

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Методические указания
к выполнению лабораторных работ
для студентов специальностей
1-47 01 01 «Технология полиграфических производств»,
1-54 01 03 «Физико-химические методы и приборы кон-
троля качества продукции»
заочной формы обучения**

Минск БГТУ 2008

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Методические указания
к выполнению лабораторных работ
для студентов специальностей
1-47 01 01 «Технология полиграфических производств»,
1-54 01 03 «Физико-химические методы и приборы
контроля качества продукции»
заочной формы обучения**

Минск 2008

УДК 547 (075.8)

ББК 24.2я7

О-64

Рассмотрено и рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом университета

Составители:

Т.С. Селиверстова, О.Я. Толкач

Рецензент:

Зав. кафедрой редакционно-издательских технологий БГТУ
д.х.н. профессор *М.А. Зильберглейт*

По тематическому плану изданий учебно-методической литературы на 2008 год. Поз.

Для студентов специальностей 1-47 01 01 «Технология полиграфических производств» и 1-54 01 03 «Физико-химические методы и приборы контроля качества продукции» заочной формы обучения

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2008

ВВЕДЕНИЕ

Изучение органической химии всегда включает соответствующий лабораторный практикум. Лабораторный практикум является одним из важнейших этапов учебного процесса, который позволяет сочетать теоретическую и практическую подготовку студентов. Обычно лабораторный практикум для студентов химических специальностей включает так называемый «большой практикум» – выполнение лабораторных работ по основным методам разделения и очистки органических веществ, получение органических веществ по важнейшим методам синтеза; для студентов нехимических специальностей – «малый практикум», в ходе которого выполняются лабораторные работы по качественному анализу и идентификации органических веществ.

Небольшой объем лабораторных занятий при заочном обучении, а также специфика специальностей вызвали необходимость создания настоящих методических указаний к лабораторному практикуму по органической химии для студентов некоторых химических специальностей. Программой курса предусмотрено в сравнительно короткий срок обучить студентов технике лабораторных работ, методам выделения и очистки органических соединений, простейшим методам идентификации и характеристики веществ, а также познакомить с наиболее часто применяемыми экспериментальными методами путем синтеза органических препаратов. Решение этой задачи можно осуществить сочетанием большого и малого практикумов.

Методические указания к лабораторному практикуму состоят из трех разделов. Раздел 1 включает лабораторные работы, знакомящие студентов с основными физико-химическими характеристиками твердых и жидких органических веществ, определением их физических констант, с одним из важнейших методов очистки жидких веществ – перегонкой. С другими методами выделения и очистки органических веществ студенты знакомятся в процессе выполнения синтезов. Кроме практических навыков при выполнении лабораторных работ по определению физических констант студенты закрепляют теоретические знания по теме «Изомерия» и учатся работать со справочной литературой.

Раздел 2 содержит лабораторные работы по малому практикуму – выполнение качественных реакций и идентификация основных классов органических соединений по разделам курса «Углеводороды и галогенопроизводные» и «Кислород- и азотсодержащие функцио-

нальные производные углеводов». Эти работы выполняются параллельно с изучением теоретического курса и способствуют его усвоению. При выполнении этой части лабораторного практикума студенты знакомятся с индивидуальными особенностями веществ – представителей различных классов органических соединений, проводят сравнительный анализ их химических свойств, выявляют взаимосвязь между химическим строением веществ и их свойствами.

Раздел 3 включает лабораторные работы по синтезу органических веществ. В процессе выполнения синтетической работы студенты учатся вести расчеты загрузки, практического выхода целевого продукта синтеза, знакомятся с методами приготовления органических препаратов, взаимным превращением органических соединений различных классов, методами выделения и очистки органических веществ, исследованием свойств самостоятельно полученных соединений.

Каждый раздел содержит теоретические основы выполняемых практических задач, все лабораторные работы завершают контрольные вопросы по физической и химической сущности всех стадий эксперимента, что помогает осознанному выполнению лабораторных работ и в конечном итоге способствует формированию химического мышления химика-технолога.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Органические вещества характеризуются определенными физическими константами: температурой кипения, температурой плавления, показателем преломления, плотностью. Физические константы используют для идентификации известных веществ и оценки степени их чистоты. С этой целью физические константы определяют экспериментально и сравнивают полученные значения с данными, приведенными в справочной литературе.

1.1. Определение основных физических констант жидких веществ

Основными физическими характеристиками жидких веществ являются температура кипения, показатель преломления и плотность.

1.1.1. Определение температуры кипения. *Температура кипения – это температура, при которой вещество из жидкого переходит в газообразное состояние (температура жидкости, при которой в каждой точке давление пара над ее поверхностью равно атмосферному давлению).*

Температуру кипения вещества можно определить путем его перегонки в процессе очистки. Перегонка – это процесс, при котором жидкое вещество при нагревании переходит в парообразное состояние и при последующем охлаждении конденсируется. Чистое вещество кипит и перегоняется в характерном для него определенном узком интервале температур (1–2°C). Вещество тем чище, чем меньше различие температур начала и конца перегонки. Температура кипения сильно зависит от атмосферного давления – при понижении атмосферного давления на 10 мм рт. ст. температура кипения снижается на 0,5°C по сравнению с температурой кипения при давлении 760 мм рт. ст. Кроме того, температура кипения зависит от установки термометра в перегонной колбе и от скорости перегонки.

Для перегонки при атмосферном давлении малых количеств (полумикроколичеств) веществ и определения температуры кипения используют прибор, изображенный на рис 1.1.

Сборку прибора проводят в следующем порядке:

– закрепляют с помощью малой лапки дистилляционную колбу I прибора для перегонки полумикроколичеств веществ выше отводной трубки (см. рис. 1.1). Не следует сильно зажимать лапку, так как стек-

ло может треснуть при нагревании. Колба устанавливается так, чтобы ее дно находилось над поверхностью нагревательного прибора (электрической плитки или рассеивающей пламя сетки) на высоте 10–15 мм. Нагревательный прибор выбирают в зависимости от температуры кипения перегоняемой жидкости. При температуре кипения до 80°C нагрев осуществляют на водяной бане (химический стакан или другая емкость с водой), при более высоких температурах кипения используют электрическую плитку с закрытой спиралью или газовую горелку с сеткой для рассеивания пламени;

- вставляют пальчиковый холодильник 3 и подключают к нему воду, присоединяя резиновый шланг от верхнего отвода холодильника к крану подачи воды, шланг от нижнего отвода опускают в слив;

- осторожно заливают в колбу перегоняемую жидкость, лучше через воронку, чтобы капли не попали в отводную трубку. Количество жидкости не должно превышать 2/3 объема колбы;

- вносят в жидкость кипяtilьные камешки (2–3 кусочка пористого фарфора или кирпича). Кипяtilьные камешки (центры кипения) обеспечивают равномерное кипение жидкости;

- вставляют в горло колбы пробку с термометром 2. Верхний обрез ртутного шарика должен находиться на 5 мм ниже отводной трубки;

- устанавливают приемник 4 (плоскодонную колбу) таким образом, чтобы конец алонжа свободно опускался в него (должно быть сообщение с атмосферой).

После проверки прибора преподавателем студенты осуществляют перегонку и определяют температуру кипения.

Нагревание ведут таким образом, чтобы кипение было равномерным и скорость перегонки была 1–2 капли в секунду. Контроль за ходом перегонки осуществляют по термометру. Фиксируют температуру, при которой в приемник поступает первая капля жидкости. В приемник собирают первую низкокипящую фракцию (предгон). После того, как ртутный столбик термометра установится на одном уровне, подставляют другой приемник (заранее взвешенный) для отгонки основного вещества. Обычно собирают фракцию в интервале температур 1–3°C. Записывают температуру кипения. Резкое повышение температуры свидетельствует о том, что начинает перегоняться более высококипящая фракция, и перегонку прекращают. Вещества из перегонной колбы нельзя отгонять досуха, в ней должны остаться 1–2 мл жидкости.

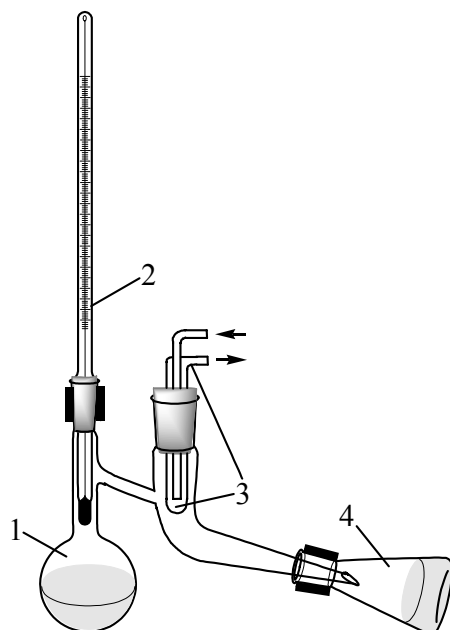


Рис. 1.1. Прибор для определения температуры кипения:
 1 – дистилляционная колба с алонжем; 2 – термометр; 3 – пальчиковый
 холодильник; 4 – приемник

Следует отметить, что температура кипения не является достаточно точным критерием оценки степени чистоты продукта, так как небольшое количество примесей не сказывается на ее величине.

1.1.2. Определение показателя преломления. Показатель преломления является надежным критерием оценки степени чистоты жидких веществ. *Показатель преломления (n) – это отношение синуса угла падения света на поверхность раздела двух сред к синусу угла преломления света.*

Значение показателя преломления зависит от температуры и длины волны света. Этот показатель определяют при длине волны, соответствующей длине волны желтой D -линии натрия ($\lambda = 589$ нм) и температуре 20°C . Поэтому показатель преломления обозначают n_D^{20} . Большинство жидких органических веществ имеет показатель преломления от 1,3 до 1,8. При измерении показателя преломления при иной температуре, отличной от 20°C , проводят корректировку полученного значения показателя преломления. При этом пользуются правилом: повышение температуры на 1°C снижает n_D^{20} на 0,0005, понижение на 1°C повышает n_D^{20} на 0,0005.

Измерение показателя преломления осуществляют с помощью рефрактометра (рис. 1.2). Вначале протирают плоскости призм измерительной головки 2 эфиром или ацетоном. Затем на поверхность нижней призмы 5, находящейся в горизонтальном положении, пипеткой наносят несколько капель исследуемой жидкости, закрывают измерительную головку. Устанавливают осветительное зеркало 4 так, чтобы освещение было максимальным и равномерным. Поворотом маховика 6 находят в окуляре 1 границу раздела света и тени, добиваясь ее четкого изображения, и совмещают эту границу с перекрестием сетки в окуляре. Записывают показание шкалы рефрактометра по положению горизонтального штриха сетки. Точность измерения показателя преломления 0,0001.

