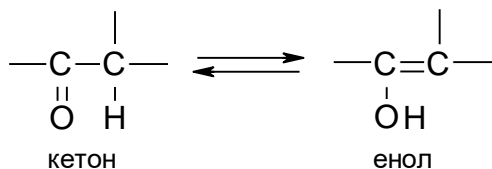


11 КЛАСС

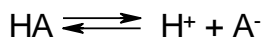
Ответы на теоретические вопросы

1. Таутомерия – явление, когда вещество может существовать в виде нескольких изомерных форм, которые легко переходят друг в друга и находятся в подвижном равновесии. Переходящие друг в друга формы называются таутомерами. В том случае, когда таутомерами являются соединения с карбонильной группой и енолы, таутомерия называется кето-енольной.

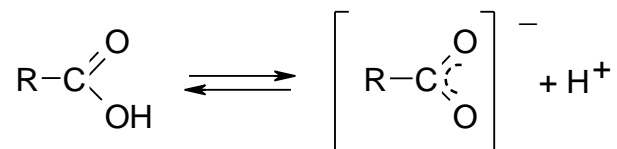


2. Раствор брома в органическом растворителе, таком как тетрахлорметан или хлороформ, – это хороший бромлирующий агент в реакциях присоединения и замещения, протекающих по ионному или радикальному механизму. Раствор брома в воде – это не только бромлирующий реагент, но и достаточно сильный окислитель.

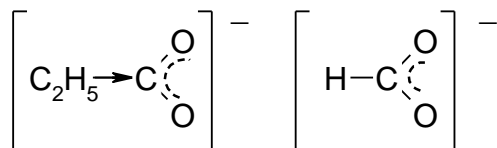
3. Кислотность органической кислоты НА зависит в первую очередь от факторов, стабилизирующих A^- по сравнению с НА.



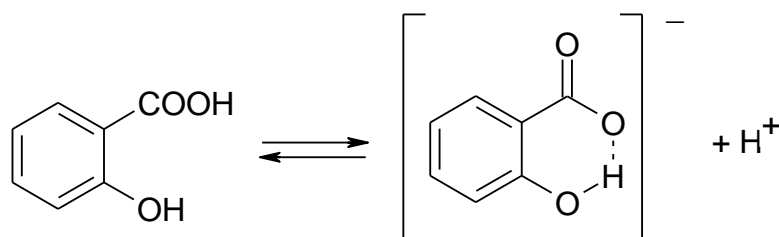
Кислотность карбоновых кислот обусловлена высокой стабильностью карбоксилат-аниона, образующегося при диссоциации кислоты.



Электроноакцепторные заместители в радикале стабилизируют карбоксилат-анион и повышают кислотность карбоновой кислоты, а электронодонорные заместители дестабилизируют карбоксилат-анион и понижают кислотность. Поэтому пропионовая кислота ($pK_a = 4,88$) за счет положительного индуктивного эффекта этильной группы слабее муравьиной кислоты ($pK_a = 3,77$). Напомним, что $pK_a = -\lg K_a$, то есть чем сильнее кислота, тем меньше ее pK_a .



Салициловая кислота ($pK_a = 3,01$) сильнее муравьиной, так как в этом случае образующийся при диссоциации карбоксилат-анион стабилизирован внутримолекулярной водородной связью.

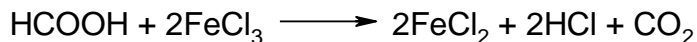
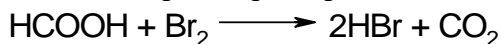


Решение

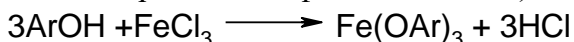
1. Синий лакмус позволяет определить три карбоновые кислоты.

