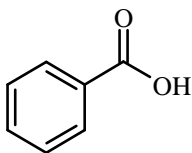
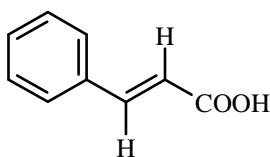
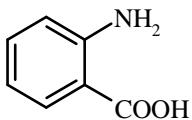
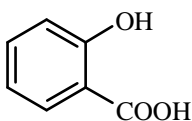
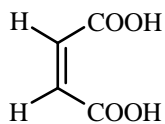


ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС (В.И. Теренин)

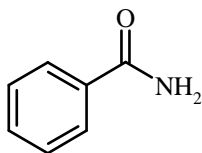
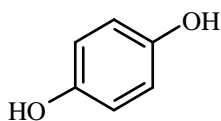
Ответы на вопросы

1 а, б)

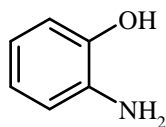
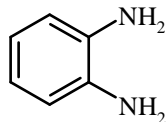
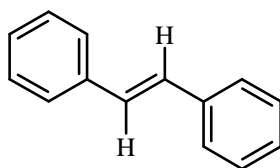
бензойная кислота

*транс*-3-фенилпропеновая кислота, **коричная кислота**2-аминобензойная кислота, **антраниловая кислота**2-гидроксибензойная кислота, **салициловая кислота***цис*-бутендиовая кислота, **малеиновая кислота**

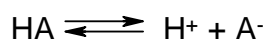
бензамид

1,4-дигидроксибензол, **гидрохинон**

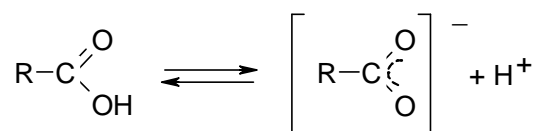
2-аминофенол

1,2-диаминобензол (*o*-фенилендиамин)*транс*-дифенилэтилен, *транс*-стильбен

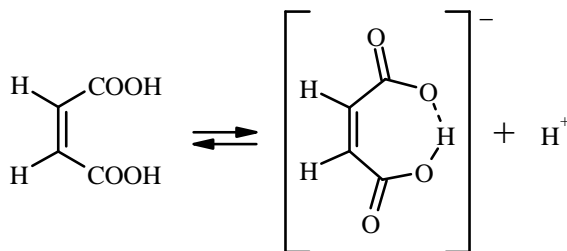
1в) Сила кислоты НА зависит в первую очередь от факторов, стабилизирующих анион A^- по сравнению с исходной кислотой НА.



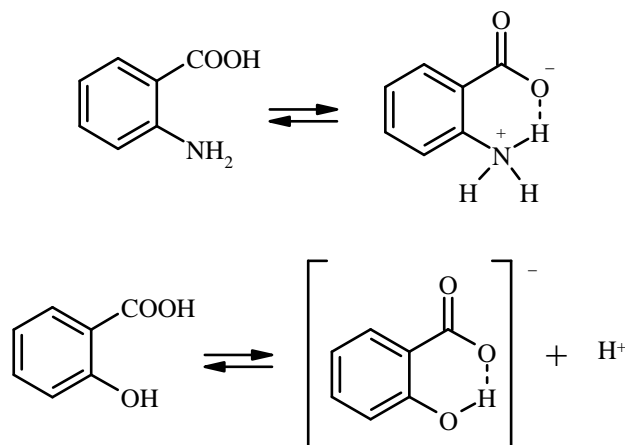
Кислотность карбоновых кислот обусловлена высокой стабильностью карбоксилат-аниона, образующегося при диссоциации кислоты.



Электроноакцепторные заместители в радикале стабилизируют карбоксилат-анион и повышают кислотность карбоновой кислоты. В двухосновной малеиновой кислоте присутствие второй карбоксильной группы, обладающей электроноакцепторным индуктивным эффектом, повышает силу кислоты ($pK_a = 1,94$). Кроме того, образующийся при диссоциации малеиновой кислоты карбоксилат-анион стабилизирован внутримолекулярной водородной связью.