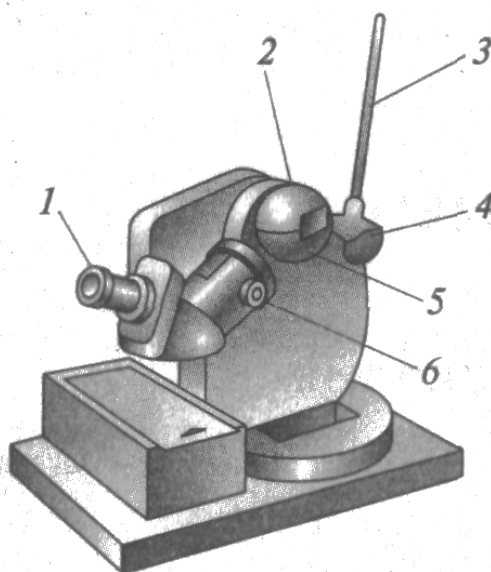


Рис. 1.2. Рефрактометр ИРФ-22:

1 – окуляр; 2 – измерительная головка; 3 – термометр; 4 – осветительное зеркало; 5 – измерительная призма; 6 – маховик

Лабораторная работа № 1 **Определение температуры кипения и показателя преломления жидких органических веществ**

Порядок выполнения и образец оформления работы

1. Получить от преподавателя жидкое органическое вещество с известной молекулярной формулой.

Примерный перечень веществ: C_6H_{14} , C_7H_{16} , C_3H_7Br , C_4H_9Br , C_4H_9Cl , C_3H_7OH , C_4H_9OH , $C_5H_{11}OH$.

2. Написать структурные формулы всех изомеров согласно заданию. Назвать их по номенклатуре ИЮПАК и рациональной номенклатуре.

3. По справочнику найти физические константы – температуру кипения ($T_{кип}$), показатель преломления (n_D^{20}), и занести в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Физические константы структурных изомеров состава C_xH_y

№ п/п	Структурная формула и название вещества	$T_{кип}$, °C		Показатель преломления n_D^{20}	
		По справочнику	Экспериментальная	По справочнику	Экспериментальный

4. Зарисовать прибор для перегонки полумикроколичества вещества (рис. 1.1).

5. Ответить на контрольные вопросы к лабораторной работе (устно).

6. Собрать прибор для перегонки, проверить сборку у преподавателя.

7. Провести перегонку, зафиксировать интервалы температур кипения предгона и основной фракции.

8. Вместе с лаборантом определить показатель преломления основной фракции.

9. Экспериментально найденные физические константы $T_{кип}$ и n_D^{20} основной фракции занести в табл. 1.1.

10. Сопоставить экспериментально определенные физические константы со справочными данными и сделать вывод о строении выданного вещества и его чистоте.

Контрольные вопросы

1. Какие физические константы используют для идентификации и определения степени чистоты жидких органических веществ?

2. Что называют температурой кипения вещества?

3. Различие в каких свойствах соединений лежит в основе очистки жидких веществ методом перегонки?

4. Каков оптимальный начальный объем жидкости в перегонной колбе?
5. Для чего необходимы кипятильные камешки?
6. На каком уровне должен находиться ртутный шарик термометра в перегонной колбе?
7. С какой скоростью должна проводиться перегонка? Когда ее следует заканчивать?
8. Какая фракция называется «предгон»?
9. С помощью какого прибора определяют показатель преломления жидкости?
10. Почему показатель преломления обозначают n_D^{20} ? Как следует проводить его корректировку?
11. Какова погрешность прибора?
12. Как оценить степень чистоты вещества по данным температуры кипения и показателя преломления?

1.2. Определение основных физических констант твердых веществ

Для оценки степени чистоты и идентификации твердых веществ используют температуру плавления.

1.2.1. Определение температуры плавления. *Температура плавления – это температура, при которой вещество из твердого переходит в жидкое состояние (расплав).* Обычно чистое вещество имеет четкую температуру плавления – плавится в узком интервале температур $0,5\text{--}1^\circ\text{C}$. Присутствие в веществе даже незначительного количества примесей или влаги понижает температуру и увеличивает температурный интервал плавления. В случае, если атмосферное давление в момент определения $T_{\text{пл}}$ меньше 760 мм рт. ст., то делают поправку, добавляя на каждые 10 мм рт. ст. $0,37^\circ\text{C}$. Для веществ с $T_{\text{пл}} \geq 200^\circ\text{C}$ поправка на атмосферное давление составляет $0,5^\circ\text{C}$ на каждые 10 мм рт. ст.

Температуру плавления обычно определяют в приборе, который изображен на рис 1.3. Прибор состоит из круглодонной колбы 1 с длинным горлом, заполненной силиконовым маслом (теплоносителем). В колбу на шлифованной пробке вставлена специальная пробирка 2 с термометром 3, закрепленным с помощью резиновой

пробки, имеющей отверстие 5, для того, чтобы внутреннее пространство колбы сообщалось с атмосферой.

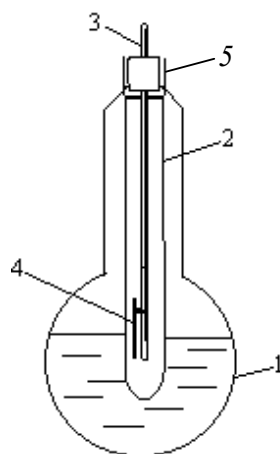


Рис. 1.3. Прибор для определения температуры плавления вещества:
1 – круглодонная колба с теплоносителем; 2 – пробирка; 3 – термометр;
4 – капилляр с веществом; 5 – отверстие

Методика определения температуры плавления следующая. Небольшое количество высушенного вещества тщательно растирают на предметном стекле стеклянной палочкой или гвоздиком. Затем запаивают с одного конца стеклянный капилляр диаметром ~ 1 мм и длиной 40–50 мм, осторожно нагревая его в пламени горелки. Заполняют капилляр измельченным веществом на высоту плотного слоя 3–4 мм. Для этого открытый конец капилляра несколько раз опускают в порошок, и для уплотнения бросают капилляр запаянным концом вниз через стеклянную трубку длиной около 60 см, поставленную вертикально на лабораторный стол. Капилляр с веществом 4 прикрепляют к термометру 3 резиновым кольцом так, чтобы столбик вещества находился на уровне ртутного шарика. Вставляют термометр с капилляром в пробирку 2, и нагревают колбу на электрической плитке со скоростью 5–7 $^{\circ}$ С в минуту (вблизи точки плавления не более 1 $^{\circ}$ С в минуту). Началом плавления вещества считается момент размягчения с образованием кашеобразной массы, окончанием – образование прозрачной жидкости. Наблюдение за поведением вещества в капилляре желательно проводить с помощью увеличительной лупы.

При определении температуры плавления неизвестного вещества вначале проводят предварительное определение с быстрым нагревом. Затем, зафиксировав интервал температур, определение повто-

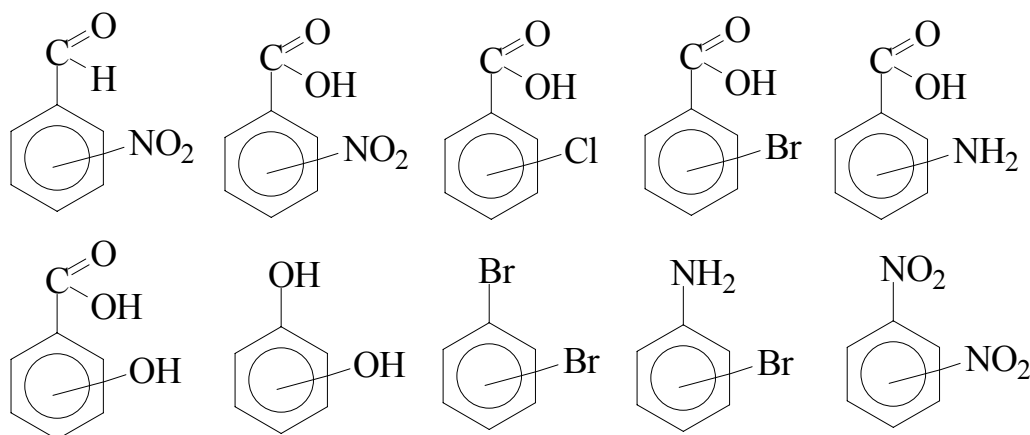
ряют. Погрешность определения температуры плавления этим методом составляет $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Лабораторная работа № 2 Определение температуры плавления твердых органических веществ

Порядок выполнения и образец оформления работы

1. Получить от преподавателя твердое органическое вещество с известной сокращенной структурной формулой.

Примерный перечень веществ:



2. Написать структурные формулы всех изомеров дизамещенного бензола, определить, к какому классу они относятся, привести их названия по номенклатуре ИЮПАК и с использованием префиксов *орто-*, *мета-*, *пара-*.

3. По справочнику найти их температуру плавления ($T_{\text{пл}}$) и занести в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Физические константы структурных изомеров дизамещенного бензола

№ п/п	Структурная формула вещества	Название вещества	$T_{\text{пл}}, ^{\circ}\text{C}$	
			По спра- вочнику	Эксперимен- тальная

4. Ответить на контрольные вопросы к лабораторной работе №2 (устно).

5. Определить температуру плавления вещества и занести результат в табл. 1.2.

6. Сравнить экспериментально определенную температуру плавления со справочными данными и сделать вывод о строении выданного вещества и его чистоте.

Контрольные вопросы

1. Какую физическую константу используют для идентификации и определения степени чистоты твердых органических веществ?

2. Что называют температурой плавления вещества?

3. Какова высота плотного слоя вещества в капилляре для определения температуры плавления?

4. Каким образом крепится капилляр к термометру?

5. Для чего необходимо отверстие в приборе?

6. С какой скоростью необходимо нагревать колбу прибора для определения температуры плавления?

7. По каким признакам судят о начале и окончании плавления вещества?

8. Как оценить степень чистоты вещества по температуре плавления? Какие факторы влияют на величину температуры плавления?

9. В каком случае и как проводят корректировку $T_{пл}$?

10. Какова погрешность определения $T_{пл}$ изученным методом?

2. СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Каждый класс органических соединений обладает характерной для него реакционной способностью. Наличие кратной связи, той или иной функциональной группы или структурного фрагмента обуславливает определенные физические и химические свойства веществ. О строении вещества можно судить по совокупности физических и химических свойств.

