть неточной или вовсе не соответствовать действительности. В связи с этим при поиске материала по заданной тематике следует оценивать качество предоставляемой информации по следующим критериям:

- представляет ли она факты или является мнением?
- если информация является мнением, то, что возможно узнать относительно репутации автора, его политических, культурных и религиозных взглядах?
- имеем ли мы дело с информацией из первичного или вторичного источника?
- когда возник ее источник?
- подтверждают ли информацию другие источники?

В первую очередь нужно обращать внимание на собственно научные труды признанных авторов, которые посоветовал вам преподаватель. Нередко в Интернете выкладываются материалы конференций. Полезным будет поискать специализированные Интернет-журналы и электронные библиотеки. Оформление в тетради в виде опорного конспекта.

Оформление Интернет-информации:

Как и другие источники информации, сайты обязательно должны быть указаны в списке использованной литературы.

Согласно принятым стандартам оформляется Интернет-источник таким образом:

Ссылка на ресурс (не общая ссылка на портал, а именно на страницу с использованным текстом); фамилия и инициалы автора; заглавие статьи, эссе или книги.

Например:

1 Шиян Л.Н. Химия воды. Водоподготовка [Электронный ресурс]: учеб. пособие. Томск: Томский политехнический университет, 2014. 83 с. URL: <http://www.iprbookshop.ru> (договор на предоставление доступа к ЭБС IPRbooks от 10.03.2016 № 1842/16).

Иногда преподаватели просят указывать подобные источники отдельным списком, после «традиционных» источников. Например, под заглавием «Ресурсы Интернет».

Сайты, где выложены коллекции бесплатных рефератов и готовых студенческих работ, не могут быть вписаны как Интернет-источники. Это вторичная информация, уже переработанная кем-то до вас. Достоверность и актуальность ее под сомнением.

Критерии оценки поиска информации в сети Интернет

№ п/п	Оцениваемые параметры	Оценка
1.	Содержательность, глубина, полнота и конкретность освещения проблемы	5
2.	Логичность: последовательность изложения, его пропорциональность, обоснование теоретических положений фактами или обобщение фактов и формулирование выводов	5
3.	Концептуальность изложения: рассмотрены ли различные точки зрения (концепции), выражено ли свое отношение	5
4.	Риторика (богатство речи): лаконичность, образное выражение мыслей и чувств путем использования различных языковых средств, выбора точных слов, эпитетов и т. п., правильность и чистота речи, владение химической терминологией	5

3. Составление презентаций

Нормы времени выполнения -1,5 часа

Мультимедийные презентации - это сочетание самых разнообразных средств представления информации, объединенных в единую структуру. Чередование или комбинирование текста, графики, видео и звукового ряда позволяют донести информацию в максимально наглядной и легко воспринимаемой форме, акцентировать внимание на значимых моментах излагаемой информации, создавать наглядные эффектные образы в виде схем, диаграмм, графических композиций и т. п.

Мультимедийные презентации обеспечивают наглядность, способствующую комплексному восприятию материала, изменяют скорость подачи материала, облегчают показ фотографий, рисунков, графиков, географических карт, исторических или труднодоступных материалов. Кроме того, при использовании анимации и вставок видеофрагментов возможно продемонстрировать динамичные процессы. Преимущество мультимедийных презентаций - проигрывание аудиофайлов, что обеспечивает эффективность восприятия информации: излагаемый материал подкрепляется зрительными образами и воспринимается на уровне ощущений.

4. Создание презентации

Процесс презентации состоит из отдельных этапов:

1. Подготовка и согласование с преподавателем текста доклада
2. Разработка структуры презентации

3. Создание презентации в Power Point
4. Согласование презентации и репетиция доклада.

На первом этапе производится подготовка и согласование с преподавателем текста доклада.

На втором этапе производится разработка структуры компьютерной презентации. Обучающиеся составляют варианты сценария представления результатов собственной деятельности и выбирает наиболее подходящий.

На третьем этапе он создает выбранный вариант презентации в PowerPoint.

На четвертом этапе производится согласование презентации и репетиция доклада.

После проведения всех четырех этапов выставляется итоговая оценка.

Требования к формированию компьютерной презентации

- Компьютерная презентация должна содержать начальный и конечный слайды;
- структура компьютерной презентации должна включать оглавление,
- основную и резюмирующую части;
- каждый слайд должен быть логически связан с предыдущим и последующим;
- слайды должны содержать минимум текста (на каждом не более 10 строк);
- необходимо использовать графический материал (включая картинки), сопровождающий текст (это позволит разнообразить представляемый материал и обогатить доклад выступающего студента);
- компьютерная презентация может сопровождаться анимацией, что позволит повысить эффект от представления доклада (но акцент только на анимацию недопустим, т.к. злоупотребление им на слайдах может привести к потере зрительного и смыслового контакта со слушателями);
- время выступления должно быть соотнесено с количеством слайдов из расчета, что компьютерная презентация, включающая 10— 15 слайдов, требует для выступления около 7— 10 минут.

Подготовленные для представления доклады должны отвечать следующим требованиям:

- цель доклада должна быть сформулирована в начале выступления;
- выступающий должен хорошо знать материал по теме своего выступления, быстро и свободно ориентироваться в нем;
- недопустимо читать текст со слайдов или повторять наизусть то, что показано на слайде;
- речь докладчика должна быть четкой, умеренного темпа;
- докладчику во время выступления разрешается держать в руках листок с тезисами своего выступления, в который он имеет право заглядывать;
- докладчик должен иметь зрительный контакт с аудиторией;
- после выступления докладчик должен оперативно и по существу отвечать на все вопросы аудитории (если вопрос задан не по теме, то преподаватель должен снять его).

Состав и качество применяемых для нужд компьютерной презентации средств автоматизации должны соответствовать требованиям специально оснащаемых учебных классов. Это оборудование обязательно должно включать компьютер, переносной экран и проектор.

Консультирование студентов

Обучающийся в процессе выполнения проекта имеет возможность получить консультацию педагога по реализации логической технологической цепочки:

1. Выбор темы презентации;
2. Составление плана работы;
3. Сбор информации и материалов;
4. Анализ, классификация и обобщение собранной информации;
5. Оформление результатов презентации;
6. Презентация.

Оценивание презентации

Оцениванию подвергаются все этапы презентации: собственно компьютерная презентация, т.е. ее содержание и оформление; доклад; ответы на вопросы аудитории.

Критерии оценивания презентаций

Критерии оценки выполнения презентации включают содержательную и организационную стороны, речевое оформление.

Полное соответствие – 5 баллов Частичное соответствие – 4 балла Несоответствие – 2 балла.

Процедура оценивания прекращается, если студент превышает временной лимит презентации.

5. Решение задач

Нормы времени выполнения – 0,5 часа.

Химическая учебная задача – это модель проблемной ситуации, решение которой требует мыслительных и практических действий на основе знаний законов, теорий и методов химии, направленная на закрепление, расширение знаний и развитие химического мышления.

Общего решения для любой задачи нет, но целесообразно придерживаться определенной схемы при ее решении.

Решение задачи всегда следует начинать с анализа условия и составления плана ее решения, при этом определяются:

- числовые данные задачи, которые при необходимости приводятся в единую систему единиц (количественная сторона задачи);
- перечень химических веществ и явлений в их взаимосвязи и взаимообусловленности, основные теоретические положения, необходимые для решения задачи (качественная сторона задачи);
- соотношения между качественными и количественными данными задачи в виде формул, уравнений, пропорций, законов;
- алгоритм решения задачи, т.е. последовательность ее решения, начиная с конечного вопроса задачи до данных условию.

Проанализировав задачу и наметив план решения, приступают к его выполнению. Записывают кратко условие задачи, используя общепринятые обозначения и сокращения. Решения задач должны сопровождаться краткими, но достаточно обоснованными пояснениями, записываются используемые формулы.

Для числовых значений рассчитываемых величин достаточно 3-4 значащие цифры (число знаков, стоящих после предшествующих им нулей). Число значащих цифр не следует путать с числом знаков после запятой. Так в числах: 101,3; 21,73; 0,4385; 0,004500 имеется четыре значащих цифры. В расчетах принято указывать значащие цифры и в том случае, когда это нули, стоящие в конце числа. Поэтому правильной будет запись с точностью до четвертой значащей цифры - 0,2500, а не 0,25.

При объяснении решений задач используются алгоритмы, что очень важно и для письменного экзамена по химии.

Краткое условие задачи:

Дано:	4. Решение задачи
1. Значение величин, указанных в условии задачи	5. Запись ответа задачи
2. Вопрос задачи (искомая величина)	
3. Значение величин, найденных из таблицы	

Алгоритм решения качественных задач

Для решения *качественных задач* предлагается следующий алгоритм:

1. Внимательно ознакомиться с условием задачи;
2. Выяснить, какие тела взаимодействуют;
3. Выяснить, о каком физическом явлении или группе явлений идет речь;
4. Выяснить состояние тела при начальных условиях;
5. Выяснить, что происходит с физическими телами в результате действия физического явления (например, изменение формы, объема или агрегатного состояния, а также силы, возникающие при этом);
6. Записать ответ задачи.

Алгоритм решения количественных задач

Количественные задачи – задачи, в которых все физические величины заданы количественно какими-то числами. При этом физические величины могут быть как скалярными так и векторными

1. Записать кратко условие задачи в виде «Дано»;
2. Перенести размерность физических величин в систему «СИ»;
3. Выполнить анализ задачи (записать какое физическое явление рассматривается в задаче, сделать рисунок, обозначить на рисунке все известные и неизвестные величины, записать уравнения, которые описывают физическое явление, вывести из этих уравнений искомую величину в виде расчетной формулы);
4. Сделать проверку размерности расчетной формулы;
5. Сделать вычисления по расчетной формуле;
6. Записать ответ задачи.

Критерии оценки решения задач

Оценка	Критерии
«Отлично»	в логических рассуждениях и решении нет ошибок, задача решена рациональным способом
«Хорошо»	в логических рассуждениях и решении нет существенных ошибок, но задача решена нерациональным способом, либо допущено не более двух несущественных ошибок

«Удовлетворительно»	в логических рассуждениях нет существенных ошибок, но допущена существенная ошибка в математических расчётах
«Неудовлетворительно»	имеются существенные ошибки в логических рассуждениях и в решении, либо отсутствует ответ на задание

6. Решение уравнений

Нормы времени выполнения – 0,2 часа.

Алгоритм расшифровки схем превращения

1. Запишите цепочку превращений. Вы можете пронумеровать количество реакций для удобства.
2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить следующие превращения. Для каждого превращения составьте уравнения реакций. Если переход в одну стадию невозможен, составьте два и более уравнений реакций.
3. Помните, что каждое следующее вещество является исходным для последующего. Определите, к какому классу веществ относиться каждый член цепочки. Проанализируйте, возможна ли эта реакция. Составьте схему уравнения, расставьте коэффициенты. Далее следуйте шаг за шагом, постепенно продвигаясь к последнему веществу.
4. Проверьте себя еще раз. Пробежитесь взглядом по уравнениям реакций, проверьте везде ли стоят нужные коэффициенты. Не забудьте правильно оформить уравнения реакций. У окислительно-восстановительных составьте электронный баланс, составьте краткие схемы для ионных реакций.

2.5.2 Алгоритм составления уравнений окислительно-восстановительных реакций

1. Составить схему реакции.
2. Определить степени окисления элементов в реагентах и продуктах реакции.
3. Определить, является реакция окислительно-восстановительной или она протекает без изменения степеней окисления элементов. В первом случае выполнить все последующие операции.
4. Подчеркнуть элементы, степени окисления которых изменяются.
5. Определить, какой элемент окисляется (его степень окисления повышается) и какой элемент восстанавливается (его степень окисления понижается) в процессе реакции.
6. Составить уравнение для процесса окисления (процесс смещения электронов от атома элемента). Составить уравнение для процесса восстановления (процесс смещения электронов к атому элемента).
7. Определить восстановитель (атом элемента, от которого смещаются электроны) и окислитель (атом элемента, к которому смещаются электроны).
8. Сбалансировать число электронов между окислителем и восстановителем.
9. Определить коэффициенты для окислителя и восстановителя, продуктов окисления и восстановления.
10. Записать коэффициент перед формулой вещества, определяющего среду раствора.
11. Проверить уравнение реакции.

Критерии оценки решения уравнений

Оценка	Критерии
«Отлично»	в решении уравнений нет ошибок

«Хорошо»	в решении нет существенных ошибок, но допущено не более двух несущественных ошибок
«Удовлетворительно»	в решении нет существенных ошибок, но допущено более двух существенных ошибок
«Неудовлетворительно»	имеются существенные ошибки в решении, либо отсутствует решение

7. Подготовка к лабораторным работам

Нормы времени выполнения - 1-2 часа.

Студент должен приходить на занятия в лабораторию подготовленным. Каждому занятию предшествует самостоятельная подготовка студента, включающая:

- а) ознакомление с содержанием лабораторной работы по методическому пособию;
- б) проработку теоретической части по учебникам, рекомендованным в методических указаниях;

Методические указания к лабораторным работам являются только основой для выполнения эксперимента. Теоретическую подготовку к лабораторной работе необходимо осуществлять с помощью учебной литературы.

В ходе лабораторных занятий можно выделить три части:

Первая - подготовка практической работы и начало её.

Вторая - проведение работы.

Третья - подведение итогов работы, её анализ и оценка.