Большая кислотность антраниловой ($pK_a = 2,1$) и салициловой ($pK_a = 3,01$) кислот также объясняется стабилизацией карбоксилат-аниона внутримолекулярной водородной связью.



Бензойная ($pK_a = 4,2$) и коричная ($pK_a = 4,44$) кислоты наиболее слабые кислоты в данном ряду.

Решение:

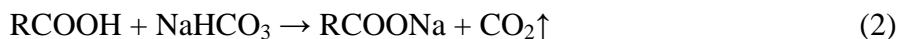
В состав предложенных для определения органических соединений входят различные функциональные группы, которые можно обнаружить с помощью различных реакций. Это карбоксильная, амидная, аминогруппа, фенольный гидроксил и двойная углерод-углеродная связь. Поэтому начать анализ следует с определения групп веществ, содержащих какую-либо функциональную группу, например, карбоксильную или аминогруппу. Рассмотрим следующий вариант:

1. Определим вещества, содержащие аминогруппу.

а) Внести в пробирку шпателем небольшое количество вещества из пробирки и добавить ~ 1 мл раствора соляной кислоты. Если вещество не содержит аминогруппу, то мы не наблюдаем его растворение в кислоте. Вещества, содержащие аминогруппу, растворяются в водном растворе соляной кислоты за счет образования четверичной аммониевой соли.



Проделав этот опыт со всеми десятью веществами, мы определим три, которые содержат основную аминогруппу: антраниловую кислоту, 2-аминофенол и 1,2-диаминобензол. Для того, чтобы обнаружить антраниловую кислоту, нужно провести качественную реакцию на карбоксильную группу с гидрокарбонатом натрия. Карбоновые кислоты, будучи более сильными кислотами, чем угольная, вытесняют углекислый газ из гидрокарбоната натрия.



б) В пробирку внести шпателем анализируемое вещество и добавить ~ 1 мл раствора гидрокарбоната натрия. В одной пробирке наблюдается выделение углекислого газа и растворение вещества. Это **антраниловая кислота**. В двух других пробирках не наблюдается изменений. Это 2-аминофенол и 1,2-диаминобензол. Для того чтобы их различить, подействуем на каждое вещество раствором щелочи. Известно, что фенолы растворяются в щелочах, но не реагируют с водным раствором гидрокарбоната натрия, так как они являются более слабыми кислотами, чем угольная кислота.

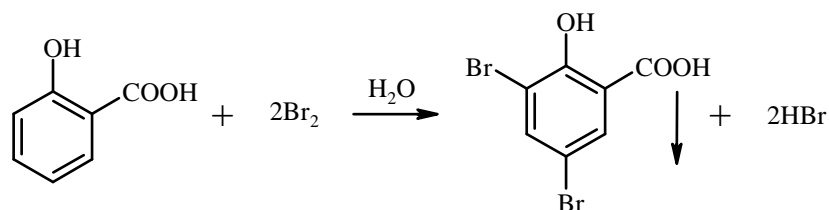


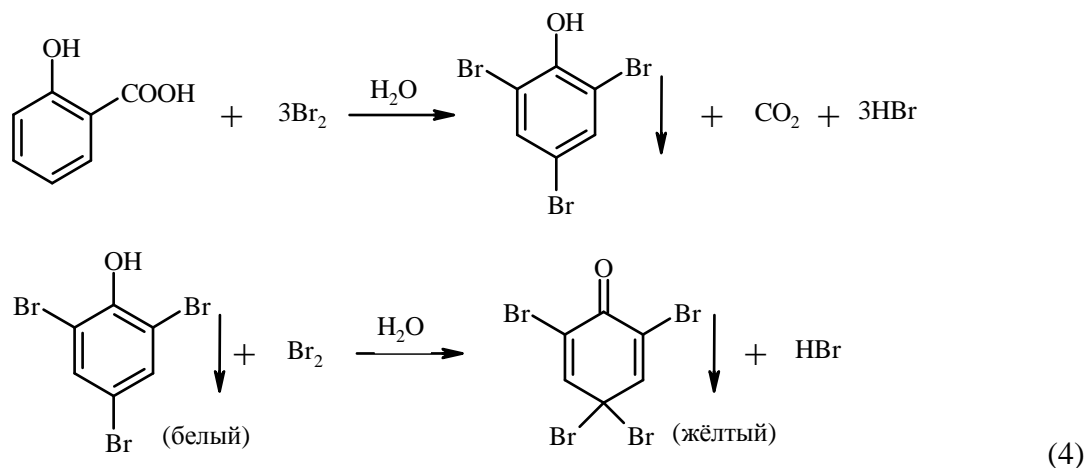
в) В пробирку внести шпателем небольшое количество вещества и добавить ~ 1 мл раствора щелочи. В одной пробирке наблюдается растворение вещества. Это **2-аминофенол**. Нерастворившееся вещество – **1,2-диаминобензол**.