По растворимости в воде, эфире, кислотах и щелочах можно сделать предварительное заключение о принадлежности вещества к тому или иному классу органических соединений. Кроме того, можно сделать некоторые выводы и о молекулярной массе вещества, так как обычно низшие члены гомологических рядов многих функциональных производных углеводородов растворимы в воде, а высшие нерастворимы. Если жидкое вещество нерастворимо в воде, то можно прийти к выводу о его относительной плотности ($d < 1$ или $d > 1$). В полярном растворителе – воде – растворяются полярные вещества (соли, спирты, альдегиды, кетоны, сложные эфиры, карбоновые кислоты). В неполярном растворителе – диэтиловом эфире – неполярные вещества (углеводороды). С увеличением молекулярной массы перечисленных функциональных производных растворимость в воде уменьшается, а в эфире увеличивается. По растворимости веществ в щелочах можно судить о наличии кислотных функциональных групп (фенольной гидроксильной группы, карбоксильной группы и др.), в кислотах – о наличии основных функциональных групп (аминогруппы, спиртовой гидроксильной группы и др.).

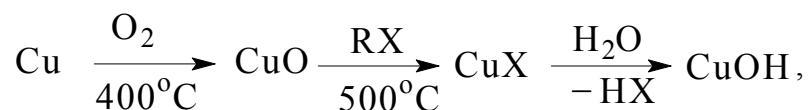
Для определения класса соединений, наличия тех или иных функциональных групп обычно проводят качественные реакции. *Качественные реакции – это такие реакции, которые сопровождаются какими-либо внешними изменениями: выпадением осадка, выделением пузырьков газа, появлением или исчезновением окраски, появлением характерного запаха и т. п.*

2.1. Свойства углеводородов и галогенопроизводных

Углеводороды и галогенопроизводные нерастворимы в воде. Углеводороды легче воды, большинство жидких галогенопроизводных – тяжелее.

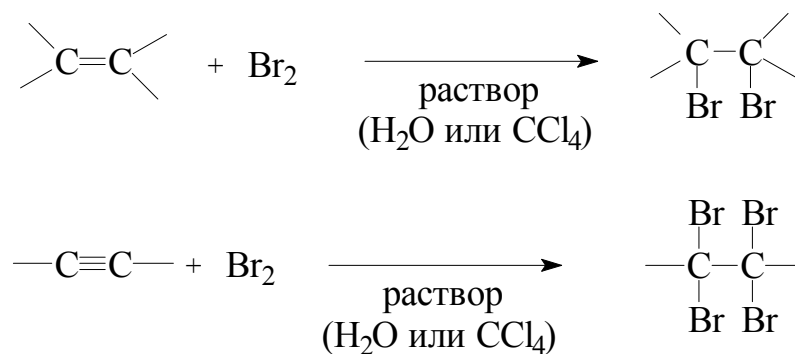
Испытания на горючесть и свечение пламени позволяют сделать предварительные выводы о строении соединения. Если вещество самопроизвольно не горит, то его можно отнести к галогенопроизводным, если воспламеняется – к углеводородам. По цвету пламени можно прийти к предварительному заключению о ненасыщенности углеводородов: светящееся светло-желтое пламя – алканы; желтое, слегка коптящее – алкены; интенсивно желтое, сильно коптящее – арены, алкины. Причем чем больше выделяется копоти, тем больше процент содержания в веществе углерода.

Наличие галогена в органических соединениях обнаруживают пробой Бейльштейна – окрашивание пламени горелки в ярко-зеленый цвет при внесении вещества, нанесенного на прокаленную медную проволоку. Окраска обусловлена образованием CuOH в результате следующих превращений:

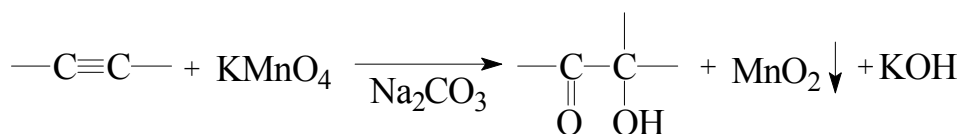
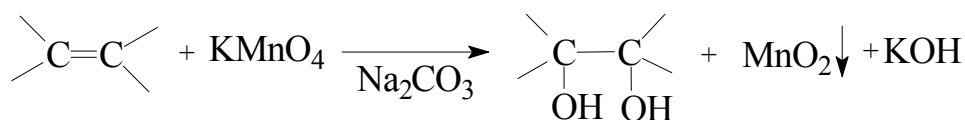


где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

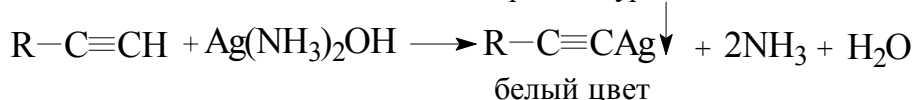
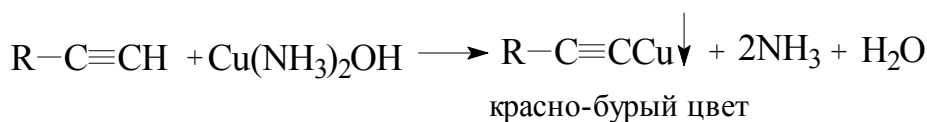
В отличие от алканов и аренов непредельные углеводороды этиленового и ацетиленового ряда благодаря наличию π -связей вступают в реакции электрофильного присоединения (A_E). Их обнаруживают по реакции с раствором брома (бромной водой) – в результате реакции происходит обесцвечивание желтой окраски брома.



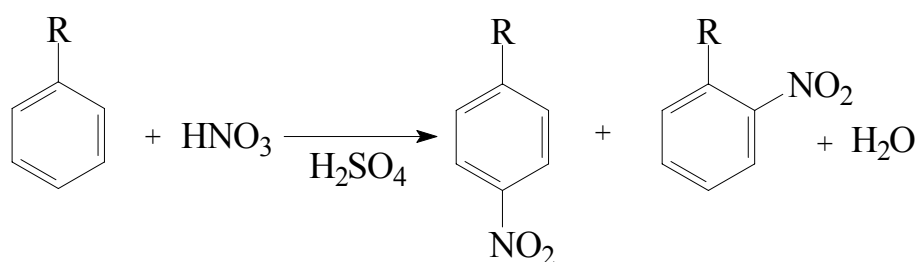
Наличие кратных связей обуславливает и сравнительную легкость окисления непредельных углеводородов. При мягком окислении алкенов и алкинов слабощелочным раствором калий-перманганата (реакция Вагнера) исчезает розово-фиолетовая окраска реактива и образуется бурый хлопьевидный осадок марганец(IV)-оксида.



Ацетиленовые углеводороды с концевой тройной связью (терминальные алкины) обладают С–Н-кислотностью, что и положено в основу их обнаружения. Терминальные алкины с комплексными солями тяжелых металлов образуют нерастворимые в воде соли.

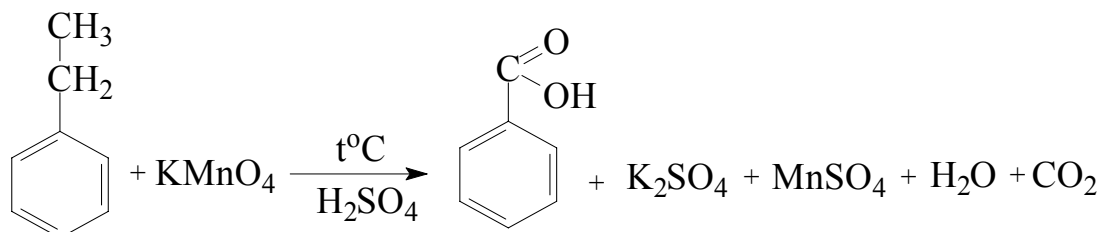


Ароматические углеводороды, несмотря на высокую ненасыщенность и благодаря наличию в бензольном кольце устойчивого секстета π -электронов, не дают качественных реакций на кратные связи (не обесцвечивают бромную воду, реактив Вагнера). Для аренов более характерны реакции электрофильного замещения (S_E). Их обнаруживают по типичной S_E -реакции нитрования. При действии нитрующей смеси (смеси концентрированных азотной и серной кислот) образуются нерастворимые в воде нитросоединения (тяжелая жидкость или осадок желтого цвета) с запахом горького миндаля.



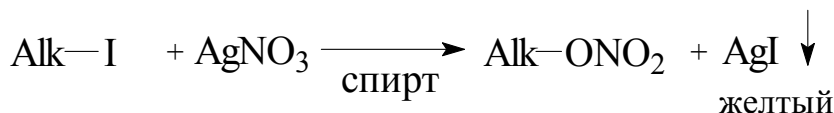
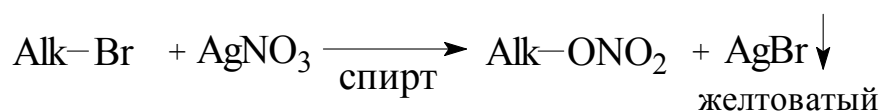
Наличие алифатического углеводородного радикала в ароматическом кольце (боковой цепи) определяют реакцией жесткого окисления смесью калий-перманганата и серной кислоты. При этом независимо от длины боковой цепи окислению подвергается атом углерода,

связанный с бензольным кольцом, и гомологи бензола превращаются в ароматические карбоновые кислоты.

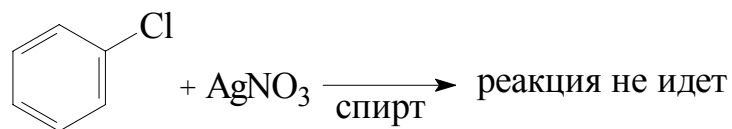


Окисление сопровождается исчезновением фиолетовой окраски раствора калий-перманганата.

Для галогенопроизводных благодаря повышенной полярности связи C–Hal характерны реакции нуклеофильного замещения (S_N). По реакционной способности в реакциях нуклеофильного замещения галогенопроизводные относят к трем типам: с нормальной подвижностью галогена (галогенопроизводные алканов, непредельных и ароматических углеводородов с галогеном в β -положении к π -связи); с повышенной подвижностью галогена (галогенопроизводные непредельных и ароматических углеводородов с галогеном в α -положении к π -связи); и с пониженной подвижностью галогена в S_N -реакциях (галогенопроизводные непредельных и ароматических углеводородов, у которых галоген непосредственно связан с атомом углерода кратной связи). Галогенопроизводные первых двух типов (с нормальной и повышенной подвижностью галогена в S_N -реакциях) определяются по реакциям со спиртовым раствором нитрата серебра, в результате которых образуются осадки галогенидов серебра.



Галогенарены осадков с нитратом серебра не образуют.