Оформление работы — последняя, завершающая её стадия. Оформление позволяет ещё раз вспомнить весь ход проделанной работы, повторить необходимый материал, оценить сделанное, проанализировать качество усвоения знаний, умений и навыков и наметить программу дальнейшего их совершенствования.

Порядок выполнения лабораторных работ

1. Студент должен прийти на лабораторное занятие подготовленным по данной теме.
2. Студент должен знать правила по технике безопасности при работе в химической лаборатории и при работе с реактивами в данной работе.
3. После проведения работы студент представляет письменный отчет.
4. Отчет о проделанной работе следует выполнять в общей тетради для лабораторных работ в клетку. Содержание отчета указано в описании лабораторной работы.
5. Студент должен перед выполнением работы ознакомиться с описанием приборов, перечнем посуды и реактивов и порядком выполнения работы.
6. Выполнить опыт.
7. Привести в порядок рабочее место.
8. Составить отчет о работе.

Требования к оформлению отчетов

1. Указывается номер и название работы.
2. Указывается цель работы.
3. Записывается номер и название опыта.
4. Записываются краткое описание хода работы с указанием условий проведения опыта.
5. Записываются наблюдения и уравнения реакций.

6. Делаются выводы.

По результатам защиты лабораторной работы выставляется зачет.

Общие требования к успешному проведению лабораторных занятий таковы:

- основные теоретические положения надо усвоить четко и глубоко, в противном случае лабораторно-практические занятия принесут мало пользы;
- во время проведения лабораторно-практической работы следует действовать в соответствии с заданием;
- следует научиться культуре записи опыта, эксперимента, памятуя о том, что этому придется учить и других;
- необходимо вырабатывать привычку к образцовой организации рабочего места — от этого зависит успех работы;
- необходимо вырабатывать привычку бережного отношения к лабораторному оборудованию.

Следует приучить себя по результатам выполненной лабораторно-практической работы, пока свежо в памяти её содержание, прочитывать теоретический материал. Это будет хорошим условием подготовки к экзаменам и выработки необходимых профессиональных навыков.

Критерии оценки выполнения лабораторных работ

Оценка	Критерии
«Отлично»	1. Правильно выполнена работа в полном объеме с соблюдением необходимой последовательности проведения опытов. 2. Все опыты проведены в условиях и режимах, обеспечивающих получение результатов и выводов с наибольшей точностью. 3. Научно грамотно, логично описаны наблюдения и сформированы выводы из опыта. В представленном отчете правильно и аккуратно выполнены все записи, таблицы, рисунки, графики, уравнения реакций, вычисления и сделаны выводы. 4. Проявляются организационно-трудовые умения. Эксперимент осуществляется по плану с учетом техники безопасности и правил работы с материалами и оборудованием.
«Хорошо»	1. Опыт проводился в условиях, не обеспечивающих достаточной точности измерений. 2. Было допущено два-три недочета или более одной грубой ошибки и одного недочета.
	3. Эксперимент проведен не полностью или в описании наблюдений из опыта или составлении уравнений реакций допущены неточности, выводы сделаны неполные.

«Удовлетворительно»	<p>1. Работа выполняется правильно не менее, чем на половину, однако объем выполненной части таков, что позволяет получить правильные результаты и выводы по основным, принципиально важным задачам работы.</p> <p>2. Работа по началу опыта проведена с помощью преподавателя; или в ходе проведения опыта и измерений, составлении уравнений реакций допущены ошибки в описании наблюдений, формулировании выводов.</p> <p>3. Допускает грубую ошибку в ходе эксперимента (в объяснении, в оформлении работы, в соблюдении правил техники безопасности при работе с материалами и оборудованием), которая исправляется по требованию преподавателя.</p>
«Неудовлетворительно»	<p>1. Выполнил работу не полностью и объем выполненной работы не позволяет сделать правильных выводов.</p> <p>2. Опыты, измерения, вычисления, наблюдения, составление уравнений реакций производились неправильно.</p> <p>3. В ходе работы и в отчете обнаружилось в совокупности все недостатки, отмеченные в требованиях к оценке «3»</p> <p>4. Допускает две и более грубые ошибки в ходе эксперимента, в объяснении, в оформлении работы, в соблюдении правил техники безопасности при работе с веществами и оборудованием, которые не может исправить даже по требованию преподавателя.</p>

По результатам выполнения лабораторных работ студент допускается к экзамену.

8. Подготовка к практическим работам

Нормы времени выполнения - 1-2 часа.

Студент должен приходить на занятия подготовленным.

Приступая к выполнению практической работы, студент должен внимательно прочитать цель занятия, краткими теоретическими и учебно-методическими материалами по теме практической работы, ответить на вопросы для закрепления теоретического материала.

Все задания к практической работе Вы должны выполнять в соответствии с инструкцией, анализировать полученные в ходе занятия результаты по приведенной методике.

Выполнение практических работ направлено на достижение следующих целей:

- обобщение, систематизация, углубление, закрепление полученных теоретических знаний;
- формирование умений, получение первоначального практического опыта по выполнению профессиональных задач в соответствии с требованиями к результатам освоения дисциплины.

При подготовке к практическим занятиям студент должен:

- ознакомиться с планом занятий и методическими указаниями;
- четко представить себе ход занятий в зависимости от плана, продумать порядок действий в ходе выполнения работы, вспомнить теоретические основы лекционного курса, в которых раскрывается тема занятий;
- прочитать рекомендованную литературу и ответить на поставленные в задании вопросы.

Порядок выполнения практических работ

1. Студент должен прийти на практическое занятие подготовленным по данной теме.
2. После выполнения работы студент представляет письменный отчет.
3. Отчет о проделанной работе следует выполнять в тетради для практических работ в клетку.
4. Перед выполнением работы необходимо ознакомиться с порядком ее выполнения.
5. Выполнить и сдать работу.

Требования к оформлению отчетов

1. Указываются номер и название работы.
2. Указывается цель работы.
3. Указывается номер задания.
4. При решении задач краткая запись условия отделяется от решения и в конце решения ставится ответ. Решения задач должны сопровождаться краткими, но достаточно обоснованными пояснениями, записываются используемые формулы.

Для числовых значений рассчитываемых величин достаточно 3-4 значащие цифры (число знаков, стоящих после предшествующих им нулей). Число значащих цифр не следует путать с числом знаков после запятой. Так в числах: 101,3; 21,73; 0,4385; 0,004500 имеется четыре значащих цифры. В расчетах принято указывать значащие цифры и в том случае, когда это нули, стоящие в конце числа. Поэтому правильной будет запись с точностью до четвертой значащей цифры - 0,2500, а не 0,25.

Критерии оценки выполнения практических работ

Оценка	Критерии
«Отлично»	1. Выполнена работа без ошибок и недочетов; 2. Допущено не более одного недочета.
«Хорошо»	1. Допущено не более одной негрубой ошибки и одного недочета; 2. Допущено не более двух недочетов.
«Удовлетворительно»	1. Допущено не более двух грубых ошибок; 2. Допущены не более одной грубой и одной негрубой ошибки и одного недочета; 3. Допущено не более двух-трех негрубых ошибок; 4. Допущены одна негрубая ошибка и три недочета; 5. При отсутствии ошибок, но при наличии четырех-пяти недочетов.
«Неудовлетворительно»	1. Допущено число ошибок и недочетов превосходящее норму, при которой может быть выставлена оценка "3"; 2. Если правильно выполнил менее половины работы.

По результатам выполнения практических работ студент допускается к экзамену.

9. Подготовка к экзамену

Нормы времени выполнения - до 20 часов.

Итоговая аттестация по учебной дисциплине проводится в форме экзамена. Значение экзамена состоит в том, что он является завершающим этапом в изучении курса. Экзаменационный билет содержит два теоретических и один практический вопросы. Перечень вопросов выдается студентам не позднее, чем за месяц до экзамена.

Самая эффективная методика подготовки к экзамену заключается в том, что все ответы на экзаменационные билеты предварительно несколько раз прочитываются, а затем на каждый вопрос составляется мини-конспект (или мини-план из 4-5 пунктов), который должен отражать последовательность изложения информации и включать в себя ключевые моменты данной темы, на которые следует обратить внимание.

После этого постарайтесь, опираясь только на этот план, мысленно выстроить свой ответ, воспроизвести ранее прочитанное. Если это не удастся с первого раза, не огорчайтесь, постарайтесь понять в связи с чем возникло затруднение и, если это необходимо, внести в свой план необходимые дополнения. Попробуйте ещё раз - обязательно получится!

После подготовки по этой методике непосредственно на экзамене вам будет легче сосредоточиться и извлечь из памяти нужную информацию: на любой билет уже есть план, который непроизвольно всплывает в памяти. Это избавит вас от растерянности и поможет дать чёткий, последовательный ответ. В этой методике упор делается на два вида памяти: зрительную (образную) и моторную (двигательную), плюс включается ассоциативное запоминание.

Можно дополнить описанную методику ещё одним простым, но эффективным приёмом. Суть его заключается в том, что информация, которую необходимо запомнить, рисуется в виде таблиц, схем, формул на листах бумаги. Затем эти листы развешиваются по комнате: на стену перед рабочим столом, на зеркало, на дверь. Высота, на которой они крепятся, - уровень глаз или чуть выше этого уровня, чтобы листы постоянно попадались вам на глаза.

Буквально через несколько дней вы будете знать необходимую информацию наизусть. Весь секрет в том, что здесь срабатывает зрительная (образная) память, и запоминание происходит непроизвольно, как бы само собой, без каких бы то ни было усилий с вашей стороны.

Повторение материала должно идти по такому плану: первый раз сразу же после запоминания, второй - приблизительно через час, третий - через день, и, наконец, четвёртый раз - через неделю. При повторении материала обязательным является его проговаривание вслух, при этом срабатывают одновременно моторная (двигательная) и слуховая память, что обеспечивает лучшее запоминание. Если вы рассчитываете на долговременный результат, то повторять материал лучше перед сном, тогда утром вы будете помнить практически всё.

Критерии оценки ответа на экзамене

Оценка	Критерии
«Отлично»	выставляется студенту, глубоко и прочно усвоившему программный материал, исчерпывающе, грамотно и логически стройно его излагающему, в свете которого тесно увязывается теория с практикой. При этом студент не затрудняется с ответом при видоизменении задания, свободно справляется с задачами, вопросами и другими видами контроля знаний, проявляет знакомство с монографической литературой, правильно обосновывает принятые решения, владеет разносторонними навыками и приемами решения практических задач.

«Хорошо»	выставляется студенту, твердо знающему программный материал, грамотно и по существу излагающего его, который не допускает существенных неточностей в ответе на вопрос, правильно применяет теоретические положения при решении практических вопросов и задач, владеет необходимыми приемами их решения.
«Удовлетворительно»	выставляется студенту, который имеет знания только основного материала, но не усвоил его детали, допускает неточности, недостаточно правильные формулировки, нарушения последовательности в изложении программного материала и испытывает трудности в выполнении практических заданий.
«Неудовлетворительно»	выставляется студенту, который не усвоил значительной части программного материала, допускает существенные ошибки, неуверенно, с большим затруднением решает практические задачи.

Контроль внеаудиторной самостоятельной работы студентов

Контроль внеаудиторной самостоятельной работы студентов проводится преподавателем в аудитории.

Результативность самостоятельной работы студентов оценивается посредством следующих форм контроля знаний и умений студентов:

- устный опрос;
- представленный отчет практической работы;
- защита лабораторной работы;
- проверочная работа;
- представление презентации

Результаты контроля используются для оценки текущей успеваемости студентов. Оценка текущей успеваемости студентов выставляется в учебный журнал.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «СЕВЕРО-ОСЕТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ КОСТА ЛЕВАНОВИЧА ХЕТАГУРОВА»

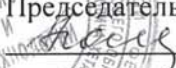
УТВЕРЖДЕНЫ

Советом факультета

химии, биологии и биотехнологии

Протокол № 14 от «01» июля 2016 г.

Председатель совета факультета

 Ф.А. Агаева



**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ И
ПОДГОТОВКЕ К ЗАЩИТЕ
ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ (БАКАЛАВРСКОЙ) РАБОТЫ**

для студентов-бакалавров, обучающихся по направлению 44.03.05 Педагогическое
образование (с двумя профилями подготовки)
Профили Химия, Биология

Владикавказ 2016

Методические рекомендации по выполнению и подготовке к защите выпускной квалификационной (бакалаврской) работе по направлению подготовки 44.03.05 «Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки) Профили Химия, Биология.

Составители:

Доцент кафедры органической химии, к.х.н. Арутюнянц А.А.

Декан факультета химии, биологии и биотехнологии Агаева Ф.А.