2. У нас осталось семь пробирок с неопределенными веществами.

а) Для определения веществ, содержащих карбоксильную группу, проделаем с каждым веществом эксперимент, описанный в пункте 1б. В четырех пробирках наблюдается выделение углекислого газа и растворение вещества. Это бензойная, коричная, салициловая и малеиновая кислоты.

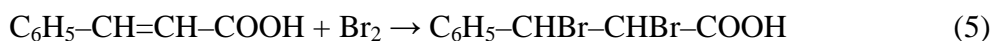
б) Для того, чтобы различить четыре карбоновые кислоты, можно провести реакцию с бромной водой. **В пробирку насыпать шпателем небольшое количество определяемого вещества, прилить ~ 1 мл воды (можно подогреть пробирку на водяной бане для лучшего растворения кислоты) и добавить 1–2 капли бромной воды.** Проделаем этот эксперимент с четырьмя кислотами. В одной пробирке наблюдается обесцвечивание брома и выпадение белого осадка. Это **салициловая кислота**. При взаимодействии салициловой кислоты с бромной водой вначале выпадает белый осадок, который в избытке брома становится желтым. Первоначально образуется 3,5-дибромсалициловая кислота. При действии избытка брома идет декарбоксилирование с последующим образованием 2,4,6-трибромфенола, а затем 2,4,4,6-тетрабромциклогекса-2,5-диенона.





(4)

В двух пробирках наблюдается только обесцвечивание, осадок не выпадает. Это коричневая и малеиновая кислоты, которые присоединяют бром по двойной связи. Известно, что электроноакцепторные заместители при С=С связи замедляют реакции электрофильного присоединения. Нагревание значительно ускоряет реакцию.



В четвертой пробирке не происходит обесцвечивание бромной воды. Это **бензойная кислота**.

в) Помимо реакции с бромом качественной реакцией на двойную углерод-углеродную связь является реакция с нейтральным раствором перманганата калия (проба Байера). Применение обеих реакций позволяет установить наличие кратной связи в соединении. Известно, что алкены реагируют с водным раствором перманганата калия на холоду с образованием 1,2-диолов. При этом наблюдается обесцвечивание раствора и выпадение бурого осадка диоксида марганца. Если эту реакцию проводить при нагревании, то происходит полный разрыв двойной связи. Используя реакцию с перманганатом калия можно не только отделить бензойную кислоту от коричневой и малеиновой, но и различить эти кислоты. **Внести в пробирку шпателем небольшое количество определяемого вещества, прилить ~ 1 мл воды, подогреть пробирку на водяной бане, добавить несколько капель раствора перманганата калия и нагреть на водяной бане.** В одной пробирке выпадает бурый осадок диоксида марганца и ощущается запах горького миндаля. В этой пробирке была **коричневая кислота**. При окислении коричневой кислоты разрывается двойная связь и образуется бензальдегид, имеющий запах горького миндаля, который затем окисляется до бензойной кислоты. Образующаяся в реакции глиоксиловая кислота легко окисляется до щавелевой кислоты, которая в избытке перманганата калия может окисляться с разрывом С-С связи.



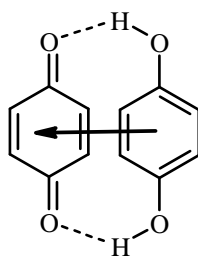
В другой пробирке наблюдается обесцвечивание перманганата калия. В этой пробирке находится **малеиновая кислота**.