Лабораторная работа № 3

Свойства углеводородов и галогенопроизводных

Порядок выполнения и образец оформления работы

1. Изучить ход предстоящих лабораторных экспериментов. Цифры в скобках после названия реактива соответствуют его номеру в лабораторном штативе. Перечень реактивов, используемых в лабораторном практикуме, приведен на стр. 60.

2. В лабораторном журнале оформить табл. 2.1, записав в столбец 3 требуемые физические свойства и уравнения реакций для соединений, указанных в столбце 2 табл. 2.1.

3. Ответить на контрольные вопросы к лабораторной работе (устно).

4. Получить от преподавателя неизвестное вещество для идентификации и приступить к выполнению эксперимента. Опыты выполняются параллельно с известными представителями исследуемых классов соединений и неизвестным веществом. Номера опытов в столбце 1 табл. 2.1 соответствуют их описанию под тем же номером в лабораторной работе.

5. Наблюдаемые при выполнении работы результаты с известными веществами записывают в столбец 4, с неизвестным веществом – в столбец 5 таблицы 2.1 сразу после проведения опыта.

6. После выполнения всех опытов сделать вывод о строении неизвестного вещества и написать уравнения реакций, подтверждающих строение.

7. Защитить лабораторную работу, выполнив контрольное задание (письменно).

Ход работы

Физические свойства.

Качественные реакции и пробы проводят с представителями органических веществ, которые принадлежат к следующим классам: алкан – *гексан* (11), алкен – *гекс-1-ен* (12), алкин – *гекс-1-ин* (13), арен – *метилбензол* (14), галогенопроизводное – *2-бромпропан* (15). Все

исследуемые вещества представляют собой бесцветные жидкости со специфическим запахом. Значения $T_{\text{кип}}$, n_D^{20} выписывают из справочника, растворимость в воде и относительная плотность определяют экспериментально.

1. Определение растворимости в воде и относительной плотности (d). В пробирку помещают 2–3 капли анализируемого вещества (поочередно 11–15 и неизвестное вещество), добавляют 10 капель воды (1) и смесь встряхивают. Если получается гетерогенная (неоднородная) смесь, то это значит, что органическое вещество нерастворимо в воде. После расслоения жидкостей определяют, где находится органический слой: если над водой – $d < 1$; под водой – $d > 1$.

2. Проба на горючесть и свечение пламени. Опыт выполняют в вытяжном шкафу! В металлическую ложечку помещают 2–3 капли вещества (поочередно 11–15 и неизвестное вещество) и сжигают в пламени спиртовки. В таблицу записывают цвет пламени, характер горения: светло-желтое, желтое, оранжевое, сгорает быстро, самопроизвольно, с трудом, с образованием сажи. Так как внешний вид пламени зависит от соотношения С- и Н-атомов в молекуле, необходимо *рассчитать содержание С* в веществе (в %) и занести в табл. 2.1 опыт 2.

3. Проба Бейльштейна на галоген (Cl, Br, I). Медную проволоку в виде спирали прокалывают в пламени до покраснения. Пламя при этом не должно иметь побочной окраски. После охлаждения поверхность проволоки покрывается черным медь(II)-оксидом. На спираль наносят каплю (или несколько кристаллов) испытуемого вещества (12, 15 и неизвестное вещество) и сжигают в верхней части пламени. После каждого опыта спираль следует помыть водой и снова прокалить.

4. Открытие кратной связи реакцией с бромной водой. В пробирку наливают 5–7 капель бромной воды (2), добавляют 2–3 капли исследуемого вещества, и смесь интенсивно встряхивают. При отсутствии алифатической кратной связи бром может переходить из водного в органический слой, но желтая окраска остается.

5. Открытие кратной связи реакцией мягкого окисления (реакция Вагнера). К 4–5 каплям анализируемого вещества добавляют 4–5 капель 5%-ного раствора соды (4), а затем постепенно по каплям при встряхивании доливают 1%-ный раствор калий-перманганата (3).

6. Открытие концевой тройной связи. В пробирку помещают 3 капли гекс-1-ина (13) и по каплям доливают бесцветный аммиачный раствор медь(I)-хлорида $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$.

7. Открытие аренов (ароматического кольца) реакцией нитрования. Реакция проводится в вытяжном шкафу! В сухую пробирку наливают 3 капли концентрированной азотной кислоты и 9 капель серной. К полученной нитрующей смеси добавляют 1 каплю метилбензола (14), и после встряхивания пробирку осторожно нагревают до кипения. После охлаждения в пробирку доливают 10 мл холодной воды для разбавления кислот. Что образуется на дне пробирки? Осторожно анализируют запах полученной смеси.

8. Открытие боковой цепи в аренах. Наличие алифатической цепи в аренах определяется реакцией жесткого окисления в кислой среде при нагревании.

В пробирку наливают 5 капель воды (1), 1 каплю калий-перманганата (3), 4 капли 20%-ной серной кислоты (30), 1 каплю метилбензола (14) и кипяточный камешек. Содержимое пробирки при встряхивании осторожно кипятят в пламени горелки до окончания реакции. Наблюдения записывают в таблицу.

9. Открытие галогена в алифатической цепи. В сухую пробирку помещают 10 капель 4%-ного спиртового раствора серебронитрата (27) и добавляют 1 каплю 2-бромпропана (15). Если на протяжении 1 мин не наблюдается образование осадка, смесь осторожно нагревают до кипения и охлаждают. Для неизвестного вещества этот опыт проводят только в случае положительной пробы Бейльштейна на наличие галогена (опыт 3).

Таблица 2.1

Свойства углеводородов и галогенопроизводных

Название опыта	Вещество	Физические свойства.; уравнения реакций	Наблюдаемый результат с известным веществом	Наблюдаемый результат с неизвестным веществом
1	2	3	4	5
1. Определение растворимости в воде и относительной плотности	гексан (11) гекс-1-ен (12) гекс-1-ин (13) метилбензол (14) 2-бромпропан (15)	$T_{\text{кип}} = \quad n_D^{20} =$		

Окончание табл. 2.1

1	2	3	4	5
2. Проба на горючесть и свечение пламени	гексан (11) гекс-1-ен (12) гекс-1-ин (13) метилбензол (14) 2-бромпропан (15)	Приводятся брутто- формулы, % содержание С		
3. Проба Бейльштейна на галоген (Cl, Br, I)	гексан (11) 2-бромпропан (15)			
4. Открытие кратной связи реакцией с бромной водой	гексан (11) гекс-1-ен (12) гекс-1-ин (13) метилбензол (14) 2-бромпропан (15)			
5. Открытие кратной связи реакцией мягкого окисления (реакция Вагнера)	гексан (11) гекс-1-ен (12) гекс-1-ин (13) метилбензол (14) 2-бромпропан (15)			
6. Открытие концевой тройной связи	гекс-1-ин (13)			
7. Открытие аренов (ароматического кольца)	метилбензол (14)			
8. Открытие боковой цепи в аренах	метилбензол (14)			
9. Открытие галогена в алифатической цепи	2-бромпропан (15)			

Контрольные вопросы

1. Какие предположения можно сделать о строении вещества по его растворимости в воде?

2. Как по относительной плотности можно отличить между собой углеводороды и галогенопроизводные?
3. Как изменяется характер горения пламени с уменьшением содержания водорода в молекуле органических веществ?
4. Для обнаружения каких элементов используют пробу Бейльштейна?
5. Какие качественные реакции используют для обнаружения кратных связей в алкенах и алкинах?
6. Какими реакциями можно отличить алкин с концевой тройной связью от других непредельных соединений?
7. Какой реакцией можно открыть бензольное кольцо?
8. Какую реакцию используют для обнаружения боковой цепи у гомологов бензола?
9. Какие галогенопроизводные можно обнаружить по реакции со спиртовым раствором AgNO_3 ?

Контрольное задание

С помощью качественных реакций различите между собой соединения **А**, **Б** и **В**, приведенные в табл. 2.2. Напишите уравнения соответствующих реакций, укажите внешние признаки их протекания, обоснуйте последовательность проведения опытов.

Таблица 2.2

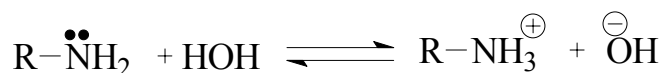
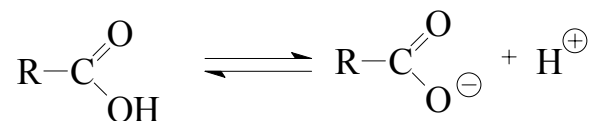
Вариант	Вещество А	Вещество Б	Вещество В
1	гептан	гепт-1-ен	гепт-1-ин
2	бензол	этилбензол	хлорбензол
3	винилбензол	бензол	метилбензол
4	пент-1-ен	бензол	пент-1-ин
5	фенилацетилен	бензол	этилбензол
6	хлорбензол	бензилхлорид	бензол
7	2-бромпентан	бромбензол	бензол
8	толуол	бензол	бензилхлорид
9	диэтилацетилен	бутилацетилен	гексан
10	фенилацетилен	бензол	гексан
11	2-иодпентан	2-хлорпентан	3-хлорпент-1-ен
12	пентан	метилбензол	пент-2-ен

13	винилбензол	гекс-3-ен	бензол
14	гепт-1-ин	гепт-1-ен	стирол
15	гекса-1,3-диен	гексан	гекс-1-ин
16	1-бромпентан	пент-2-ен	пентан
17	бензилхлорид	метилбензол	хлорбензол
18	бензилбромид	стирол	этилбензол
19	стирол	фенилацетилен	этилбензол
20	пент-1-ен	2-иодпентан	пент-1-ин

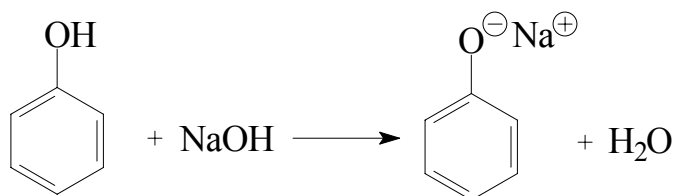
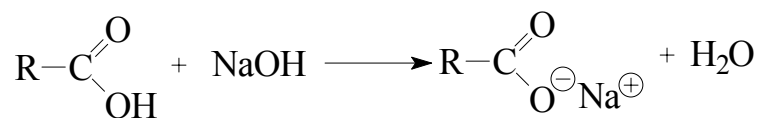
2.2. Свойства основных кислород- и азотсодержащих производных углеводородов

Низшие члены гомологических рядов кислород- и азотсодержащих производных углеводородов растворимы в воде.