1. Нормативные документы для разработки методических рекомендаций по выполнению и подготовке к защите выпускной квалификационной (бакалаврской) работы по направлению подготовки 44.03.05 Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки) Профили: Химия и Биология

Нормативную правовую базу методического пособия составляют:

- Федеральный закон Российской Федерации «Об образовании в Российской Федерации» от 29.12.2012 г. № 273 – ФЗ;
- Федеральный закон Российской Федерации «О высшем и послевузовском профессиональном образовании» от 22.08.1996 №125-ФЗ (с доп.и изм);
- Федеральные законы Российской Федерации: «О внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации в части изменения понятия и структуры государственного образовательного стандарта» (от 1 декабря 2007 года № 309-ФЗ) и «О внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации (в части установления уровней высшего профессионального образования)» (от 24 декабря 2007 года № 232-ФЗ).
- Типовое положение об образовательном учреждении высшего профессионального образования (высшем учебном заведении), утвержденное постановлением Правительства Российской Федерации от 14 февраля 2008 года № 71 (далее – Типовое положение о вузе);
- Федеральный государственный образовательный стандарт (ФГОС) по направлению подготовки 44.03.05 Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки) высшего образования (ВО) (бакалавриат), утвержденный приказом Министерства образования и науки Российской Федерации от «9» февраля 2016 г. № 91
- Приказ Министерства образования и науки Российской Федерации № 1367 от 19 декабря 2013 г. «Об утверждении Порядка организации и осуществления образовательной деятельности по образовательным программам высшего образования – программам бакалавриата, программам специалитета, программам магистратуры» и другие нормативно-методические документы Минобрнауки России;
- Устав вуза ФГБОУ ВО «Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова».

2. Подготовка выпускной квалификационной (бакалаврской) работы по направлению подготовки 44.03.05 «Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки) профили «Биология и химия»

Одним из этапов научно-исследовательской работы является самостоятельное выполнение выпускной квалификационной работы – бакалаврской работы (далее ВКР), которая может быть двух типов: исследовательской и проектной.

ВКР призвана подтвердить способности автора самостоятельно вести научный поиск, используя теоретические знания и практические навыки, выявлять и формулировать профессиональные проблемы, знать методы организации и проведения научно-исследовательских работ и уметь применять их на практике.

Содержание работы могут составлять результаты теоретических исследований, разработка новых методов и подходов к решению научных проблем, решение задач прикладного характера, разработка проекта.

Выпускная квалификационная (бакалаврская) работа должна содержать элементы новизны в области теоретических, прикладных исследований или проектирования, которые выражаются в уточнении, дополнении, формулировке новых понятий и категорий, в разработке новых методик, алгоритмов, механизмов решения прикладных задач исследования, а также в создании интеллектуального продукта.

Подготовка ВКР проходит в рамках преддипломной практики.

Вне зависимости от типа ВКР к ней предъявляются общие требования:

- тема и цели должны быть значимы для развития соответствующей отрасли;
- выводы и результаты, полученные в работе, должны основываться на достаточной и достоверной научной базе;
- ВКР должна демонстрировать способность автора применять для достижения поставленных целей методологию научного исследования или методологию поиска и анализа решений и проектирование их реализации;
- ВКР должна демонстрировать высокий уровень критического мышления, интеллектуальную смелость и самостоятельность автора;
- в ВКР, в процессе её подготовки и защиты автор должен продемонстрировать навыки академического письма и коммуникации, презентации результатов работы;
- ВКР должна быть логично структурирована и написана понятным языком (для представления в открытом доступе); плагиат в любой (сознательной или случайной) форме недопустим.

ВКР выполняется студентом самостоятельно под руководством научного руководителя по материалам, собранным лично за период обучения и производственной практики.

Руководителем ВКР, как правило, является научный руководитель из числа лиц профессорско-преподавательского состава кафедр факультета естественнонаучного образования, в необходимых случаях может привлекаться научный консультант.

Цели ВКР

ВКР имеет целью показать:

- уровень профессиональной и общеобразовательной подготовки выпускника по соответствующей бакалаврской программе;
- умение изучать и обобщать литературные источники в соответствующей области знаний;
- способность самостоятельно проводить научные исследования, выполнять проектные работы, систематизировать и обобщать фактический материал;
- умение самостоятельно обосновывать выводы и практические рекомендации по результатам проведенных исследований.

Тематика

При выборе темы ВКР следует руководствоваться следующим:

- тема должна быть актуальной;
- основываться на проведенной научно-исследовательской и проектной работе в процессе обучения;
- учитываться степень разработанности и освещенности ее в литературе; интересами и потребностями предприятий, организаций и учреждений, на материалах которых выполнена работа.

Примерная тематика ВКР **разрабатывается выпускающей кафедрой** и ежегодно утверждается Университетом.

Обучающемуся предоставляется право предложить собственную тему ВКР при наличии обоснования ее актуальности и целесообразности либо заявки предприятия, организации, учреждения.

Первоначальное закрепление тем ВКР производится не позднее 1 ноября последнего года обучения на основании заявлений.

При возникновении иного направления исследования или смены руководителя допускается изменение темы ВКР.

При положительном решении вопроса о согласовании темы ВКР с руководителем приказом ректора Университета производится закрепление за обучающимся выбранной темы ВКР.

ВКР должна демонстрировать способность выпускника к абстрактному мышлению, анализу, синтезу; способность совершенствовать и развивать свой интеллектуальный и общекультурный уровень.

Автор должен показать свою готовностью действовать в нестандартных ситуациях, нести социальную и этическую ответственность за принятые решения.

В процессе подготовки и защите ВКР выпускник должен показать свою способность к самостоятельному освоению и использованию новых методов исследования, к освоению новых сфер профессиональной деятельности и способностью формировать ресурсно-информационные базы для осуществления практической деятельности, а так же способность самостоятельно приобретать и использовать, в том числе с помощью информационных технологий, новые знания и умения в том числе, непосредственно не связанные со сферой профессиональной деятельности.

Автор должен показать готовность осуществлять профессиональную коммуникацию в устной и письменной формах на русском и иностранном языках для решения задач профессиональной деятельности; использовать знание современных проблем науки и образования при решении профессиональных задач; взаимодействовать с участниками образовательного процесса и социальными партнерами, руководить коллективом, толерантно воспринимая социальные, этноконфессиональные и культурные различия, а так же владеть способностью осуществлять профессиональное и личностное самообразование, проектировать дальнейшие образовательные маршруты и профессиональную карьеру.

Автору при подготовке и защите ВКР должен проявить способность применять современные методики и технологии организации образовательной деятельности, диагностики и оценивания качества образовательного процесса по различным образовательным программам; формировать образовательную среду и использовать профессиональные знания и умения в реализации задач инновационной образовательной политики; руководить исследовательской работой обучающихся; анализировать результаты научных исследований, применять их при решении конкретных научно-исследовательских задач в сфере науки и образования, самостоятельно осуществлять научное исследование

При работе над ВКР выпускник должен быть готов к разработке и реализации методик, технологий и приемов обучения, к анализу результатов процесса их использования в организациях, осуществляющих образовательную деятельность и использовать индивидуальные креативные способности для самостоятельного решения исследовательских задач

Таким образом, содержание и оформление письменного текста ВКР должно соответствовать требованиям, предъявляемым к работам, направляемым в печать. Выполнение квалификационных работ предусмотрено федеральным государственным образовательным стандартом как обязательный вид итоговой аттестации выпускников.

Требования, предъявляемые к содержанию и оформлению ВКР предполагают овладение навыками и умениями научно-исследовательской деятельности.

Основные научные результаты, полученные автором ВКР, должны основываться на достаточной и достоверной научной базе, подлежат в обязательном порядке апробации путем публикации в научных печатных изданиях, изложении в докладах на научных конференциях, симпозиумах, семинарах и в других формах.

Направление исследования в ВКР задается исследовательским(ими) вопросом(ами) и (или) гипотезой. Исследовательская ВКР представляет собой отчет о самостоятельно спланированном и проведенном научном исследовании, в том числе о полученных результатах и их интерпретации, выводах, которые позволили ли бы расширить наши знания об изучаемых проблемах и возможных путях их решения.

ВКР должна демонстрировать знания и понимание автором научного контекста работы; постановка исследовательских вопросов и гипотез должна обладать новизной, т.е. не воспроизводить ранее опубликованные идеи; на основе критического анализа полученных

результатов и результатов других научных работ, опубликованных по данной теме, должны быть представлены выводы по дальнейшему направлению исследований.

3. Общие требования к структуре и содержанию ВКР по направлению 44.03.05 Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки) профили «Биология и химия»

Требования к составу ВКР устанавливаются заданием на ВКР. Задание на ВКР выдается персонально каждому студенту. Рекомендуемая форма задания приведена в приложении А. Задание на ВКР вкладывают в текстовый документ после титульного листа, при этом страницы задания не включают в общую нумерацию страниц текстового документа. Примерный объем ВКР (без приложений) должен составлять не более 50 страниц печатного текста.

Объем графического и иллюстрационного материала ВКР согласовывается обучающимся со своим руководителем.

Обязательными структурными элементами для ВКР являются:

Титульный лист (Приложение Б).

Реферат.

Содержание с указанием номеров страниц.

Введение.

Основная часть.

Заключение.

Список использованных источников.

Приложения.

Реферат – краткий источник представления полученных результатов исследования. Оформляется в соответствии с утвержденными «Общими требованиями к построению, изложению и оформлению документов учебной деятельности».

Реферат, как краткое изложение ВКР, должен содержать:

- наименование темы ВКР, количество страниц, иллюстраций, таблиц, формул, приложений, использованных источников, количество листов графического материала;
- перечень ключевых слов;
- текст реферата.

Перечень ключевых слов характеризует содержание работы и включает не более 15 слов или словосочетаний из текста ВКР. Ключевые слова приводятся в именительном падеже и печатаются прописными буквами в строку через запятые.

В тексте реферата необходимо отразить:

- цель и задачи;
- актуальность, новизну, эффективность;
- выводы, рекомендации по практической реализации результатов работы в научных исследованиях, производстве, учебном процессе.

Текст должен быть предельно кратким и информативным. Объем текста реферата – не более одной страницы.

Пример оформления реферата приведен в приложении Г.

Введение – наиболее важными элементами введения являются описание проблемы, теоретические и практические основания исследования, формулировка исследовательских вопросов/гипотез, постановка целей и задач исследования. В описании проблемы должны быть кратко введены ключевые концепции.

В теоретических и практических основаниях кратко вводятся объясняющие теории и кратко описывается изученность проблемной области. Раздел разрабатывается с использованием научных источников и должен содержать соответствующие ссылки.

Во введении также рекомендуется привести краткое описание структуры и содержания работы. Необходимо обратить внимание на соответствие содержания работы поставленным целям и задачам.

Во введении обосновывается выбор темы, ее актуальность и новизна, теоретическая и практическая значимость, описываются используемые методы научного исследования, даются основные характеристики работы, четко формулируются цели и задачи работы. Хронологические рамки темы выпускной работы рекомендуется указывать как во введении к работе, так и в заголовке данной темы. При этом их обоснование имеет обязательный характер, обозначая границы изучаемого с помощью используемых документов периода, период деятельности изучаемой организации или исследуемого учреждения, временные рамки внедрения технологических процессов в сфере документационного и информационного обеспечения управления.

Вслед за проблемой определяются **объект**, затем **предмет** исследования.

Объект исследования – это, как правило, область или сфера явлений, реальные психолого-педагогические процессы, которые содержат противоречия и порождают проблемную ситуацию. Определяя объект исследования, Вы отвечаете себе на вопрос: что исследуется?

Предмет исследования – это отдельные стороны, свойства, характеристики объекта; та сторона, тот аспект, та точка зрения, с которой исследователь познает целостный объект, выделяя при этом главные, наиболее существенные признаки объекта. Предмет – более узкое понятие по сравнению с объектом исследования.

Размышляя над предметом исследования, Вы отвечаете на вопрос: *какие отношения, свойства, аспекты, функции объекта раскрывает данное исследование?*

Предмет исследования созвучен теме исследования.

С объектом и предметом исследования тесно связаны **задачи**.

Задача – это заданная в определенных конкретных условиях цель деятельности.

Чтобы осмыслить задачи, Вам необходимо поставить перед собой вопрос: что нужно сделать, чтобы достигнуть цели, решить проблему исследования?

Формулируя задачи, следует помнить, что решая их, Вы фактически задаете программу исследования: сначала Вы описываете, изучаете, выявляете, даете характеристику, раскрываете специфику феномена; затем делаете предположения, разрабатываете программу и т.д.

После формулировки задач Вы логично переходите к **гипотезе** исследования.

Гипотеза – *научное предположение, допущение, требующее проверки на опыте и теоретического обоснования для того, чтобы стать достоверной научной теорией.*

Формулируя гипотезу, Вы строите предположение о том, каким образом возможно решить поставленную Вами проблему.

Вопрос, над которым Вы будете рассуждать, чтобы сформулировать гипотезу, звучит так: каким образом, с помощью чего возможно решить проблему?

За определением цели, задач, объекта, предмета, выдвижением гипотезы и хронологических границ выпускной квалификационной работы следует характеристика ее источниковой базы.

Основная часть. В основной части должны быть сформированы теоретические и практические основания работы. Проводится анализ объясняющих теорий и результатов исследований в предметной области, выявляются сильные и слабые места теории, вопросы, которые не были исследованы или остаются дискуссионными.

Основная часть может состоять из двух или трех глав по усмотрению автора работы, однако, в любом случае она должна содержать: описание и анализ теорий/концепций, с помощью которых может быть рассмотрена и объяснена исследуемая проблема (теоретические основания работы); анализ результатов современных исследований, на основании которого

делаются выводы об изученности проблемной области (практические основания работы); методологию исследования; результаты исследования.

Содержание основной части, определяется целями и задачами работы и делится на главы и параграфы. Количество глав зависит от характера ВКР, но в ней не может быть менее двух глав. Между главами должна быть органическая внутренняя связь, материал внутри глав должен излагаться в четкой логической последовательности. Каждая глава заканчивается краткими выводами. Названия глав должны быть предельно краткими, четкими, точно отражать их основное содержание и не могут повторять название ВКР.