а) Пропионовая кислота не реагирует ни с хлоридом железа, ни с бромной водой

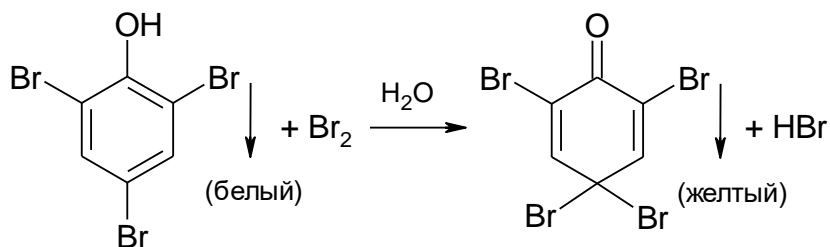
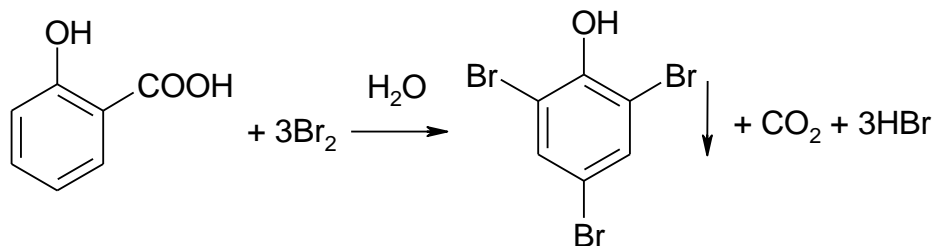
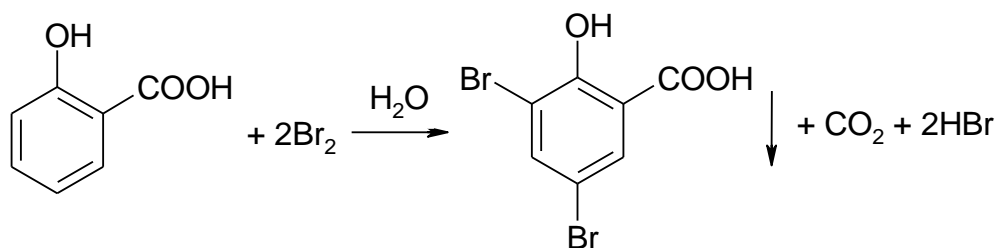
б) Муравьиная кислота обесцвечивает раствор хлорида железа и бромную воду.



в) Салициловая кислота с хлоридом железа образует комплексный раствор ярко-фиолетового цвета (качественная реакция на фенолы и енолы).

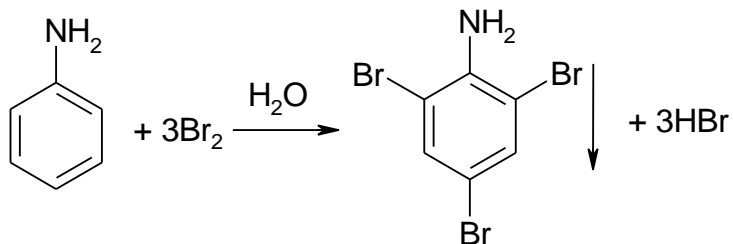


В реакции с бромной водой наблюдается выпадение белого осадка, который в избытке брома становится желтым. Первоначально образуется 3,5-дибромсалициловая кислота. При действии избытка брома идет декарбоксилирование с последующим образованием 2,4,6-трибромфенола, а затем 2,4,4,6-тетрабромциклогекса-2,5-диенона.

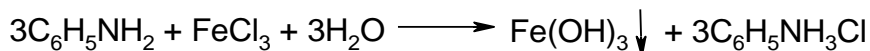


2. Оставшиеся пять веществ дают разные реакции с бромной водой и хлоридом железа.

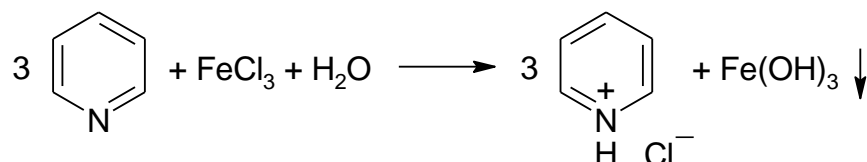
а) Анилин с бромной водой дает белый осадок 2,4,6-триброманилина.



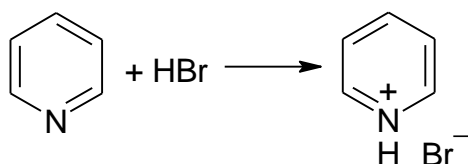
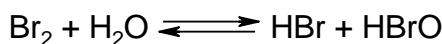
При взаимодействии анилина с хлоридом железа выпадает бурый осадок гидроксида железа (III).