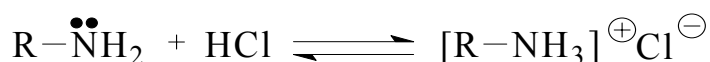
Растворимые в воде карбоновые кислоты и амины можно обнаружить индикаторами по рН среды. Карбоновые кислоты имеют кислую реакцию водного раствора на индикаторы (рН = 1–4), амины – щелочную (рН > 7).



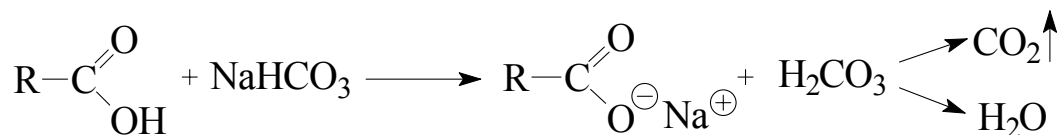
Нерастворимые в воде карбоновые кислоты и фенолы, проявляя кислотные свойства, растворяются в растворах щелочей.



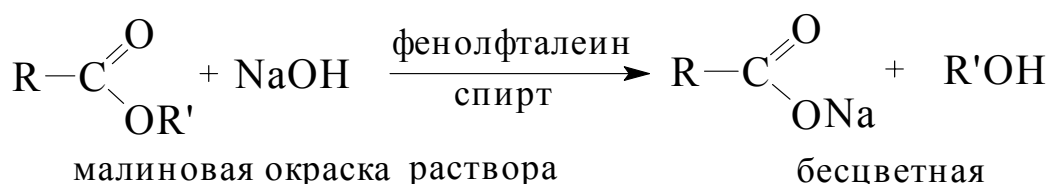
Нерастворимые в воде амины, проявляя основные свойства, растворяются в соляной кислоте.



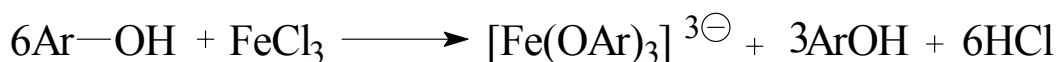
Качественной реакцией на карбоновые кислоты является реакция с натрий-гидрокарбонатом (содой), которая основана на кислотно-основном взаимодействии и сопровождается выделением углекислого газа.



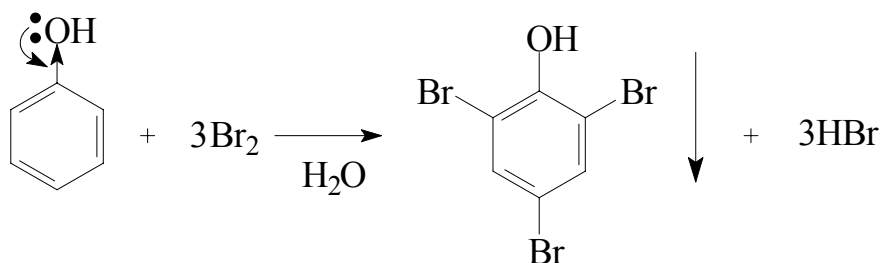
Сложные эфиры карбоновых кислот обнаруживают реакцией щелочного гидролиза. В результате гидролиза образуется кислота, которая нейтрализует щелочь, что приводит к изменению pH среды.



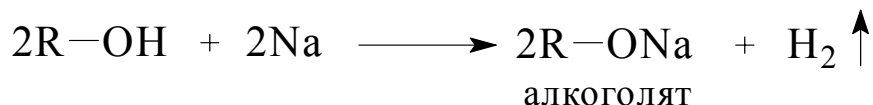
Фенолы обнаруживают по реакции с железом(III)-хлоридом, в результате которой образуются интенсивно окрашенные комплексные соли, хорошо диссоциирующие в растворах воды, хлороформа или спирта. Окраска комплексов может быть фиолетовой, зеленой, синей или другой в зависимости от строения фенола.



Качественной реакцией на фенолы со свободным *орто*- и *пара*-положением является реакция с бромной водой, которая основана на повышенной активности бензольного кольца в реакциях электрофильного замещения (S_E). В результате реакции происходит обесцвечивание желтой окраски брома и выпадение осадка белого цвета.

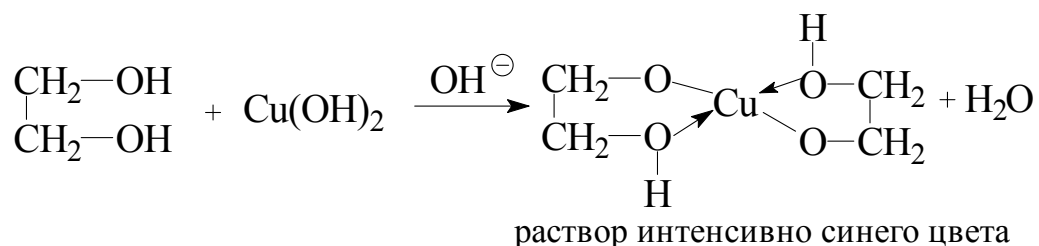
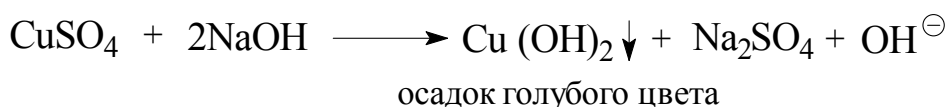


Спирты обнаруживают по реакции с металлическим натрием, которая основана на проявлении кислотных свойств гидроксильной группы и сопровождается выделением водорода.

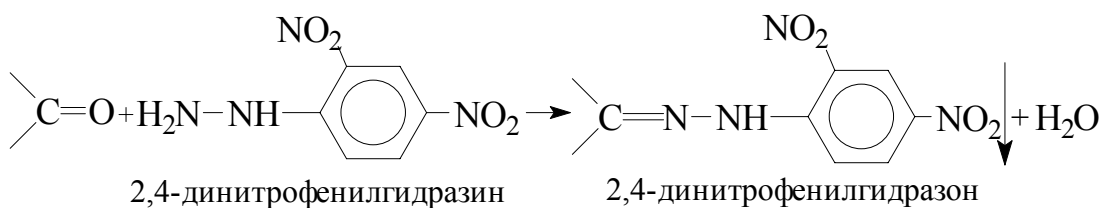


Реакцию необходимо проводить в сухой пробирке с предварительно высушенным веществом. Вода является более сильной кислотой, чем спирт, и интенсивно реагирует с натрием с большим выделением тепла и с воспламенением. Даже небольшие примеси воды могут привести к ложным выводам о наличии гидроксильной группы в идентифицируемом соединении.

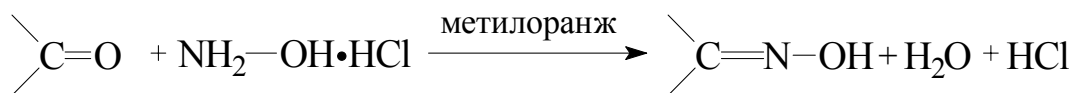
1,2-Диолы (α -гликоли) и *виц*-полиолы благодаря повышенной кислотности по сравнению с одноатомными спиртами образуют с медью(II)-гидроксидом в щелочной среде растворимые в воде комплексные соли (гликоляты), окрашенные в интенсивно синий цвет.



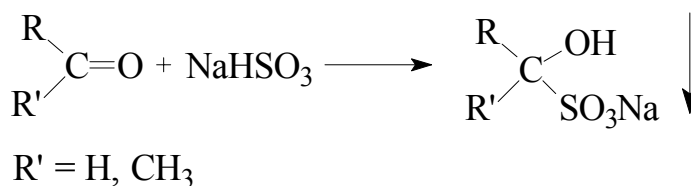
Оксосоединения (альдегиды и кетоны) можно обнаружить по реакции с азотистыми основаниями – арилгидразинами и гидроксиламином. Это реакции нуклеофильного замещения (S_N), протекающие через стадию нуклеофильного присоединения (A_N). При взаимодействии оксосоединений с 2,4-динитрофенилгидразином образуются окрашенные (от желтого до красного цвета) фенилгидразоны, которые выделяются в виде осадков.



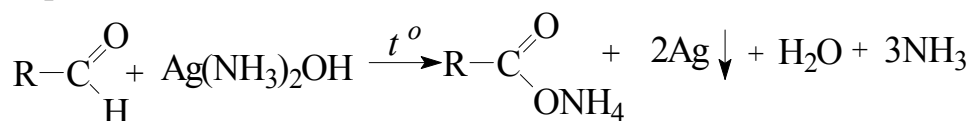
Для определения оксосоединений реакцией с гидроксиламином используют гидрохлорид гидроксилamina. В результате реакции образуется нейтральный оксим и выделяется кислота HCl, которую обнаруживают по изменению окраски индикатора.



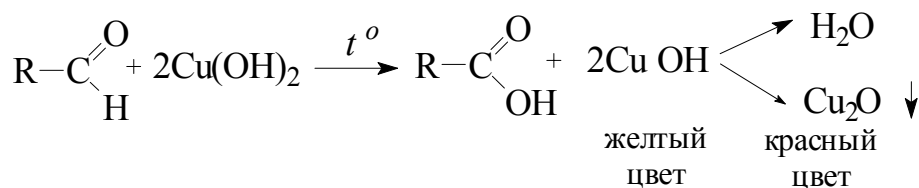
Для определения альдегидов и метилкетонов используют типичную для оксосоединений реакцию нуклеофильного присоединения натрий-гидросульфита, которая сопровождается выделением прозрачного кристаллического осадка.



Альдегиды в отличие от кетонов легко окисляются, поэтому их обнаруживают реакциями мягкого окисления аммиачным раствором серебро-оксида (реакция «серебряного зеркала») или медь(II)-гидроксидом (проба Троммера). Ароматические альдегиды пробу Троммера не дают.