Заключение. В данном разделе формулируются ответы на исследовательские вопросы с использованием полученных результатов и выявленных, подтвержденных или опровергнутых закономерностей.

Также в разделе должен быть сделан критический анализ, который позволил бы установить сходства и различия между полученными результатами и предыдущими фундаментальными и прикладным исследованиями.

Делаются выводы о сравнительной привлекательности разработанного интеллектуального продукта. Предлагаются меры по его улучшению, планы по внедрению или дальнейшему продвижению.

Заключение должно быть прямо связано с теми целями и задачами, которые сформулированы во введении. Здесь даются выводы и обобщения, вытекающие из всей работы, даются рекомендации по использованию материалов работы, указываются пути дальнейших исследований в рамках данной проблемы.

Список использованных источников. Список использованных источников оформляется в соответствии с утвержденными «Общими требованиями к построению, изложению и оформлению документов учебной деятельности».

Включает в себя все цитируемые источники, источники, которые были изучены автором при написании его работы, а также опубликованные работы обучающегося. Этот список может содержать фундаментальные труды, монографии и научные статьи, учебники и учебно-методические пособия, публикации отечественных и зарубежных специалистов печатных и электронных средствах массовой информации, статистические материалы, а также различные документы, включая действующие нормативно-правовые акты и законопроекты, проведенные социологические или прикладные исследования и т.д. Список использованных источников и литературы должен быть оформлен в соответствии с утвержденными «Общими требованиями к построению, изложению и оформлению документов учебной деятельности».

Правила цитирования и библиографического описания.

Обязательным элементом всех разделов выпускной работы является справочный аппарат, содержащий ссылки на изученные источники и литературу. Формами справочного оформления текста являются ссылки на приводимые в тексте работы цитаты из привлеченных для исследования источников и литературы, а также отсылки к использованным источникам и литературе.

Цитата представляет собой точную, дословно воспроизведенную выдержку из какого-либо текста (нормативного акта, публикации и т.п.). Цитата употребляется в целях подтверждения мнения автора и его аргументов, либо в качестве примера иного мнения с целью его оппонирования автором в своем исследовании. Цитата не должна быть большой по объему. Дословное цитирование разделов правовых и нормативных актов, а также методических документов не допускается. При этом обучающийся должен помнить, что злоупотребление цитатами влияет на оценку работы и на показатели плагиата. Цитирование используемого текста, не оформленное в тексте с помощью кавычек, снижает показатель самостоятельности работы и ее квалификационной оценки.

Цитируемый материал заключается в кавычки и приводится в той же грамматической форме, что и первоисточник. В случае, когда цитируется только часть предложения (или фраза),

то перед началом использования цитаты, заключенной в кавычки ставят отточие, а цитату начинают со строчной буквы.

После каждого использования цитаты источник цитирования указывать в списке источников и литературы, предварительно обосновав необходимость его использования во введении.

Приложения. В приложения выносятся материалы, дополняющие текст ВКР. Приложениями могут быть материалы исследования, расширенные описания, в том числе инструменты проведения исследования, таблицы большого формата, детальные расчеты, графический материал и т.д. В тексте работы на все приложения в тексте ВКР должны быть даны ссылки.

Приложения оформляются в соответствии с утвержденными «Общими требованиями к построению, изложению и оформлению документов учебной деятельности».

Выполнение ВКР осуществляется под руководством руководителя обучающегося, который консультирует его по проблеме исследования, контролирует выполнение индивидуального плана в части работы над диссертацией и несет ответственность за ход исследования, качественное и своевременное выполнение ВКР.

4. Основные этапы подготовки выпускной квалификационной (бакалаврской) работы по направлению 44.03.05 Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки) профили «Биология и химия»

Этапы написания ВКР варьируются в зависимости от выбранной темы и индивидуальных особенностей обучающихся. При этом существует ряд обязательных этапов по написанию ВКР.

Начинать работу над интересующей проблемой необходимо с теории вопроса (основа для 1-ой главы), затем Вы проводите опытно-экспериментальную работу (основа для 2-ой главы), делаете выводы.

Начинаем с выбора темы исследования.

Тема отражает суть проблемы исследования.

Выбирая тему необходимо ответить себе на ряд вопросов:

- В русле какой отрасли (направления) педагогической науки работа будет выполняться?
- Какая проблема вас интересует? В чем она заключается?
- Какая социальная, профессиональная или возрастная группа будет исследоваться?
- Какие результаты (предположительно) будут получены в ходе исследования?

Выбрав тему далее участвуете в разработке плана работы над ВКР (совместно с научным руководителем), далее идет этап разработки структуры работы (совместно с научным руководителем), далее – изучение источников и литературы по теме исследования; сбор и анализ материала; сбор и представление полученных результатов научному руководителю; подготовка окончательного варианта ВКР; подготовка текста реферата, объемом 1–2 страницы (на русском и английском языке); представление ВКР на кафедру для прохождения предзащиты; оформление ВКР по установленным правилам; получение отзыва научного руководителя и представление ВКР на оппонирование; получение рецензии оппонента на ВКР; подготовка речи на защиту ВКР.

Научный руководитель составляет совместно с обучающимся график работы над ВКР, информирует заведующего выпускающей кафедрой о выполнении графика работ; консультирует обучающегося по методологии исследования, организации исследования и/или проекта; дает письменный отзыв работе обучающегося над ВКР и готовит справку о результатах проверки текста ВКР на неправомерные заимствования, присутствует на заседании кафедры при допуске к защите и на защите ВКР; несет ответственность за завершенность проведенного исследования, подтверждая это подписью на титульном листе, и своевременность

выставления текста ВКР, рецензии(ий), отзыва научного руководителя справки о результатах проверки на неправомерные заимствования в электронно-библиотечной Университета.

ВКР должна быть отпечатана и переплетена. Текст должен соответствовать научному стилю изложения и не содержать грамматических ошибок.

Текстовые документы выполняются печатным способом с использованием компьютера и принтера на одной стороне листа белой бумаги формата А4 (210x297 мм), шрифтом Times New Roman 14 размера, межстрочный интервал принимают одинарный или полуторный. Абзацный отступ должен быть одинаковым по всему тексту документа и равен пяти знакам (12,5 мм).

В исключительных случаях допускается рукописное изложение текста документа. При этом почерк должен быть четким и аккуратным, чернила одного цвета, высота букв и цифр не менее 2,5 мм, расстояние между строк не менее 8 мм и не более 10 мм.

Текст работы, а также реферата печатается на листах (без рамки) с соблюдением следующих размеров полей:

- левого – 30 мм;
- верхнего и нижнего – 20 мм;
- правого – 10 мм.

Демонстрационный материал в виде слайдов выполняется с соблюдением следующих требований:

- элементы слайда (рисунки, графики, формулы и др.) должны быть четкими, плотность заполнения слайда должна составлять не менее 70 %;
- в оформлении рекомендуется придерживаться строгого стиля;
- слайды должны быть пронумерованы и иметь заголовки.

Поэтапное выполнение ВКР отслеживается руководителем и фиксируется в его отзыве.

Законченная ВКР представляется руководителю не позднее, чем за месяц до ее защиты. Руководителем вносятся последние исправления и рекомендации, за 2 недели до защиты окончательный вариант работы с подписью руководителя сдается на кафедру.

Промежуточным итогом работы над ВКР является представление на предзащиту на заседании кафедры факультета, за которой закреплен обучающийся. На заседании кафедры решается вопрос о допуске обучающегося к защите. Заведующий кафедрой делает об этом соответствующую запись на работе.

Представление ВКР на предзащиту на кафедре должно осуществляться не позднее, чем за 1 месяц до установленной даты защиты ВКР. По итогам заседания кафедры по вопросам рассмотрения ВКР на предзащите составляется протокол заседания кафедры. В случае успешной предзащиты ВКР на заседании кафедры обучающийся допускается к защите и приступает к оформлению своей ВКР и представлению ее окончательного варианта на отзыв научному руководителю.

В отзыве руководитель должен отмечать:

- соответствие разрабатываемых вопросов теме исследования и полноту их освещения;
- степень самостоятельности и инициативы, проявленные студентом-дипломником;
- научную и практическую ценность сделанных выводов.

ВКР, имеющая положительный отзыв руководителя, в обязательном порядке представляется для рецензирования.

Рецензент ВКР назначается выпускающей кафедрой. Рецензентами могут быть высококвалифицированные специалисты Университета или других учреждений. Если выпускная квалификационная работа имеет междисциплинарный характер, она направляется нескольким рецензентам.

После получения рецензии студент направляется в ГЭК для защиты ВКР.

5. Порядок защиты выпускной квалификационной (бакалаврской) работе по направлению подготовки 44.03.05 «Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки) профили «Биология и химия»

Защита ВКР проводится в сроки, установленные графиком учебного процесса, на открытых заседаниях ГЭК с участием не менее 2/3 членов от полного списочного состава комиссии, утвержденного ректором Университета.

К защите ВКР допускается лицо, успешно завершившее в полном объеме освоение ОПОП по направлению подготовки высшего образования, реализуемому в Университете в соответствии с требованиями ФГОС ВО, и успешно прошедшее все другие виды итоговых аттестационных испытаний.

На защите своей научной работы перед государственной экзаменационной комиссией необходимо придерживаться определенного порядка в изложении материала.

В начале доклада Вам необходимо представиться и назвать тему работы. Структура доклада (рекомендуемая):

1. актуальность выбранной Вами проблемы (не более 3-5 предложений);
2. противоречие;
3. проблема и цель;
4. объект;
5. предмет;
6. гипотеза (необходимо отметить, что гипотеза может подтвердиться, частично подтвердиться или не подтвердиться).
7. задачи (*например, «решая первую задачу, мы определили теоретические основы исследования проблемы... и пришли к выводу...»; «решая вторую задачу, мы дали сущностную характеристику психолого-педагогического феномена...»; «решая третью задачу, мы провели констатирующий эксперимент, который показал, что... В ходе эксперимента были отмечены следующие особенности... Используя методики... /комплексы занятий и т.д., то есть, Вы говорите о формирующем эксперименте/ были получены следующие результаты...»*). Другими словами, в своей речи, показывая как последовательно решались задачи, Вы излагаете основное содержание, результаты и выводы работы.

После доклада (10 – 15 минут, определяемые регламентом работы ГЭК) докладчику могут быть заданы вопросы всеми присутствующими на заседании.

Руководитель и рецензент выступают с отзывами, в которых оценивается ВКР и уровень соответствия компетенций выпускника требованиям ФГОС ВО.

Выпускнику предоставляется возможность ответить на высказанные замечания и вопросы.

По результатам выступления претендента ГЭК выставляет итоговую оценку ВКР. ГЭК оценивает грамотность построения речи, степень владения профессиональной терминологией, умение квалифицированно отвечать на вопросы, полноту представления иллюстративных материалов выступления и уровень представления материалов в пояснительной записке, уровень знания претендента.

При формировании заключения об уровне представленной работы и подготовки выпускника ГЭК ориентируется на мнения членов ГЭК, учитывая при этом мнения руководителя и рецензента.

Критерии выставления оценок (соответствия уровня подготовки выпускника требованиям ФГОС ВО) на основе выполнения и защиты им квалификационной работы.

Шкала рейтинговой оценки учебных достижений студентов при выполнении и защите выпускных квалификационных работ

№	Ожидаемые результаты	Баллы
1	Определение задачи исследования	до 10 баллов
2	Создание библиографической базы исследования	до 10 баллов
3	Разработка и проведение исследовательского эксперимента	до 30 баллов
4	Использование современных информационных технологий обработки научной информации	до 10 баллов
5	Степень освоения методов научного исследования	до 10 баллов
6	Презентация результатов исследования	до 5 баллов
7	Умение вести научную дискуссию	до 5 баллов
8	Уровень выполнения ВКР	до 20 баллов
Итого		100 баллов

6. Список литературы

1. Голодаева В. С. (Сост.) Рекомендации по подготовке и оформлению курсовых и дипломных работ. – М. : Издательский Дом «Дашков и К», 2000.
2. Гюржова Л. В., Виноградова Н. А. Пишем реферат, доклад, выпускную квалификационную работу: Учеб. Пособие для студ. сред. пед. учеб. наведе-ний. – М. : Издательский центр «Академия», 2000.
3. Загвязинский В. И. Панорамный подход к проектированию педагогического исследования // Соискатель – педагог. – 2008. – №2.
4. Краевский В. В., Бережнова Е. В. Методология педагогики: новый этап: учеб. пособие для студ. высш. уч. завед. – М. : Издательский центр «Академия», 2006. – 400 с.
5. Кузнецов Я. Щ. (Сост. Подготовка и оформление курсовых, дипломных, реферативных и диссертационных работ: Методическое пособие. – Мн. : Харвест, 1999.
6. Леванова Е. А., Плешаков В. А., Пушкарева Т. В., Серякова С. Б. Методическое пособие по выполнению и оформлению научного исследования в области педагогики и психологии: Методическое пособие. – М., МОСПИ-МПУ, 2005.
7. Мардахаев Л. В. Методология диссертационного исследования и его оценка // Соискатель – педагог. – 2008. – №2.
8. Новиков А. М. Методология образования. – М., 2002.
9. Новиков А. М. Первые шаги на пути к диссертации // Соискатель – педагог. – 2008. – №3.
10. Новиков Д. А., Суханов А. Л. Модели и механизмы управления научными проектами в вузах. – М., 2005.
14. Сысоева М. Е. Организация научно-исследовательской работы студентов. – М. : ДАЕ, 2000.