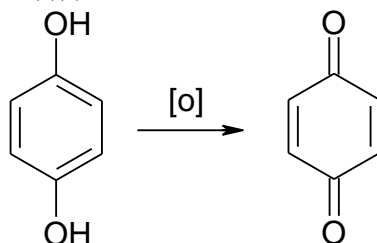
б) Пиридин в реакции с хлоридом железа дает бурый осадок гидроксида железа (III).



При добавлении пиридина к бромной воде происходит обесцвечивание раствора за счет образования пиридиновых солей.

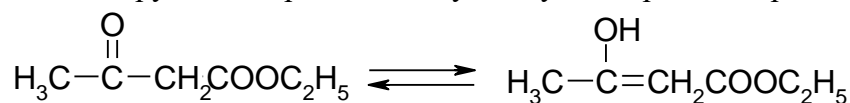


в) Резорцин с хлоридом железа дает фиолетовый комплекс, характерный для фенолов. При добавлении хлорида железа к гидрохинону появляется фиолетовое окрашивание, которое быстро исчезает, а раствор приобретает желтоватый цвет, так как гидрохинон легко окисляется в бензохинон под действием Fe^{3+} .

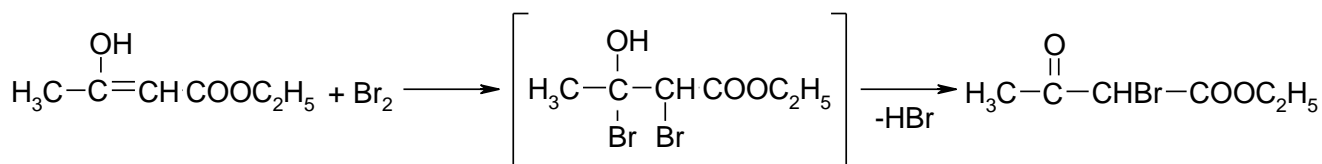


г) Бромная вода является не только бромлирующим агентом, но и окислителем, поэтому двухатомные фенолы – гидрохинон и резорцин могут образовывать разнообразные продукты бромирования и окисления. Гидрохинон окисляется бромной водой до бензохинона, что придает раствору желтоватую окраску. Продукт реакции резорцина с бромной водой также остается в растворе, который становится бледно-лимонным.

д) Ацетоуксусный эфир представляет собой смесь двух таутомерных форм – кетонной и енольной, переходящих одна в другую путем перемещения (миграции) протона от атома углерода метиленовой группы к карбонильному атому кислорода и обратно.



При добавлении бромной воды к ацетоуксусному эфиру раствор обесцвечивается, так как бром присоединяется по двойной связи енольной формы.



При добавлении нескольких капель хлорида железа к раствору ацетоуксусного эфира появляется фиолетово-красное окрашивание, свидетельствующее о наличии гидроксильной группы при углероде с двойной связью (качественная реакция на енолы). Если к полученному раствору добавить несколько капель бромной воды, окрашивание исчезает, так как бром присоединяется по двойной связи енола и енольная форма, дававшая окрашивание, исчезает. Через некоторое время фиолетово-красное окрашивание

появляется вновь, так как новые молекулы эфира из кетонной формы переходят в енольную.

Реагенты	Лакмус синий	FeCl_3	$\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Пропионовая кислота	краснеет	Окраска хлорида железа не меняется	Окраска бромной воды не меняется
Муравьиная кислота	краснеет	Обесцвечивание	Обесцвечивание
Салициловая кислота	краснеет	Фиолетовый комплекс	Сначала раствор обесцвечивается, затем выпадает белый осадок, при последующем добавлении брома осадок желтеет
Гидрохинон	Без изменений	Появляется фиолетовое окрашивание, которое практически тут же исчезает, раствор становится бледно-желтым	Раствор становится бледно-желтым
Резорцин	Без изменений	Фиолетовый комплекс	Бледно-лимонный раствор
Анилин	Без изменений	Бурый осадок	Белый осадок
Пиридин	Без изменений	Бурый осадок	Обесцвечивание
Ацетоуксусный эфир	Без изменений	Фиолетово-красный комплекс	Обесцвечивание