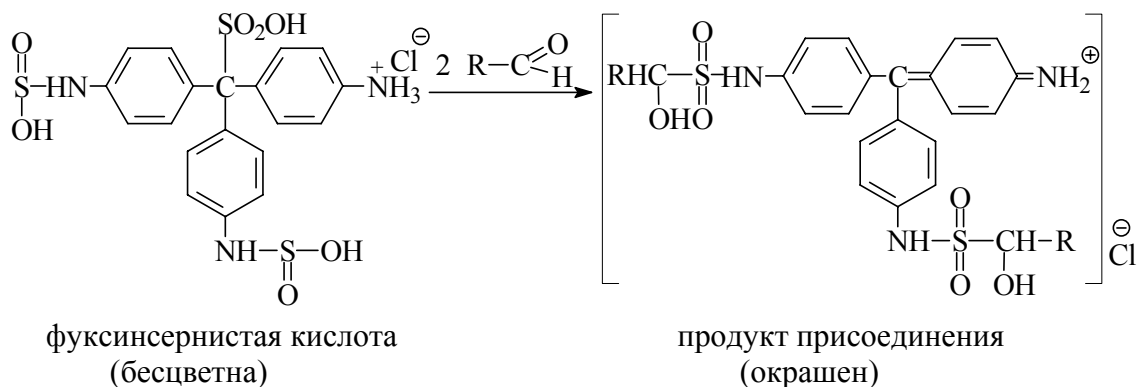


Реакция
"серебряного зеркала"



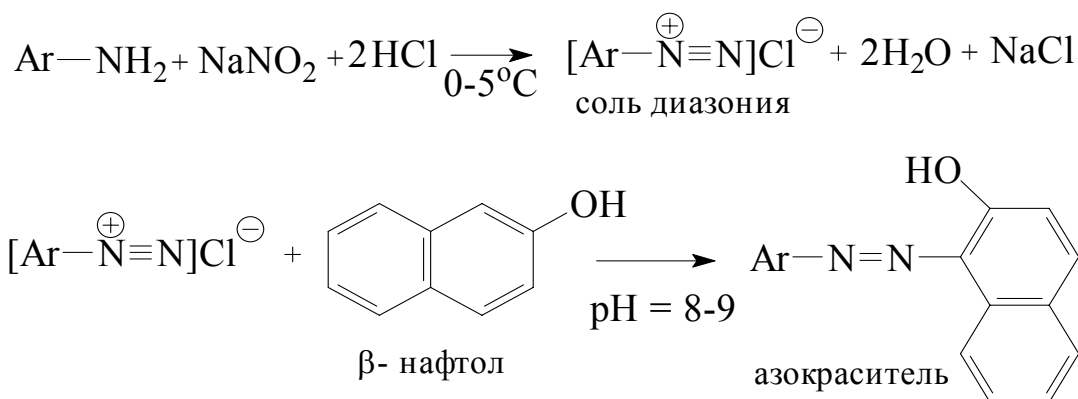
Проба Троммера

Альдегиды и диметилкетон (ацетон) обнаруживают также реакцией с фуксинсернистой кислотой, в результате которой образуются продукты присоединения, окрашенные в пурпурно-фиолетовый цвет.

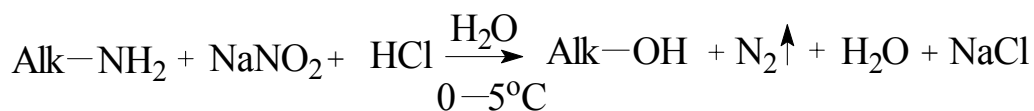


Качественное определение аминов базируется на реакции нитрозирования (взаимодействии с азотистой кислотой в кислой среде). Состав продуктов зависит от степени замещенности атомов водорода в аминогруппе (первичный, вторичный или третичный амин) и от природы углеводородного радикала (алифатический или ароматический амин).

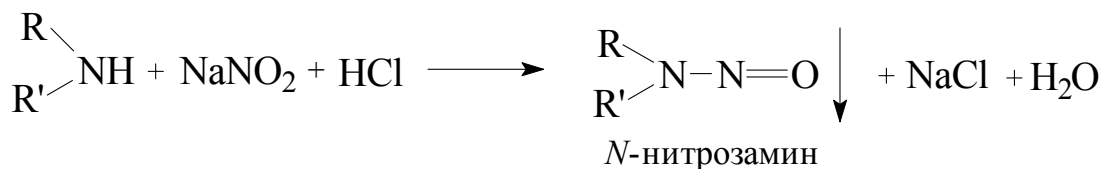
Нитрозирование первичных ароматических аминов (реакция диазотирования) приводит к образованию устойчивых солей диазония, которые обнаруживают реакцией азосочетания с β -нафтолом. В результате образуются азокрасители, окрашенные в оранжево-красный цвет.



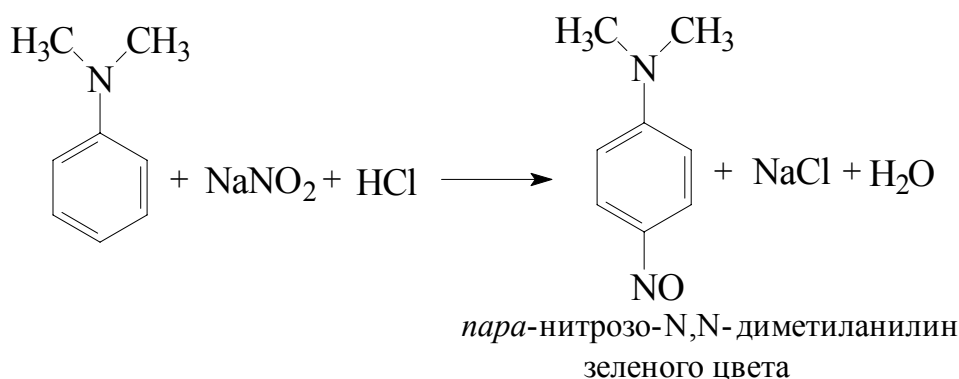
Диазокатионы, образующиеся при нитрозировании первичных алифатических аминов, неустойчивы, разлагаются водой с образованием спиртов и молекулярного азота. Это свойство положено в основу их качественного определения – охлажденная смесь «вскипает».



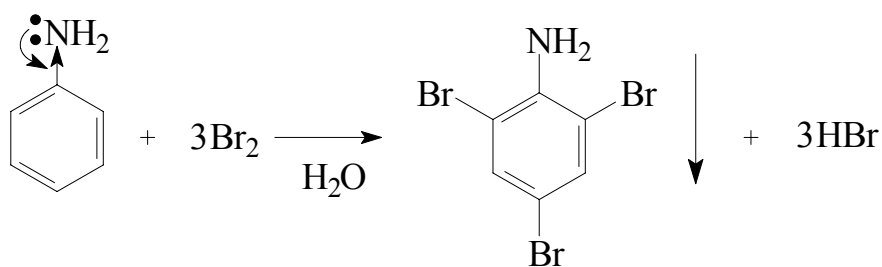
Вторичные алифатические, ароматические и смешанные амины с азотистой кислотой образуют *N*-нитрозамины, которые выделяются в виде тяжелого маслообразного вещества или кристаллов желтого цвета.



Третичные алкилароматические амины с азотистой кислотой вступают в реакцию электрофильного замещения (S_E) по бензольному кольцу с образованием *C*-нитрозосоединений.



Ароматические амины со свободным *орто*- и *пара*-положением можно обнаружить по реакции с бромной водой, которая основана на повышенной реакционной способности бензольного кольца в S_E -реакциях. Внешний признак протекания реакции – обесцвечивание желтой окраски брома и выпадение белого осадка.



Лабораторная работа № 4 Свойства основных кислород- и азотсодержащих

производных углеводов

Порядок выполнения и образец оформления работы

1. Изучить ход предстоящих лабораторных экспериментов. Цифры в скобках после названия реактива соответствуют его номеру в лабораторном штативе. Перечень реактивов, используемых в лабораторном практикуме, приведен на стр. 60.

2. В лабораторном журнале оформить табл. 2.3, записав в столбец 3 требуемые физические свойства и уравнения реакций для соединений, указанных в столбце 2 таблицы.

3. Ответить на контрольные вопросы к лабораторной работе (устно).

4. После усвоения сущности эксперимента выполнить все опыты, а наблюдаемые результаты записать в столбец 4. Запись производится сразу после проведения каждого опыта. Номера опытов в столбце 1 табл. 2.3 соответствуют их описанию под тем же номером в лабораторной работе.

5. Защитить лабораторную работу, выполнив контрольное задание (письменно).

Ход работы

Физические свойства

Качественные реакции и пробы проводятся с представителями органических веществ, которые принадлежат к следующим классам: карбоновые кислоты – *этановая (уксусная) кислота* (16), *бензойная кислота* (41); фенолы – *фенол* (17); альдегиды – *метаналь (формальдегид)* (32); кетоны – *пропанон (ацетон)* (18); многоатомные спирты – *этан-1,2-диол (этиленгликоль)* (19); одноатомные спирты – *этанол* (20); сложные эфиры – *этилэтаноат (этилацетат)* (21); амины – *анилин* (36). Значения $T_{\text{кип}}$, $T_{\text{пл}}$, n_D^{20} выписывают из справочника и вместе со структурными формулами исследуемых веществ заносятся в столбец 3 первого опыта табл. 2.3. Растворимость в воде определяют для всех веществ экспериментально.

1. Определение растворимости в воде. В пробирку вносят 2–3 капли или 0,05 г органического вещества, добавляют 10 капель холодной воды (1) и смесь встряхивают. Образование прозрачного раствора свидетельствует о хорошей растворимости, образование мутной смеси – о малой растворимости в воде.

2. Открытие карбоксильной группы.

а) Реакция на кислотность среды. В пробирку наливают 2–3 капли этановой кислоты (16), добавляют 3 капли воды (1) и все перемешивают. Полученный раствор наносят с помощью стеклянной палочки на смоченную водой универсальную индикаторную бумажку и сравнивают ее цвет со шкалой рН.

К 0,05 г бензойной кислоты (41) добавляют 1 мл воды, смесь нагревают до растворения кристаллов и теплый раствор проверяют на рН среды.

б) Реакция с натрий-гидрокарбонатом. В две пробирки наливают по 1 мл раствора натрий-гидрокарбоната (5) и добавляют растворы кислот, приготовленные в предыдущем опыте.

3. Открытие фенолов.

а) Реакция с железом(III)-хлоридом. В пробирку помещают 1 мл раствора фенола (17), к которому при встряхивании добавляют 1–2 капли раствора FeCl_3 (8). Отмечают окраску образовавшейся смеси.

б) Реакция с бромной водой. К 1 мл раствора фенола (17) при встряхивании по каплям добавляют бромную воду (2). В таблицу записывают уравнение реакции, отмечают цвет и запах образовавшегося продукта.

4. Открытие альдегидов и кетонов.

а) Окисление альдегидов медью(II)-гидроксидом. В пробирку помещают 10 капель раствора натрий-гидроксида (6) и добавляют 1–2 капли раствора медь(II)-сульфата (7). К полученному осадку $\text{Cu}(\text{OH})_2$ добавляют 5 капель раствора формальдегида (32) и смесь встряхивают. Среднюю часть пробирки медленно нагревают в пламени горелки до начала кипения смеси. Происходит *изменение цвета* осадка (возможно выделение металлической меди на стенках пробирки – «медное зеркало»).