Приложение А

Форма задания на выпускную квалификационную работу

Министерство науки и высшего образования российской федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Северо-Осетинский государственный университет имени Коста Левановича Хетагурова»

факультет

кафедра

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой

подпись инициалы, фамилия
« ____ » _____ 20 ____ г.

ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ в форме бакалаврской работы

Окончание приложения А

Студент _____
фамилия, имя, отчество
Группа _____ Направление (специальность) _____
номер код _____

наименование
Тема выпускной квалификационной работы _____

Утверждена приказом по университету № _____ от _____
Руководитель ВКР _____
инициалы, фамилия, должность, ученое звание и место работы
Исходные данные для ВКР _____

Перечень разделов ВКР _____

Перечень графического материала _____

Руководитель ВКР	_____	_____
	подпись	инициалы и фамилия

Задание принял к исполнению	_____	_____
	подпись	инициалы и фамилия студента

« ____ » _____ 20__ г.

Приложение Б

Форма титульного листа

Министерство науки и высшего образования российской федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Северо-Осетинский государственный университет имени Коста Левановича Хетагурова»

факультет

кафедра

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой

подпись инициалы, фамилия
« ____ » _____ 20 ____ г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ (БАКАЛАВРСКАЯ) РАБОТА

код и наименование направления подготовки

тема

Руководитель _____
подпись, дата

должность, ученая степень

инициалы, фамилия

Выпускник _____
подпись, дата

инициалы, фамилия

Владикавказ 20__

Приложение В

Примеры библиографических записей документов в списке использованных источников

Нормативные законодательные акты

1. Конституция Российской Федерации: офиц. текст. – Москва: Маркетинг, 2001. – 39 с.
2. Гражданский кодекс Российской Федерации: в 4 ч.: по состоянию на 1 февр. 2010 г. – Москва: Кнорус, 2010. – 540 с.
3. О координации международных и внешнеэкономических связей субъектов Российской Федерации : федер. закон Российской Федерации от 4 янв. 1999 г. № 4-ФЗ // Российская газета. – 1999. – 16 янв.
4. Трудовой кодекс Российской Федерации: федер. закон от 30.12.2001. № 197-ФЗ. – Москва: ОТиСС, 2002. – 142 с.

Стандарты и другие нормативные документы

1. ГОСТ Р 54861-2011. Окна и наружные двери. Методы определения сопротивления теплопередаче. – Введ. 01.07.2012. – Москва: Стандартинформ, 2012. – 20 с.
2. ГОСТ 2.316-2008. Единая система конструкторской документации. Правила нанесения надписей, технических требований и таблиц на графических документах. Общие положения. – Взамен ГОСТ 2.316-68; введ. 01.07.2009. – Москва: Стандартинформ, 2009. – 12 с.
3. СТО 4.2-22-2009. Система менеджмента качества. Организация учета и хранения документов. – Введ. 22.12.2009. – Красноярск: ИПК СФУ, 2009. – 41 с.
4. Стандартизация в Российской Федерации: [сборник]. – Москва : Стандартинформ, 2007. – 211 с. – Содерж. 12 док.
5. СП 118.13330.2012. Общественные здания и сооружения. Актуализированная редакция СНиП 31-06-2009. – Введ. 20.05.2011. – Москва : ОАО ЦПП, 2011. – 44 с.
6. СП 23-101-2004. Проектирование тепловой защиты зданий. – Взамен СП 23-101-2000; введ. 01.06.2004. – Москва: ФГУП ЦПП, 2004. – 140 с.

Патентные документы

1. А.с. 1007970 СССР, МКИ В 25 J 15/00. Устройство для захвата неориентированных деталей типа валов В. С. Ваулин, В. Г. Кемайкин (СССР). – № 3360585/25-08; заявл. 23.11.81; опубл. 30.03.83, Бюл. № 12. – 2 с.
2. Пат. 2187888 Российская Федерация, МПК7 Н 04 В 1/38, Н 04 J 13/00. Приемопередающее устройство / В. И. Чугаева; заявитель и патентообладатель Воронеж, науч.-исслед. ин-т связи. – № 2000131736 09 ; заявл. 18.12.00 ; опубл. 20.08.02, Бюл. № 23 (II ч.). – 3 с.

Книги одного автора

1. Маергойз, Л. С. Элементы линейной алгебры и аналитической геометрии: учебник / Л. С. Маергойз. – Москва: АСВ, 2004. – 232 с.
2. Калыгин, В. Г. Промышленная экология : учебное пособие В. Г. Калыгин. – Москва: Академия, 2004. – 431 с.
3. Макаров, Е. Ф. Справочник по электрическим сетям : в 6 т. Т. 2 / Е. Ф. Макаров; под ред. И. Т. Горюнова, А. А. Любимова. – Москва : Папирус Про, 2003. – 622 с.

Книги двух авторов

1. Соколов, А. Н. Гражданское общество: проблемы формирования и развития (философский и юридический аспекты) / А. Н. Соколов, К. С. Сердобинцев; под общ. ред. В. М. Бочарова. – Калининград: Калининградский ЮИ МВД России, 2009. – 218 с.

2. Агафонова, Н. Н. Гражданское право: учеб. пособие для вузов / Н. Н. Агафонова, Т. В. Богачева; под. общ. ред. А. Г. Калпина. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – Москва: Юрист, 2002. – 542 с.

3. Гудников, В. А. Экологическая экспертиза: сборник законодательных и нормативных документов. Т. 1: Градостроительная документация / В. А. Гудников, В. Н. Седых. – Москва: Энергосервис, 2005. – 560 с.

Книги трех и более авторов

1. Киричек, А. В. Технология и оборудование статико-импульсной обработки поверхностным пластическим деформированием / А. В. Киричек, Д. Л. Соловьев, А. Г. Лазуткин. – Москва: Машиностроение, 2004. – 287 с.

2. Дикаревский, В. С. Обработка осадков сточных вод: учеб. пособие / В. С. Дикаревский, В. Г. Иванов, Н. А. Черников, И. Ю. Капралов. – Санкт-Петербург: Петербургский гос. ун-т путей сообщения, 2001. – 36 с.

Книги под заглавием

1. Актуальные проблемы социального менеджмента: научный сборник Саратов. техн. ун-та; ред. А. С. Борщов. – Саратов: Аквариус, 2002. – 210 с.

2. Управление бизнесом: сб. статей. – Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского ун-та, 2009. – 243 с.

3. На пути к гражданскому обществу: материалы междунар. науч.-практ. конф., 6-7 дек. 2002 г. / под ред. О. П. Дроздова. – Санкт-Петербург, 2003. – 98 с.

Диссертации

1. Покровский, А. В. Устранимые особенности решений эллиптических уравнений: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.01.01 / Покровский Андрей Владимирович. – Москва, 2008. – 178 с.

2. Вишняков, И. В. Модели и методы оценки коммерческих банков в условиях неопределенности: дис. ... канд. экон. наук: 08.00.13 Вишняков Илья Владимирович. – Москва, 2002. – 234 с.

Авторефераты диссертаций

1. Меркулова, М. Е. Архитектура Красноярска XIX - начала XX века. Стилиевые характеристики: автореф. дис. ... канд. искусствоведения: 18.00.01 Меркулова Мария Евгеньевна. – Москва, 2005. – 24 с.

2. Лукина, В. А. Творческая история «Записок охотника» И. С. Тургенева: автореф. дис. ... канд. филол. наук: 10.01.01 / Лукина Валентина Александровна. – Санкт-Петербург, 2006. – 26 с.

Депонированные научные работы

1. Бураков, Д. А. Обзор математических моделей склонового и речного стоков / Д. А. Бураков, Е. Д. Каропова, В. В. Шайдуров. – Красноярск, 2006. – 48 с. – Деп. в ВИНТИ 24.03.06, № 311-B2006.

2. Разумовский, В. А. Управление маркетинговыми исследованиями в регионе / В. А. Разумовский, Д. А. Андреев. – Москва, 2002. – 210 с. – Деп. в ИНИ-ОН Рос. акад. наук 15.02.02, № 139876.

Отчеты о научно-исследовательской работе

1. Методология и методы изучения военно-профессиональной направленности подростков: отчет о НИР / Загорюев А. Л. – Екатеринбург: Уральский институт практической психологии, 2008. – 102 с.

2. Формирование генетической структуры стада: отчет о НИР (промежуточ.) / Всерос. науч.-исслед. ин-т животноводства ; рук. Попов В. А.; исполн.: Алешин Г. П., Ковалева И. В., Латышев Н. К., Рыбакова Е. И., Стриженко А. А. – Москва, 2001. – 75 с.

33

Электронные ресурсы

1. Гражданский кодекс Российской Федерации [Электронный ресурс]: федер. закон от 26.01.1996 № 14-ФЗ: ред. от ЗОЛ 1.2011 : в 4 ч. Ч. 2 // Справочная правовая система «КонсультантПлюс». – Режим доступа: <http://www.consultant.ru>.

2. О судах общей юрисдикции в Российской Федерации [Электронный ресурс]: федер. конституционный закон от 07.02.2011 № 1-ФКЗ: (в ред. Федеральных конституционных законов от 01.06.2011 № 3-ФКЗ, от 08.06.2012 № 1-ФКЗ, от 10.07.2012 № 2-ФКЗ, от 01.12.2012 № 3-ФКЗ) // Справочная правовая система «КонсультантПлюс». – Режим доступа: <http://www.consultant.ru>.

3. О естественных монополиях [Электронный ресурс]: федер. закон от 17.08.1995 № 147-ФЗ: ред. от 25.06.2012 // Справочная правовая система «КонсультантПлюс». – Режим доступа: <http://www.consultant.ru>.

4. Насырова, Г. А. Модели государственного регулирования страховой деятельности [Электронный ресурс] / Г. А. Насырова // Вестник Финансовой академии. – 2003. – № 4. – Режим доступа: [http://vestnik.fa.ru/4\(28\)2003 4.html](http://vestnik.fa.ru/4(28)2003 4.html).

Статья из журнала

1. Кузьмин, А. М. Теория решения изобретательских задач / А. М. Кузьмин // Методы менеджмента качества. – 2005. – № 1. – С. 31-34.

2. Геращенко, С. М. Экология города / С. М. Геращенко // Вестник : теоретический и науч.-практический журнал / Международная академия наук экологии и безопасности жизнедеятельности. – Санкт-Петербург ; Красноярск, 2005. – Т. 10, №4. – С. 55-59.

Статья из журнала, опубликованная в двух номерах

1. Медведев, В. И. Экологическое сознание / В. И. Медведев, А. А. Алдашева // Экология человека. – 2001. – № 3. – С. 17-20 ; № 4. – С. 20-22.

34

Статья из сериального издания

1. Рудаков, Л. И. Преподавание гуманитарных дисциплин / Л. И. Рудаков // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Философия. – 2004. – № 7. – С. 12-17.

Статья из книги

1. Новиков, А. Б. Экологическое сознание / А. Б. Новиков // Эволюция культуры : сб. науч. тр. – Воронеж, 2001. – С. 37-46.

Глава из книги

1. Енджиевский, Л. В. Одноэтажные производственные здания с решетчатыми ригелями / Л. В. Енджиевский // Металлические конструкции : учебник для строительных вузов : в 3 т. / В. В. Аржаков [и др.]. – Москва, 2002. – Т. 2 : Конструкции зданий. – С. 66-195.

Приложение Г

Пример оформления реферата ВКР

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная (бакалаврская) работа по теме «Модель формирования экологической культуры обучающихся в свете ФГОС» содержит 50 страниц текстового документа, 2 приложения, 34 использованных источника, 2 листа графического материала.

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ КУЛЬТУРА, ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ СТАНДАРТ, ЖИЗНЕННЫЕ СМЫСЛЫ.

Цель – выявление педагогических условий и разработка модели формирования экологической культуры подростка.

Задачи исследования:

1. Уточнить сущность, структуру и содержание понятия «экологическая культура подростка».

2. Выявить педагогические условия создания образовательной среды в образовательной организации, способствующие формированию экологической культуры обучающихся.

3. Разработать модель формирования экологической культуры у подростков в условиях образовательной среды школы.

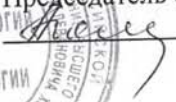
4. В процессе опытно-экспериментальной работы провести апробацию содержания экологического кружка, способствующего формированию экологической культуры обучающихся.

В результате были выявлены педагогические условия и разработана модель формирования экологической культуры подростка в рамках экологического кружка.

В итоге были разработаны рекомендации и предложения по использованию данной модели по формированию экокультуры подростков

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «СЕВЕРО-ОСЕТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ КОСТА ЛЕВАНОВИЧА ХЕТАГУРОВА»

УТВЕРЖДЕНЫ

Советом факультета
химии, биологии и биотехнологии
Протокол № 11 от «17» июля 2019 г.
Председатель совета факультета
 Ф.А. Агаева



**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ И
ПОДГОТОВКЕ К ЗАЩИТЕ
ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ (БАКАЛАВРСКОЙ) РАБОТЫ**

для студентов-бакалавров, обучающихся по направлению 44.03.05 Педагогическое
образование (с двумя профилями подготовки)
Профили Химия, Биология

Владикавказ 2019

Методические рекомендации по выполнению и подготовке к защите выпускной квалификационной (бакалаврской) работе по направлению подготовки 44.03.05 «Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки) Профили Химия, Биология.