В третьей пробирке добавление перманганата калия не приводит к изменению его цвета. Это еще раз подтверждает, что в этой пробирке находится бензойная кислота.

3. У нас осталось три пробирки, в которых находятся бензамид, гидрохинон и стильбен.

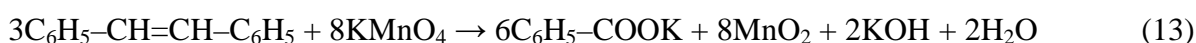
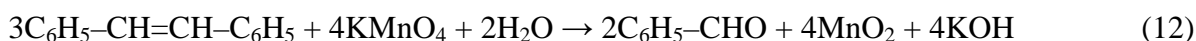
а) Для того чтобы отличить гидрохинон от бензамида и стильбена проведем реакцию этих веществ с раствором щелочи, как это описано в пункте 1в. В одной пробирке мы наблюдаем растворение твердого вещества при добавлении щелочи. Это **гидрохинон**. Подтвердить это можно реакцией гидрохинона с бромной водой (пункт 2б). При добавлении брома раствор гидрохинона сначала краснеет, при дальнейшем добавлении брома из раствора выпадает темно-зеленый кристаллический осадок хингидрона. Образующийся при окислении бензохинона с избытком исходного гидрохинона дает малорастворимый в воде хингидрон.



б) В двух оставшихся пробирках находятся бензамид и стильбен. Обнаружить амидную группу можно, если провести щелочной гидролиз амида. При нагревании амидов с водным раствором щелочи образуется соль карбоновой кислоты и выделяется аммиак, который можно идентифицировать по его резкому запаху. **В пробирку внести шпателем небольшое количество вещества и добавить ~ 1 мл раствора щелочи и нагреть ее на водяной бане.** При проведении этого опыта в одной пробирке в процессе реакции осадок растворяется и ощущается резкий запах аммиака. Это **бензамид**.



в) Во второй пробирке изменений не наблюдается. Это **транс-стильбен**. Его строение можно подтвердить качественными реакциями на С=C связь с бромной водой (пункт 2б) и водным раствором перманганата калия (пункт 2в). Поскольку стильбен не растворим в воде, эти реакции идут очень медленно. Для ускорения реакций следует нагреть пробирки на водяной бане. В первой реакции наблюдается обесцвечивание раствора за счет присоединения брома по двойной связи. Во второй реакции наблюдается выпадение бурого осадка диоксида марганца и ощущается запах горького миндаля в результате образования бензальдегида.



	HCl	NaHCO ₃	NaOH	Br ₂ + H ₂ O	KMnO ₄
Бензойная кислота	–	растворение CO ₂ ↑ реакция 2		–	–
Коричная кислота	–	растворение CO ₂ ↑ реакция 2		обесцвечивание реакция 5	бурый осадок, при нагревании запах горького миндаля реакции 7,8
Антралиловая кислота	растворение реакция 1	растворение CO ₂ ↑ реакция 2			
Салициловая кислота	–	растворение CO ₂ ↑ реакция 2		белый осадок реакция 4	
Малеиновая кислота	–	растворение CO ₂ ↑ реакция 2		обесцвечивание реакция 6	обесцвечивание, реакция 9
Бензамид	–	–	Растворение, при нагревании запах аммиака реакция 10		
Гидрохинон	–	–	растворение реакция 3		
2-Аминофенол	растворение реакция 1	–	растворение реакция 3		
1,2-диаминобензол	растворение реакция 1	–	–		
<i>транс</i> -Стильбен	–	–	–	обесцвечивание реакция 11	бурый осадок, при нагревании запах горького миндаля реакции 12,13

Система оценивания

За структурные формулы 10×0,1 = 1 балл.

За тривиальные названия 6×0,5 = 3 балла.

За определение силы кислот 2 балла.

За план определения 4 балла.

За определение каждого вещества с уравнениями реакций, подтверждающими определение, по 4 балла (без уравнений реакций половина баллов), всего 40 баллов.

Итого: 50 баллов

За нарушение правил работы в лаборатории может сниматься от одного до трех баллов.

За каждое выданное дополнительно вещество снимается один балл.