б) Реакция с натрий-гидросульфитом. На предметное стекло наносят 1 каплю насыщенного раствора NaHSO_3 (25), добавляют 1 каплю пропанона (18) и смесь перемешивают стеклянной палочкой. Записывают уравнение реакции, отмечают скорость образования гидросульфитного производного, его внешний вид.

в) Реакция с гидрохлоридом гидроксиламина. В пробирку помещают 1 мл раствора $\text{HO}-\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ (28), добавляют 2–3 капли пропанона (18) и смесь нагревают 1 минуту на горячей водяной бане. Затем добавляют 1 каплю желтого индикатора метилоранжа (50). Реакцию образования оксима контролируют по выделению свободной HCl , поэтому наблюдается *изменение окраски* индикатора. В таблицу

записывают уравнение реакции и цвет реакционной смеси после образования оксима. Опыт повторяют для формальдегида (32).

5. Открытие α -гликолей и виц-полиолов. В пробирку помещают 2 капли раствора медь(II)-сульфата (7) и 6 капель раствора натрий-гидроксида (6). Мгновенно образуется голубой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$. К нему добавляют 2 капли этандиола (19), смесь встряхивают до полного растворения осадка. В таблицу записывают уравнение реакции и отмечают окраску раствора.

6. Открытие одноатомных спиртов. Первоначально проводят реакцию обезвоживания спирта. Для этого в сухую пробирку наливают 10 капель этанола (20), добавляют 0,1 г безводного медь(II)-сульфата (43), смесь взбалтывают. По причине образования кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ осадок окрашивается в голубой цвет. В другую сухую пробирку помещают маленький очищенный кусочек натрия (42) и добавляют обезвоженный этанол. Записывают уравнение реакции и наблюдаемый результат.

7. Открытие сложных эфиров. В пробирку наливают 2 капли этилэтаноата (21), 5 капель воды (1), 1 каплю фенолфталеина (49). Затем добавляют по каплям раствор натрий-гидроксида (6) до возникновения малиновой окраски. Пробирку осторожно (кипятильный камешек!) нагревают в пламени горелки до кипения жидкости и периодически встряхивают. Если окраска не исчезает, добавляют еще несколько капель этилэтаноата (21) и пробирку встряхивают. Записывают уравнение реакции гидролиза эфира в щелочной среде, отмечают скорость исчезновения окраски.

8. Открытие аминов.

а) Основность нерастворимых в воде аминов. В пробирку наливают 2 капли анилина (36), добавляют 5 капель воды до образования при перемешивании мутной эмульсии. Затем к полученной эмульсии приливают 5 капель концентрированной хлороводородной кислоты до образования однородной смеси. Потом по каплям прибавляют раствор натрий-гидроксида (6). Помутнение жидкости свидетельствует об основных свойствах исследуемого вещества. В таблицу записывают две последовательно протекающие реакции: образование соли и выделение амина из его соли.

б) Реакция образования азокрасителя. В пробирку наливают 3 капли анилина (36) и добавляется 5 капель концентрированной HCl . Пробирку сильно охлаждают проточной водой (или льдом) и

добавляют 5 капель натрий-нитрита (24). Смесь перемешивают стеклянной палочкой и быстро выливают в другую пробирку с 5 каплями раствора β -нафтола (38). Отмечают цвет образовавшегося продукта, записывают уравнения реакций диазотирования и азосочетания.

в) Реакция с бромной водой. К 2 мл воды (1) добавляют 1 каплю концентрированной HCl и 2 капли анилина (36), смесь перемешивают. Затем в пробирку при встряхивании по каплям добавляют бромную воду (2). В таблицу записывают уравнение реакции, отмечают цвет и запах образовавшегося продукта.

Таблица 2.3

Свойства функциональных производных углеводов

Название опыта	Вещества	Физические свойства. Уравнения реакций	Наблюдаемый результат
1	2	3	4
1. Определение растворимости в воде и физических свойств	этановая кислота (16) бензойная кислота (41) фенол (17) этанол (20) этандиол (19) формальдегид (32) пропанон (18) этилэтанат (21) анилин (36)	$T_{\text{кип}}$, $T_{\text{пл}}$, n_D^{20}	
2. Открытие карбоксильной группы а) реакция на кислотность среды б) реакция с натрий-гидрокарбонатом	этановая кислота (16) бензойная кислота (41)		

3. Открытие фенолов а) реакция с железом(III)-хлоридом б) реакция с бромной водой	фенол (17)		
4. Открытие альдегидов и кетонов а) Окисление альдегидов медью(II)-гидроксидом б) Реакция с натрий-гидросульфитом	формальдегид (32) пропанон (18)		

Окончание табл. 2.3

1	2	3	4
в) Реакция с гидрохлоридом гидросиламина	пропанон (18) формальдегид (32)		
5. Открытие гликолей и многоатомных спиртов	этанediол (19)		
6. Открытие одноатомных спиртов	этанол (20)		
7. Открытие сложных эфиров	этилэтанoат (21)		
8. Открытие аминов а) Основность нерастворимых в воде аминов б) Реакция образования	анилин (36)		

азокрасителя в) реакция с бромной водой			
---	--	--	--

Контрольные вопросы

1. Какие предположения можно сделать о строении вещества по значению рН водного раствора?
2. Почему нерастворимые в воде карбоновые кислоты и фенолы в отличие от спиртов растворяются в водных растворах щелочей?
3. Почему нерастворимые в воде амины растворяются в соляной кислоте?
4. Почему карбоновые кислоты в отличие от фенолов вытесняют угольную кислоту из ее солей?
5. Почему спирты перед реакцией с натрием необходимо обезвоживать?
6. С помощью какой реакции можно отличить 1,2-дио́лы (α -гликоли) и *виц*-полиолы от одноатомных спиртов?
7. Почему изменяется окраска метилоранжа в реакции оксосоединений с гидрохлоридом гидроксиламина?
8. Какие реакции и почему можно использовать для того, чтобы различить альдегиды и кетоны?
9. Почему исчезает малиновая окраска фенолфталеина в реакции щелочного гидролиза сложных эфиров?
10. Почему фенолы и ароматические амины со свободным *орто*- и *пара*-положением можно обнаружить по реакции с бромной водой?
11. С помощью какой реакции можно различить первичные алифатические и ароматические и вторичные амины?

Контрольное задание

С помощью каких последовательно проведенных качественных реакций можно различить соединения **А**, **Б** и **В**, приведенные в табл. 2.4? Напишите уравнения реакций, укажите внешние признаки их протекания.

Таблица 2.4

Ва- ри- ант	Вещесто А	Вещество Б	Вещество В

1	пропанол-1	этан-1,2-диол	фенол
2	пропановая кислота	бутан-2-ол	<i>m</i> -метилфенол
3	диметилуксусный альдегид	диметилкетон	пропиловый спирт
4	пентан-2-он	пентан-3-он	пентаналь
5	муравьиная кислота	уксусная кислота	этанол
6	фенол	бензойная кислота	бензиловый спирт
7	бензальдегид	бензойная кислота	этиленгликоль
8	метилэтилкетон	бутанол-1	2-этилфенол
9	дипропилкетон	метилэтилкетон	пентаналь
10	анилин	диэтиламин	бензиламин
11	<i>n</i> -метилфенол	<i>o</i> -метиланилин	<i>N,N</i> -диметиланилин
12	фенол	анилин	гексиламин
13	дипропиламин	гексиламин	<i>o</i> -метиланилин

Окончание табл. 2.4

14	<i>n</i> -метиланилин	бензойная кислота	метилфенилкетон
15	<i>N,N</i> -диметиланилин	<i>N</i> -метиланилин	анилин
16	2-аминопропановая кислота	пропановая кислота	пропиламин
17	2-оксобутановая кислота	бутановая кислота	бутаналь
18	пентановая кислота	пентаналь	фенол
19	метилфенилкетон	бензиловый спирт	бензойная кислота
20	<i>o</i> -аминобензойная кислота	бензойная кислота	анилин

3. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО СИНТЕЗУ ТВЕРДЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

При выполнении синтезов студентам необходимо освоить основной метод очистки твердых веществ – перекристаллизацию и общий метод экспериментальной работы – фильтрование. Синтез № 1 представлен как образец для расчетов и оформления всех остальных синтезов.

3.1. Перекристаллизация

Перекристаллизация – это общий метод очистки твердых органических веществ, незначительно загрязненных другими примесями. Метод основан на том, что растворимость твердых органических веществ в горячем растворителе (этаноле) намного больше, чем в холодном. Поэтому если приготовить насыщенный горячий раствор очищаемого вещества и дать ему остыть, то раствор станет пересыщенным, и основное вещество выделится в виде кристаллов. Примеси (1–5%) также растворятся в горячем растворителе, но при охлаждении останутся в растворе. Это происходит потому, что примеси имеют малую концентрацию, далекую от пересыщенной, и поэтому не кристаллизуются. Чистое кристаллическое вещество отфильтровывают на воронке Бюхнера, примеси остаются в фильтрате (маточном растворе). Метод перекристаллизации дает наилучший результат, когда растворимость примесей в выбранном растворителе значительно выше растворимости в нем очищаемого вещества.

Метод кристаллизации включает следующие стадии: 1) приготовление *насыщенного раствора*: растворение твердого вещества в минимальном объеме растворителя при температуре его кипения; 2) *охлаждение раствора* и выдерживание его до полной кристаллизации; 3) *отделение кристаллов* от маточного раствора методом фильтрования и их промывка растворителем; 4) перенесение кристаллов на чашку Петри с фильтровальной бумагой и их *высушивание*.

Насыщенный раствор в кипящем растворителе готовят в приборе, изображенном на рисунке 3.1.

При использовании этанола ($T_{\text{кип}} = 78^{\circ}\text{C}$) нагревание прибора рекомендуется производить на водяной бане. В колбу 1 вносят очищаемое вещество и несколько кипячительных камешков 2, доливают растворитель в количестве, позволяющем смочить и покрыть кристаллы. Прибор нагревают до тех пор, пока не начнется равномерное ки-

пение растворителя и конденсация его в обратном холодильнике 3. После нескольких минут кипения часть твердого вещества должна раствориться. Затем периодически через холодильник небольшими порциями (по 1–2 мл) добавляют растворитель до полного растворения вещества. После каждого доливания растворителя смесь кипятят на протяжении нескольких минут, чтобы кристаллическая масса успела раствориться. Горячий раствор переливают в химический стакан на 50 мл для охлаждения и кристаллизации.