Составители:

Доцент кафедры органической химии, к.х.н. Арутюнянц А.А.

Декан факультета химии, биологии и биотехнологии Агаева Ф.А.

1. Нормативные документы для разработки методических рекомендаций по выполнению и подготовке к защите выпускной квалификационной (бакалаврской) работы по направлению подготовки 44.03.05 Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки) Профили: Химия и Биология

Нормативную правовую базу методического пособия составляют:

- Федеральный закон Российской Федерации «Об образовании в Российской Федерации» от 29.12.2012 г. № 273 – ФЗ;
- Федеральный закон Российской Федерации «О высшем и послевузовском профессиональном образовании» от 22.08.1996 №125-ФЗ (с доп.и изм);
- Федеральные законы Российской Федерации: «О внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации в части изменения понятия и структуры государственного образовательного стандарта» (от 1 декабря 2007 года № 309-ФЗ) и «О внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации (в части установления уровней высшего профессионального образования)» (от 24 декабря 2007 года № 232-ФЗ).
- Типовое положение об образовательном учреждении высшего профессионального образования (высшем учебном заведении), утвержденное постановлением Правительства Российской Федерации от 14 февраля 2008 года № 71 (далее – Типовое положение о вузе);
- Федеральный государственный образовательный стандарт (ФГОС) по направлению подготовки 44.03.05 Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки) высшего образования (ВО) (бакалавриат), утвержденный приказом Министерства образования и науки Российской Федерации от « 22» февраля 2018 г. № 125;
- Приказ Министерства образования и науки Российской Федерации № 1367 от 19 декабря 2013 г. «Об утверждении Порядка организации и осуществления образовательной деятельности по образовательным программам высшего образования – программам бакалавриата, программам специалитета, программам магистратуры» и другие нормативно-методические документы Минобрнауки России;
- Устав вуза ФГБОУ ВО «Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова».

2. Подготовка выпускной квалификационной (бакалаврской) работы по направлению подготовки 44.03.05 «Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки) профили «Биология и химия»

Одним из этапов научно-исследовательской работы является самостоятельное выполнение выпускной квалификационной работы – бакалаврской работы (далее ВКР), которая может быть двух типов: исследовательской и проектной.

ВКР призвана подтвердить способности автора самостоятельно вести научный поиск, используя теоретические знания и практические навыки, выявлять и формулировать профессиональные проблемы, знать методы организации и проведения научно-исследовательских работ и уметь применять их на практике.

Содержание работы могут составлять результаты теоретических исследований, разработка новых методов и подходов к решению научных проблем, решение задач прикладного характера, разработка проекта.

Выпускная квалификационная (бакалаврская) работа должна содержать элементы новизны в области теоретических, прикладных исследований или проектирования, которые выражаются в уточнении, дополнении, формулировке новых понятий и категорий, в разработке новых методик, алгоритмов, механизмов решения прикладных задач исследования, а также в создании интеллектуального продукта.

Подготовка ВКР проходит в рамках преддипломной практики.

Вне зависимости от типа ВКР к ней предъявляются общие требования:

- тема и цели должны быть значимы для развития соответствующей отрасли;
- выводы и результаты, полученные в работе, должны основываться на достаточной и достоверной научной базе;
- ВКР должна демонстрировать способность автора применять для достижения поставленных целей методологию научного исследования или методологию поиска и анализа решений и проектирование их реализации;
- ВКР должна демонстрировать высокий уровень критического мышления, интеллектуальную смелость и самостоятельность автора;
- в ВКР, в процессе её подготовки и защиты автор должен продемонстрировать навыки академического письма и коммуникации, презентации результатов работы;
- ВКР должна быть логично структурирована и написана понятным языком (для представления в открытом доступе); плагиат в любой (сознательной или случайной) форме недопустим.

ВКР выполняется студентом самостоятельно под руководством научного руководителя по материалам, собранным лично за период обучения и производственной практики.

Руководителем ВКР, как правило, является научный руководитель из числа лиц профессорско-преподавательского состава кафедр факультета естественнонаучного образования, в необходимых случаях может привлекаться научный консультант.

Цели ВКР

ВКР имеет целью показать:

- уровень профессиональной и общеобразовательной подготовки выпускника по соответствующей бакалаврской программе;
- умение изучать и обобщать литературные источники в соответствующей области знаний;
- способность самостоятельно проводить научные исследования, выполнять проектные работы, систематизировать и обобщать фактический материал;
- умение самостоятельно обосновывать выводы и практические рекомендации по результатам проведенных исследований.

Тематика

При выборе темы ВКР следует руководствоваться следующим:

- тема должна быть актуальной;
- основываться на проведенной научно-исследовательской и проектной работе в процессе обучения;
- учитываться степень разработанности и освещенности ее в литературе; интересами и потребностями предприятий, организаций и учреждений, на материалах которых выполнена работа.

Примерная тематика ВКР **разрабатывается выпускающей кафедрой** и ежегодно утверждается Университетом.

Обучающемуся предоставляется право предложить собственную тему ВКР при наличии обоснования ее актуальности и целесообразности либо заявки предприятия, организации, учреждения.

Первоначальное закрепление тем ВКР производится не позднее 1 ноября последнего года обучения на основании заявлений.

При возникновении иного направления исследования или смены руководителя допускается изменение темы ВКР.

При положительном решении вопроса о согласовании темы ВКР с руководителем приказом ректора Университета производится закрепление за обучающимся выбранной темы ВКР.

ВКР должна демонстрировать способность выпускника к абстрактному мышлению, анализу, синтезу; способность совершенствовать и развивать свой интеллектуальный и общекультурный уровень.

Автор должен показать свою готовностью действовать в нестандартных ситуациях, нести социальную и этическую ответственность за принятые решения.

В процессе подготовки и защите ВКР выпускник должен показать свою способность к самостоятельному освоению и использованию новых методов исследования, к освоению новых сфер профессиональной деятельности и способностью формировать ресурсно-информационные базы для осуществления практической деятельности, а так же способность самостоятельно приобретать и использовать, в том числе с помощью информационных технологий, новые знания и умения в том числе, непосредственно не связанные со сферой профессиональной деятельности.

Автор должен показать готовность осуществлять профессиональную коммуникацию в устной и письменной формах на русском и иностранном языках для решения задач профессиональной деятельности; использовать знание современных проблем науки и образования при решении профессиональных задач; взаимодействовать с участниками образовательного процесса и социальными партнерами, руководить коллективом, толерантно воспринимая социальные, этноконфессиональные и культурные различия, а так же владеть способностью осуществлять профессиональное и личностное самообразование, проектировать дальнейшие образовательные маршруты и профессиональную карьеру.

Автору при подготовке и защите ВКР должен проявить способность применять современные методики и технологии организации образовательной деятельности, диагностики и оценивания качества образовательного процесса по различным образовательным программам; формировать образовательную среду и использовать профессиональные знания и умения в реализации задач инновационной образовательной политики; руководить исследовательской работой обучающихся; анализировать результаты научных исследований, применять их при решении конкретных научно-исследовательских задач в сфере науки и образования, самостоятельно осуществлять научное исследование

При работе над ВКР выпускник должен быть готов к разработке и реализации методик, технологий и приемов обучения, к анализу результатов процесса их использования в организациях, осуществляющих образовательную деятельность и использовать индивидуальные креативные способности для самостоятельного решения исследовательских задач

Таким образом, содержание и оформление письменного текста ВКР должно соответствовать требованиям, предъявляемым к работам, направляемым в печать. Выполнение квалификационных работ предусмотрено федеральным государственным образовательным стандартом как обязательный вид итоговой аттестации выпускников.

Требования, предъявляемые к содержанию и оформлению ВКР предполагают овладение навыками и умениями научно-исследовательской деятельности.

Основные научные результаты, полученные автором ВКР, должны основываться на достаточной и достоверной научной базе, подлежат в обязательном порядке апробации путем публикации в научных печатных изданиях, изложении в докладах на научных конференциях, симпозиумах, семинарах и в других формах.

Направление исследования в ВКР задается исследовательским(ими) вопросом(ами) и (или) гипотезой. Исследовательская ВКР представляет собой отчет о самостоятельно спланированном и проведенном научном исследовании, в том числе о полученных результатах и их интерпретации, выводах, которые позволили ли бы расширить наши знания об изучаемых проблемах и возможных путях их решения.

ВКР должна демонстрировать знания и понимание автором научного контекста работы; постановка исследовательских вопросов и гипотез должна обладать новизной, т.е. не воспроизводить ранее опубликованные идеи; на основе критического анализа полученных

результатов и результатов других научных работ, опубликованных по данной теме, должны быть представлены выводы по дальнейшему направлению исследований.

3. Общие требования к структуре и содержанию ВКР по направлению 44.03.05 Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки) профили «Биология и химия»

Требования к составу ВКР устанавливаются заданием на ВКР. Задание на ВКР выдается персонально каждому студенту. Рекомендуемая форма задания приведена в приложении А. Задание на ВКР вкладывают в текстовый документ после титульного листа, при этом страницы задания не включают в общую нумерацию страниц текстового документа. Примерный объем ВКР (без приложений) должен составлять не более 50 страниц печатного текста.

Объем графического и иллюстрационного материала ВКР согласовывается обучающимся со своим руководителем.

Обязательными структурными элементами для ВКР являются:

Титульный лист (Приложение Б).

Реферат.

Содержание с указанием номеров страниц.

Введение.

Основная часть.

Заключение.

Список использованных источников.

Приложения.

Реферат – краткий источник представления полученных результатов исследования. Оформляется в соответствии с утвержденными «Общими требованиями к построению, изложению и оформлению документов учебной деятельности».

Реферат, как краткое изложение ВКР, должен содержать:

- наименование темы ВКР, количество страниц, иллюстраций, таблиц, формул, приложений, использованных источников, количество листов графического материала;
- перечень ключевых слов;
- текст реферата.

Перечень ключевых слов характеризует содержание работы и включает не более 15 слов или словосочетаний из текста ВКР. Ключевые слова приводятся в именительном падеже и печатаются прописными буквами в строку через запятые.

В тексте реферата необходимо отразить:

- цель и задачи;
- актуальность, новизну, эффективность;
- выводы, рекомендации по практической реализации результатов работы в научных исследованиях, производстве, учебном процессе.

Текст должен быть предельно кратким и информативным. Объем текста реферата – не более одной страницы.

Пример оформления реферата приведен в приложении Г.

Введение – наиболее важными элементами введения являются описание проблемы, теоретические и практические основания исследования, формулировка исследовательских вопросов/гипотез, постановка целей и задач исследования. В описании проблемы должны быть кратко введены ключевые концепции.

В теоретических и практических основаниях кратко вводятся объясняющие теории и кратко описывается изученность проблемной области. Раздел разрабатывается с использованием научных источников и должен содержать соответствующие ссылки.

Во введении также рекомендуется привести краткое описание структуры и содержания работы. Необходимо обратить внимание на соответствие содержания работы поставленным целям и задачам.

Во введении обосновывается выбор темы, ее актуальность и новизна, теоретическая и практическая значимость, описываются используемые методы научного исследования, даются основные характеристики работы, четко формулируются цели и задачи работы. Хронологические рамки темы выпускной работы рекомендуется указывать как во введении к работе, так и в заголовке данной темы. При этом их обоснование имеет обязательный характер, обозначая границы изучаемого с помощью используемых документов периода, период деятельности изучаемой организации или исследуемого учреждения, временные рамки внедрения технологических процессов в сфере документационного и информационного обеспечения управления.

Вслед за проблемой определяются **объект**, затем **предмет** исследования.

Объект исследования – это, как правило, область или сфера явлений, реальные психолого-педагогические процессы, которые содержат противоречия и порождают проблемную ситуацию. Определяя объект исследования, Вы отвечаете себе на вопрос: что исследуется?

Предмет исследования – это отдельные стороны, свойства, характеристики объекта; та сторона, тот аспект, та точка зрения, с которой исследователь познает целостный объект, выделяя при этом главные, наиболее существенные признаки объекта. Предмет – более узкое понятие по сравнению с объектом исследования.

Размышляя над предметом исследования, Вы отвечаете на вопрос: *какие отношения, свойства, аспекты, функции объекта раскрывает данное исследование?*

Предмет исследования созвучен теме исследования.

С объектом и предметом исследования тесно связаны **задачи**.

Задача – это заданная в определенных конкретных условиях цель деятельности.

Чтобы осмыслить задачи, Вам необходимо поставить перед собой вопрос: что нужно сделать, чтобы достигнуть цели, решить проблему исследования?

Формулируя задачи, следует помнить, что решая их, Вы фактически задаете программу исследования: сначала Вы описываете, изучаете, выявляете, даете характеристику, раскрываете специфику феномена; затем делаете предположения, разрабатываете программу и т.д.

После формулировки задач Вы логично переходите к **гипотезе** исследования.

Гипотеза – *научное предположение, допущение, требующее проверки на опыте и теоретического обоснования для того, чтобы стать достоверной научной теорией.*

Формулируя гипотезу, Вы строите предположение о том, каким образом возможно решить поставленную Вами проблему.

Вопрос, над которым Вы будете рассуждать, чтобы сформулировать гипотезу, звучит так: каким образом, с помощью чего возможно решить проблему?

За определением цели, задач, объекта, предмета, выдвижением гипотезы и хронологических границ выпускной квалификационной работы следует характеристика ее источниковой базы.

Основная часть. В основной части должны быть сформированы теоретические и практические основания работы. Проводится анализ объясняющих теорий и результатов исследований в предметной области, выявляются сильные и слабые места теории, вопросы, которые не были исследованы или остаются дискуссионными.

Основная часть может состоять из двух или трех глав по усмотрению автора работы, однако, в любом случае она должна содержать: описание и анализ теорий/концепций, с помощью которых может быть рассмотрена и объяснена исследуемая проблема (теоретические основания работы); анализ результатов современных исследований, на основании которого

делаются выводы об изученности проблемной области (практические основания работы); методологию исследования; результаты исследования.

Содержание основной части, определяется целями и задачами работы и делится на главы и параграфы. Количество глав зависит от характера ВКР, но в ней не может быть менее двух глав. Между главами должна быть органическая внутренняя связь, материал внутри глав должен излагаться в четкой логической последовательности. Каждая глава заканчивается краткими выводами. Названия глав должны быть предельно краткими, четкими, точно отражать их основное содержание и не могут повторять название ВКР.

Заключение. В данном разделе формулируются ответы на исследовательские вопросы с использованием полученных результатов и выявленных, подтвержденных или опровергнутых закономерностей.

Также в разделе должен быть сделан критический анализ, который позволил бы установить сходства и различия между полученными результатами и предыдущими фундаментальными и прикладным исследованиями.

Делаются выводы о сравнительной привлекательности разработанного интеллектуального продукта. Предлагаются меры по его улучшению, планы по внедрению или дальнейшему продвижению.

Заключение должно быть прямо связано с теми целями и задачами, которые сформулированы во введении. Здесь даются выводы и обобщения, вытекающие из всей работы, даются рекомендации по использованию материалов работы, указываются пути дальнейших исследований в рамках данной проблемы.

Список использованных источников. Список использованных источников оформляется в соответствии с утвержденными «Общими требованиями к построению, изложению и оформлению документов учебной деятельности».

Включает в себя все цитируемые источники, источники, которые были изучены автором при написании его работы, а также опубликованные работы обучающегося. Этот список может содержать фундаментальные труды, монографии и научные статьи, учебники и учебно-методические пособия, публикации отечественных и зарубежных специалистов печатных и электронных средствах массовой информации, статистические материалы, а также различные документы, включая действующие нормативно-правовые акты и законопроекты, проведенные социологические или прикладные исследования и т.д. Список использованных источников и литературы должен быть оформлен в соответствии с утвержденными «Общими требованиями к построению, изложению и оформлению документов учебной деятельности».

Правила цитирования и библиографического описания.

Обязательным элементом всех разделов выпускной работы является справочный аппарат, содержащий ссылки на изученные источники и литературу. Формами справочного оформления текста являются ссылки на приводимые в тексте работы цитаты из привлеченных для исследования источников и литературы, а также отсылки к использованным источникам и литературе.

Цитата представляет собой точную, дословно воспроизведенную выдержку из какого-либо текста (нормативного акта, публикации и т.п.). Цитата употребляется в целях подтверждения мнения автора и его аргументов, либо в качестве примера иного мнения с целью его оппонирования автором в своем исследовании. Цитата не должна быть большой по объему. Дословное цитирование разделов правовых и нормативных актов, а также методических документов не допускается. При этом обучающийся должен помнить, что злоупотребление цитатами влияет на оценку работы и на показатели плагиата. Цитирование используемого текста, не оформленное в тексте с помощью кавычек, снижает показатель самостоятельности работы и ее квалификационной оценки.

Цитируемый материал заключается в кавычки и приводится в той же грамматической форме, что и первоисточник. В случае, когда цитируется только часть предложения (или фраза),

то перед началом использования цитаты, заключенной в кавычки ставят отточие, а цитату начинают со строчной буквы.

После каждого использования цитаты источник цитирования указывать в списке источников и литературы, предварительно обосновав необходимость его использования во введении.

Приложения. В приложения выносятся материалы, дополняющие текст ВКР. Приложениями могут быть материалы исследования, расширенные описания, в том числе инструменты проведения исследования, таблицы большого формата, детальные расчеты, графический материал и т.д. В тексте работы на все приложения в тексте ВКР должны быть даны ссылки.

Приложения оформляются в соответствии с утвержденными «Общими требованиями к построению, изложению и оформлению документов учебной деятельности».

Выполнение ВКР осуществляется под руководством руководителя обучающегося, который консультирует его по проблеме исследования, контролирует выполнение индивидуального плана в части работы над диссертацией и несет ответственность за ход исследования, качественное и своевременное выполнение ВКР.

4. Основные этапы подготовки выпускной квалификационной (бакалаврской) работы по направлению 44.03.05 Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки) профили «Биология и химия»

Этапы написания ВКР варьируются в зависимости от выбранной темы и индивидуальных особенностей обучающихся. При этом существует ряд обязательных этапов по написанию ВКР.

Начинать работу над интересующей проблемой необходимо с теории вопроса (основа для 1-ой главы), затем Вы проводите опытно-экспериментальную работу (основа для 2-ой главы), делаете выводы.

Начинаем с выбора темы исследования.

Тема отражает суть проблемы исследования.

Выбирая тему необходимо ответить себе на ряд вопросов:

- В русле какой отрасли (направления) педагогической науки работа будет выполняться?
- Какая проблема вас интересует? В чем она заключается?
- Какая социальная, профессиональная или возрастная группа будет исследоваться?
- Какие результаты (предположительно) будут получены в ходе исследования?

Выбрав тему далее участвуете в разработке плана работы над ВКР (совместно с научным руководителем), далее идет этап разработки структуры работы (совместно с научным руководителем), далее – изучение источников и литературы по теме исследования; сбор и анализ материала; сбор и представление полученных результатов научному руководителю; подготовка окончательного варианта ВКР; подготовка текста реферата, объемом 1–2 страницы (на русском и английском языке); представление ВКР на кафедру для прохождения предзащиты; оформление ВКР по установленным правилам; получение отзыва научного руководителя и представление ВКР на оппонирование; получение рецензии оппонента на ВКР; подготовка речи на защиту ВКР.

Научный руководитель составляет совместно с обучающимся график работы над ВКР, информирует заведующего выпускающей кафедрой о выполнении графика работ; консультирует обучающегося по методологии исследования, организации исследования и/или проекта; дает письменный отзыв работе обучающегося над ВКР и готовит справку о результатах проверки текста ВКР на неправомерные заимствования, присутствует на заседании кафедры при допуске к защите и на защите ВКР; несет ответственность за завершенность проведенного исследования, подтверждая это подписью на титульном листе, и своевременность

выставления текста ВКР, рецензии(ий), отзыва научного руководителя справки о результатах проверки на неправомерные заимствования в электронно-библиотечной Университета.

ВКР должна быть отпечатана и переплетена. Текст должен соответствовать научному стилю изложения и не содержать грамматических ошибок.

Текстовые документы выполняются печатным способом с использованием компьютера и принтера на одной стороне листа белой бумаги формата А4 (210x297 мм), шрифтом Times New Roman 14 размера, межстрочный интервал принимают одинарный или полуторный. Абзацный отступ должен быть одинаковым по всему тексту документа и равен пяти знакам (12,5 мм).

В исключительных случаях допускается рукописное изложение текста документа. При этом почерк должен быть четким и аккуратным, чернила одного цвета, высота букв и цифр не менее 2,5 мм, расстояние между строк не менее 8 мм и не более 10 мм.

Текст работы, а также реферата печатается на листах (без рамки) с соблюдением следующих размеров полей:

- левого – 30 мм;
- верхнего и нижнего – 20 мм;
- правого – 10 мм.

Демонстрационный материал в виде слайдов выполняется с соблюдением следующих требований:

- элементы слайда (рисунки, графики, формулы и др.) должны быть четкими, плотность заполнения слайда должна составлять не менее 70 %;
- в оформлении рекомендуется придерживаться строгого стиля;
- слайды должны быть пронумерованы и иметь заголовки.

Поэтапное выполнение ВКР отслеживается руководителем и фиксируется в его отзыве.

Законченная ВКР представляется руководителю не позднее, чем за месяц до ее защиты. Руководителем вносятся последние исправления и рекомендации, за 2 недели до защиты окончательный вариант работы с подписью руководителя сдается на кафедру.

Промежуточным итогом работы над ВКР является представление на предзащиту на заседании кафедры факультета, за которой закреплен обучающийся. На заседании кафедры решается вопрос о допуске обучающегося к защите. Заведующий кафедрой делает об этом соответствующую запись на работе.

Представление ВКР на предзащиту на кафедре должно осуществляться не позднее, чем за 1 месяц до установленной даты защиты ВКР. По итогам заседания кафедры по вопросам рассмотрения ВКР на предзащите составляется протокол заседания кафедры. В случае успешной предзащиты ВКР на заседании кафедры обучающийся допускается к защите и приступает к оформлению своей ВКР и представлению ее окончательного варианта на отзыв научному руководителю.

В отзыве руководитель должен отмечать:

- соответствие разрабатываемых вопросов теме исследования и полноту их освещения;
- степень самостоятельности и инициативы, проявленные студентом-дипломником;
- научную и практическую ценность сделанных выводов.

ВКР, имеющая положительный отзыв руководителя, в обязательном порядке представляется для рецензирования.

Рецензент ВКР назначается выпускающей кафедрой. Рецензентами могут быть высококвалифицированные специалисты Университета или других учреждений. Если выпускная квалификационная работа имеет междисциплинарный характер, она направляется нескольким рецензентам.

После получения рецензии студент направляется в ГЭК для защиты ВКР.

5. Порядок защиты выпускной квалификационной (бакалаврской) работе по направлению подготовки 44.03.05 «Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки) профили «Биология и химия»

Защита ВКР проводится в сроки, установленные графиком учебного процесса, на открытых заседаниях ГЭК с участием не менее 2/3 членов от полного списочного состава комиссии, утвержденного ректором Университета.

К защите ВКР допускается лицо, успешно завершившее в полном объеме освоение ОПОП по направлению подготовки высшего образования, реализуемому в Университете в соответствии с требованиями ФГОС ВО, и успешно прошедшее все другие виды итоговых аттестационных испытаний.

На защите своей научной работы перед государственной экзаменационной комиссией необходимо придерживаться определенного порядка в изложении материала.

В начале доклада Вам необходимо представиться и назвать тему работы. Структура доклада (рекомендуемая):

1. актуальность выбранной Вами проблемы (не более 3-5 предложений);
2. противоречие;
3. проблема и цель;
4. объект;
5. предмет;
6. гипотеза (необходимо отметить, что гипотеза может подтвердиться, частично подтвердиться или не подтвердиться).
7. задачи (*например, «решая первую задачу, мы определили теоретические основы исследования проблемы... и пришли к выводу...»; «решая вторую задачу, мы дали сущностную характеристику психолого-педагогического феномена...»; «решая третью задачу, мы провели констатирующий эксперимент, который показал, что... В ходе эксперимента были отмечены следующие особенности... Используя методики... /комплексы занятий и т.д., то есть, Вы говорите о формирующем эксперименте/ были получены следующие результаты...»*). Другими словами, в своей речи, показывая как последовательно решались задачи, Вы излагаете основное содержание, результаты и выводы работы.

После доклада (10 – 15 минут, определяемые регламентом работы ГЭК) докладчику могут быть заданы вопросы всеми присутствующими на заседании.

Руководитель и рецензент выступают с отзывами, в которых оценивается ВКР и уровень соответствия компетенций выпускника требованиям ФГОС ВО.

Выпускнику предоставляется возможность ответить на высказанные замечания и вопросы.

По результатам выступления претендента ГЭК выставляет итоговую оценку ВКР. ГЭК оценивает грамотность построения речи, степень владения профессиональной терминологией, умение квалифицированно отвечать на вопросы, полноту представления иллюстративных материалов выступления и уровень представления материалов в пояснительной записке, уровень знания претендента.

При формировании заключения об уровне представленной работы и подготовки выпускника ГЭК ориентируется на мнения членов ГЭК, учитывая при этом мнения руководителя и рецензента.

Критерии выставления оценок (соответствия уровня подготовки выпускника требованиям ФГОС ВО) на основе выполнения и защиты им квалификационной работы.

Шкала рейтинговой оценки учебных достижений студентов при выполнении и защите выпускных квалификационных работ

№	Ожидаемые результаты	Баллы
1	Определение задачи исследования	до 10 баллов
2	Создание библиографической базы исследования	до 10 баллов
3	Разработка и проведение исследовательского эксперимента	до 30 баллов
4	Использование современных информационных технологий обработки научной информации	до 10 баллов
5	Степень освоения методов научного исследования	до 10 баллов
6	Презентация результатов исследования	до 5 баллов
7	Умение вести научную дискуссию	до 5 баллов
8	Уровень выполнения ВКР	до 20 баллов
Итого		100 баллов

6. Список литературы

1. Голодаева В. С. (Сост.) Рекомендации по подготовке и оформлению курсовых и дипломных работ. – М. : Издательский Дом «Дашков и К», 2000.
2. Гюржова Л. В., Виноградова Н. А. Пишем реферат, доклад, выпускную квалификационную работу: Учеб. Пособие для студ. сред. пед. учеб. наведе-ний. – М. : Издательский центр «Академия», 2000.
3. Загвязинский В. И. Панорамный подход к проектированию педагогического исследования // Соискатель – педагог. – 2008. – №2.
4. Краевский В. В., Бережнова Е. В. Методология педагогики: новый этап: учеб. пособие для студ. высш. уч. завед. – М. : Издательский центр «Академия», 2006. – 400 с.
5. Кузнецов Я. Щ. (Сост. Подготовка и оформление курсовых, дипломных, реферативных и диссертационных работ: Методическое пособие. – Мн. : Харвест, 1999.
6. Леванова Е. А., Плешаков В. А., Пушкарева Т. В., Серякова С. Б. Методическое пособие по выполнению и оформлению научного исследования в области педагогики и психологии: Методическое пособие. – М., МОСПИ-МПУ, 2005.
7. Мардахаев Л. В. Методология диссертационного исследования и его оценка // Соискатель – педагог. – 2008. – №2.
8. Новиков А. М. Методология образования. – М., 2002.
9. Новиков А. М. Первые шаги на пути к диссертации // Соискатель – педагог. – 2008. – №3.
10. Новиков Д. А., Суханов А. Л. Модели и механизмы управления научными проектами в вузах. – М., 2005.
14. Сысоева М. Е. Организация научно-исследовательской работы студентов. – М. : ДАЕ, 2000.

Приложение А

Форма задания на выпускную квалификационную работу

Министерство науки и высшего образования российской федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Северо-Осетинский государственный университет имени Коста Левановича Хетагурова»

факультет

кафедра

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой

подпись инициалы, фамилия
« ____ » _____ 20 ____ г.

ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ в форме бакалаврской работы

Окончание приложения А

Студент _____
фамилия, имя, отчество
Группа _____ Направление (специальность) _____
номер код _____

наименование
Тема выпускной квалификационной работы _____

Утверждена приказом по университету № _____ от _____
Руководитель ВКР _____
инициалы, фамилия, должность, ученое звание и место работы
Исходные данные для ВКР _____

Перечень разделов ВКР _____

Перечень графического материала _____

Руководитель ВКР	_____	_____
	подпись	инициалы и фамилия

Задание принял к исполнению	_____	_____
	подпись	инициалы и фамилия студента

« ____ » _____ 20__ г.

Приложение Б

Форма титульного листа

Министерство науки и высшего образования российской федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Северо-Осетинский государственный университет имени Коста Левановича Хетагурова»

факультет

кафедра

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой

подпись инициалы, фамилия
« ____ » _____ 20 ____ г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ (БАКАЛАВРСКАЯ) РАБОТА

код и наименование направления подготовки

тема

Руководитель _____
подпись, дата

должность, ученая степень

инициалы, фамилия

Выпускник _____
подпись, дата

инициалы, фамилия

Владикавказ 20__

Приложение В

Примеры библиографических записей документов в списке использованных источников

Нормативные законодательные акты

1. Конституция Российской Федерации: офиц. текст. – Москва: Маркетинг, 2001. – 39 с.
2. Гражданский кодекс Российской Федерации: в 4 ч.: по состоянию на 1 февр. 2010 г. – Москва: Кнорус, 2010. – 540 с.
3. О координации международных и внешнеэкономических связей субъектов Российской Федерации : федер. закон Российской Федерации от 4 янв. 1999 г. № 4-ФЗ // Российская газета. – 1999. – 16 янв.
4. Трудовой кодекс Российской Федерации: федер. закон от 30.12.2001. № 197-ФЗ. – Москва: ОТиСС, 2002. – 142 с.

Стандарты и другие нормативные документы

1. ГОСТ Р 54861-2011. Окна и наружные двери. Методы определения сопротивления теплопередаче. – Введ. 01.07.2012. – Москва: Стандартинформ, 2012. – 20 с.
2. ГОСТ 2.316-2008. Единая система конструкторской документации. Правила нанесения надписей, технических требований и таблиц на графических документах. Общие положения. – Взамен ГОСТ 2.316-68; введ. 01.07.2009. – Москва: Стандартинформ, 2009. – 12 с.
3. СТО 4.2-22-2009. Система менеджмента качества. Организация учета и хранения документов. – Введ. 22.12.2009. – Красноярск: ИПК СФУ, 2009. – 41 с.
4. Стандартизация в Российской Федерации: [сборник]. – Москва : Стандартинформ, 2007. – 211 с. – Содерж. 12 док.
5. СП 118.13330.2012. Общественные здания и сооружения. Актуализированная редакция СНиП 31-06-2009. – Введ. 20.05.2011. – Москва : ОАО ЦПП, 2011. – 44 с.
6. СП 23-101-2004. Проектирование тепловой защиты зданий. – Взамен СП 23-101-2000; введ. 01.06.2004. – Москва: ФГУП ЦПП, 2004. – 140 с.

Патентные документы

1. А.с. 1007970 СССР, МКИ В 25 J 15/00. Устройство для захвата неориентированных деталей типа валов В. С. Ваулин, В. Г. Кемайкин (СССР). – № 3360585/25-08; заявл. 23.11.81; опубл. 30.03.83, Бюл. № 12. – 2 с.
2. Пат. 2187888 Российская Федерация, МПК7 Н 04 В 1/38, Н 04 J 13/00. Приемопередающее устройство / В. И. Чугаева; заявитель и патентообладатель Воронеж, науч.-исслед. ин-т связи. – № 2000131736 09 ; заявл. 18.12.00 ; опубл. 20.08.02, Бюл. № 23 (II ч.). – 3 с.

Книги одного автора

1. Маергойз, Л. С. Элементы линейной алгебры и аналитической геометрии: учебник / Л. С. Маергойз. – Москва: АСВ, 2004. – 232 с.
2. Калыгин, В. Г. Промышленная экология : учебное пособие В. Г. Калыгин. – Москва: Академия, 2004. – 431 с.
3. Макаров, Е. Ф. Справочник по электрическим сетям : в 6 т. Т. 2 / Е. Ф. Макаров; под ред. И. Т. Горюнова, А. А. Любимова. – Москва : Папирус Про, 2003. – 622 с.

Книги двух авторов

1. Соколов, А. Н. Гражданское общество: проблемы формирования и развития (философский и юридический аспекты) / А. Н. Соколов, К. С. Сердобинцев; под общ. ред. В. М. Бочарова. – Калининград: Калининградский ЮИ МВД России, 2009. – 218 с.

2. Агафонова, Н. Н. Гражданское право: учеб. пособие для вузов / Н. Н. Агафонова, Т. В. Богачева; под. общ. ред. А. Г. Калпина. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – Москва: Юрист, 2002. – 542 с.

3. Гудников, В. А. Экологическая экспертиза: сборник законодательных и нормативных документов. Т. 1: Градостроительная документация / В. А. Гудников, В. Н. Седых. – Москва: Энергосервис, 2005. – 560 с.

Книги трех и более авторов

1. Киричек, А. В. Технология и оборудование статико-импульсной обработки поверхностным пластическим деформированием / А. В. Киричек, Д. Л. Соловьев, А. Г. Лазуткин. – Москва: Машиностроение, 2004. – 287 с.

2. Дикаревский, В. С. Обработка осадков сточных вод: учеб. пособие / В. С. Дикаревский, В. Г. Иванов, Н. А. Черников, И. Ю. Капралов. – Санкт-Петербург: Петербургский гос. ун-т путей сообщения, 2001. – 36 с.

Книги под заглавием

1. Актуальные проблемы социального менеджмента: научный сборник Саратов. техн. ун-та; ред. А. С. Борщов. – Саратов: Аквариус, 2002. – 210 с.

2. Управление бизнесом: сб. статей. – Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского ун-та, 2009. – 243 с.

3. На пути к гражданскому обществу: материалы междунар. науч.-практ. конф., 6-7 дек. 2002 г. / под ред. О. П. Дроздова. – Санкт-Петербург, 2003. – 98 с.

Диссертации

1. Покровский, А. В. Устранимые особенности решений эллиптических уравнений: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.01.01 / Покровский Андрей Владимирович. – Москва, 2008. – 178 с.

2. Вишняков, И. В. Модели и методы оценки коммерческих банков в условиях неопределенности: дис. ... канд. экон. наук: 08.00.13 Вишняков Илья Владимирович. – Москва, 2002. – 234 с.

Авторефераты диссертаций

1. Меркулова, М. Е. Архитектура Красноярска XIX - начала XX века. Стилиевые характеристики: автореф. дис. ... канд. искусствоведения: 18.00.01 Меркулова Мария Евгеньевна. – Москва, 2005. – 24 с.

2. Лукина, В. А. Творческая история «Записок охотника» И. С. Тургенева: автореф. дис. ... канд. филол. наук: 10.01.01 / Лукина Валентина Александровна. – Санкт-Петербург, 2006. – 26 с.

Депонированные научные работы

1. Бураков, Д. А. Обзор математических моделей склонового и речного стоков / Д. А. Бураков, Е. Д. Каропова, В. В. Шайдуров. – Красноярск, 2006. – 48 с. – Деп. в ВИНТИ 24.03.06, № 311-B2006.

2. Разумовский, В. А. Управление маркетинговыми исследованиями в регионе / В. А. Разумовский, Д. А. Андреев. – Москва, 2002. – 210 с. – Деп. в ИНИ-ОН Рос. акад. наук 15.02.02, № 139876.

Отчеты о научно-исследовательской работе

1. Методология и методы изучения военно-профессиональной направленности подростков: отчет о НИР / Загорюев А. Л. – Екатеринбург: Уральский институт практической психологии, 2008. – 102 с.

2. Формирование генетической структуры стада: отчет о НИР (промежуточ.) / Всерос. науч.-исслед. ин-т животноводства ; рук. Попов В. А.; исполн.: Алешин Г. П., Ковалева И. В., Латышев Н. К., Рыбакова Е. И., Стриженко А. А. – Москва, 2001. – 75 с.

33

Электронные ресурсы

1. Гражданский кодекс Российской Федерации [Электронный ресурс]: федер. закон от 26.01.1996 № 14-ФЗ: ред. от ЗОЛ 1.2011 : в 4 ч. Ч. 2 // Справочная правовая система «КонсультантПлюс». – Режим доступа: <http://www.consultant.ru>.

2. О судах общей юрисдикции в Российской Федерации [Электронный ресурс]: федер. конституционный закон от 07.02.2011 № 1-ФКЗ: (в ред. Федеральных конституционных законов от 01.06.2011 № 3-ФКЗ, от 08.06.2012 № 1-ФКЗ, от 10.07.2012 № 2-ФКЗ, от 01.12.2012 № 3-ФКЗ) // Справочная правовая система «КонсультантПлюс». – Режим доступа: <http://www.consultant.ru>.

3. О естественных монополиях [Электронный ресурс]: федер. закон от 17.08.1995 № 147-ФЗ: ред. от 25.06.2012 // Справочная правовая система «КонсультантПлюс». – Режим доступа: <http://www.consultant.ru>.

4. Насырова, Г. А. Модели государственного регулирования страховой деятельности [Электронный ресурс] / Г. А. Насырова // Вестник Финансовой академии. – 2003. – № 4. – Режим доступа: [http://vestnik.fa.ru/4\(28\)2003_4.html](http://vestnik.fa.ru/4(28)2003_4.html).

Статья из журнала

1. Кузьмин, А. М. Теория решения изобретательских задач / А. М. Кузьмин // Методы менеджмента качества. – 2005. – № 1. – С. 31-34.

2. Геращенко, С. М. Экология города / С. М. Геращенко // Вестник : теоретический и науч.-практический журнал / Международная академия наук экологии и безопасности жизнедеятельности. – Санкт-Петербург ; Красноярск, 2005. – Т. 10, №4. – С. 55-59.

Статья из журнала, опубликованная в двух номерах

1. Медведев, В. И. Экологическое сознание / В. И. Медведев, А. А. Алдашева // Экология человека. – 2001. – № 3. – С. 17-20 ; № 4. – С. 20-22.

34

Статья из сериального издания

1. Рудаков, Л. И. Преподавание гуманитарных дисциплин / Л. И. Рудаков // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Философия. – 2004. – № 7. – С. 12-17.

Статья из книги

1. Новиков, А. Б. Экологическое сознание / А. Б. Новиков // Эволюция культуры : сб. науч. тр. – Воронеж, 2001. – С. 37-46.

Глава из книги

1. Енджиевский, Л. В. Одноэтажные производственные здания с решетчатыми ригелями / Л. В. Енджиевский // Металлические конструкции : учебник для строительных вузов : в 3 т. / В. В. Аржаков [и др.]. – Москва, 2002. – Т. 2 : Конструкции зданий. – С. 66-195.

Приложение Г

Пример оформления реферата ВКР

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная (бакалаврская) работа по теме «Модель формирования экологической культуры обучающихся в свете ФГОС» содержит 50 страниц текстового документа, 2 приложения, 34 использованных источника, 2 листа графического материала.

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ КУЛЬТУРА, ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ СТАНДАРТ, ЖИЗНЕННЫЕ СМЫСЛЫ.

Цель – выявление педагогических условий и разработка модели формирования экологической культуры подростка.

Задачи исследования:

1. Уточнить сущность, структуру и содержание понятия «экологическая культура подростка».

2. Выявить педагогические условия создания образовательной среды в образовательной организации, способствующие формированию экологической культуры обучающихся.

3. Разработать модель формирования экологической культуры у подростков в условиях образовательной среды школы.

4. В процессе опытно-экспериментальной работы провести апробацию содержания экологического кружка, способствующего формированию экологической культуры обучающихся.

В результате были выявлены педагогические условия и разработана модель формирования экологической культуры подростка в рамках экологического кружка.

В итоге были разработаны рекомендации и предложения по использованию данной модели по формированию экокультуры подростков