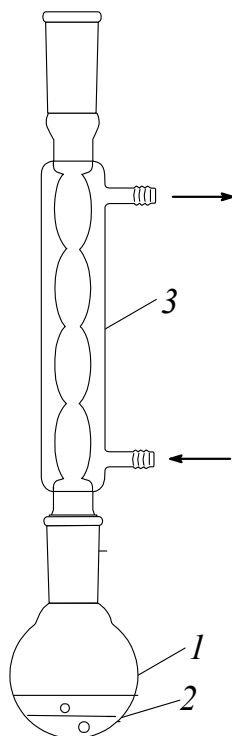


Рис 3.1. Прибор для окончательной очистки продукта реакции методом перекристаллизации из органического растворителя:
1 – круглодонная колба; 2 – кипяtilьные камешки; 3 – обратный холодильник

Если для перекристаллизации целевого продукта в качестве растворителя используется вода, то процесс приготовления насыщенного раствора проводят в химическом термостойком стакане соответствующего объема (преимущественно 100–250 мл). Другой стакан предназначен для добавления горячей воды. Оба стакана одновременно нагреваются на треноге с металлической сеткой или на электроплитке. При этом смесь эпизодически перемешивают стеклянной палочкой, а горячая вода добавляется порциями из другого стакана.

Процесс кристаллизации проводят медленно с целью получения более крупных и менее дефектных кристаллов. При быстром охлаждении образуются очень мелкие кристаллы с микротрещинами, которые имеют большую удельную поверхность и поэтому способные сорбировать большое количество примесей.

Фильтрация.

После завершения кристаллизации кристаллы отделяют от маточного раствора фильтрацией под вакуумом с использованием прибора, представленного на рисунке 3.2.

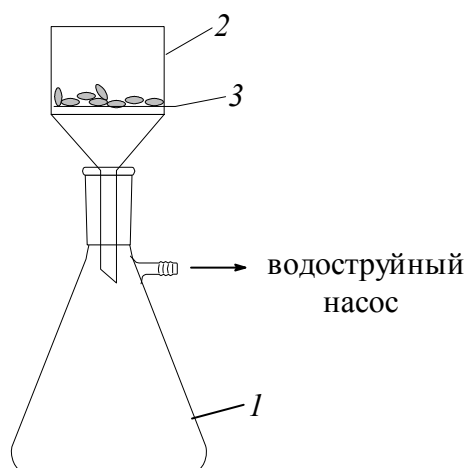


Рис 3.2. Прибор для фильтрации при пониженном давлении:
1 – колба Бунзена; 2 – воронка Бюхнера; 3 – фильтр с веществом

В воронку Бюхнера 2 вкладывают бумажный фильтр, диаметр которого должен быть на 1–2 мм меньше диаметра воронки и покрывать все отверстия. Колбу Бунзена 1 подключают к водоструйному насосу, фильтр смачивают растворителем, включают насос, раствор с кристаллами переносят в воронку. Затем кристаллы на фильтре 3 1–2 раза промывают небольшими порциями растворителя, чтобы удалить осевшие на поверхности примеси. Для этого снимают вакуум, кристаллы смачивают 2–4 мл охлажденного растворителя, осторожно перемешивают стеклянной палочкой до образования однородной массы. Включают водоструйный насос, растворитель отфильтровывают. Промывание кристаллов проводят осторожно, так как оно может привести к значительным потерям основного вещества, особенно если вещество заметно растворимо в холодном растворителе.

В завершении процесса кристаллы на фильтре отжимают стеклянной пробкой, пока не перестанет капать жидкость. Снимают шланг насоса с колбы Бунзена, затем отключают сам насос. Фильтр с веществом переносят в чашку Петри, разрыхляют шпателем, накрывают кусочком фильтровальной бумаги и высушивают на воздухе или в сушильном шкафу. Температура в сушильном шкафу должна быть на 10–15°C ниже температуры плавления высушиваемого вещества, иначе оно расплавится и впитается в фильтровальную бумагу.

Контрольные вопросы

1. На различии каких свойств твердых веществ основан процесс перекристаллизации как метод очистки?
2. Почему примеси наиболее полно переходят в маточный раствор при кристаллизации?
3. Охарактеризуйте кратко все стадии процесса кристаллизации. Перечислите все действия, необходимые для приготовления насыщенного раствора очищаемого вещества при температуре кипения растворителя.
4. Почему надо готовить именно насыщенный раствор? К чему может привести избыток растворителя?
5. С какой скоростью и почему следует проводить процесс охлаждения горячего раствора?
6. В чем отличие методики перекристаллизации при использовании в качестве растворителя воды?
7. Как правильно подготовить бумажный фильтр для воронки Бюхнера? Чем его надо смочить перед процессом фильтрования?
8. В какой последовательности требуется включать и выключать прибор для фильтрования под вакуумом?
9. С какой целью и как проводится промывка кристаллов растворителем при фильтровании?
10. К чему может привести использование большого количества растворителя при промывании кристаллов?
11. Каким образом высушивается очищенное вещество?

3.2. Синтезы

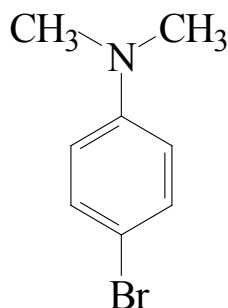
Синтез № 1

(электрофильное замещение в ароматическом ряду)

4-бром-*N,N*-диметиланилин

Коэффициент загрузки K_n

Структурная формула синтезируемого вещества:



Выполнение синтеза

1. Пропись синтеза

Внимание! Бромирование проводить в вытяжном шкафу! Строго соблюдать меры предосторожности при работе с бромом! Перед работой приготовить раствор натрий-тиосульфата (или натрий-гидросульфита) и проверить кран капельной воронки!

1. Приготовление растворов реагирующих веществ. В химическом стакане объемом 200 мл растворяют 5 г *N,N*-диметиланилина в 10 мл уксусной кислоты; в конической колбе объемом 50 мл к 10 мл уксусной кислоты добавляют 3,5 г брома.

2. Осуществление реакции. Стакан с раствором *N,N*-диметиланилина помещают в баню с ледяной водой, и через капельную воронку при перемешивании прибавляют постепенно раствор брома в уксусной кислоте. Для завершения реакции смесь оставляют в ледяной воде на 10 мин.

3. Выделение 4-бром-*N,N*-диметиланилина из смеси после реакции и его предварительная очистка. Реакционную массу при хорошем перемешивании постепенно выливают в стакан с 500 мл холодной воды. Образовавшийся осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и хорошо промывают на фильтре водой.

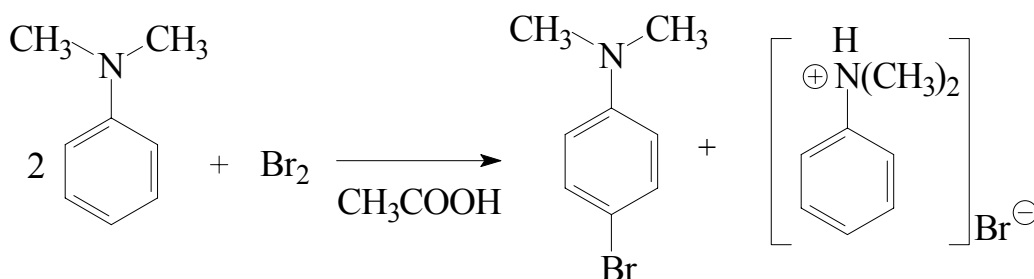
4. Окончательную очистку 4-бром-*N,N*-диметиланилина проводят методом кристаллизации из этилового спирта. Температура плавления 53–54°C.

Выход составляет 75% от теоретического.

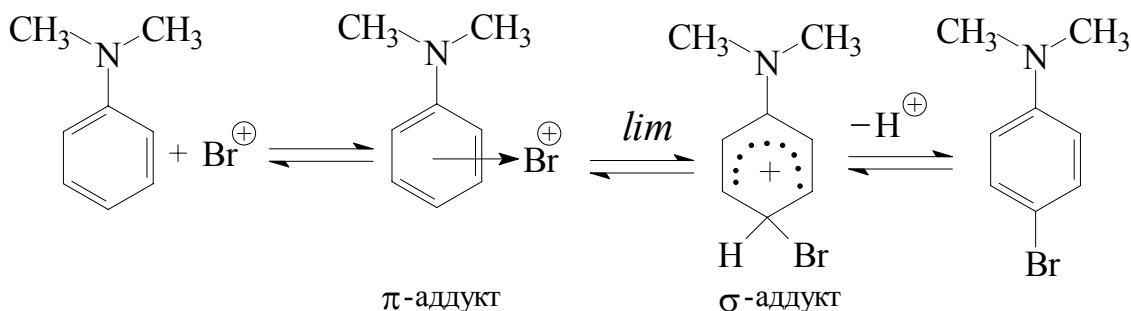
После взвешивания продукта проводят качественные реакции, подтверждающие строение продукта реакции (см. лабораторные работы № 3 и № 4).

2. Химизм процесса

1) Стехиометрическое уравнение реакции, лежащей в основе синтеза.



2) Механизм основной реакции.
 S_E (электрофильное замещение)



3) Уравнения побочных реакций.

Реакция протекает избирательно преимущественно в *пара*-положении вследствие сравнительно большого объема диметиламино-группы.

3. Характеристика процесса

В основе синтеза лежит реакция бромирования ароматического соединения, содержащего сильный активирующий электроно-донорный заместитель. Поэтому в отличие от бензола для бромирования диметиланилина не требуется катализатор для активации элек-

трофильного реагента. Реакция осуществляется в среде полярного растворителя уксусной кислоты, которая поляризует молекулу брома.

Реакцию проводят в гомогенной среде: оба компонента реакции – и субстрат (*N,N*-диметиланилин), и реагент (бром) – растворяются в уксусной кислоте.

Реакция экзотермическая, поэтому ее проводят при охлаждении, постепенном прибавлении брома и перемешивании.

4. Физические свойства исходных веществ и продукта реакции

В таблицу выписываются важнейшие физико-химические константы исходных веществ и продукта реакции. Для твердых органических веществ – молярная масса, температура плавления и растворимость. Для жидких органических веществ – молярная масса, температура кипения, показатель преломления, плотность и растворимость. Для неорганических веществ указывают только молярную массу, растворимость и плотность (для жидких веществ). Для минеральных кислот выписывают также их концентрацию (массовую долю), которая находится по плотности, указанной в прописи. Под таблицей записывают сведения о токсичности, пожароопасности и мерах безопасности при работе с веществами, используемыми в синтезе.

Таблица 3.1.

Физические свойства исходных веществ и продукта реакции

Структурная формула или название вещества	Молярная масса	$T_{\text{кип.}}$, °C	$T_{\text{пл.}}$, °C	n_D^{20}	Плотность, d_4^{20}	Растворимость, г/100г	
						в воде	в орг. растворителях

5. Расчет синтеза

При подготовке к выполнению синтеза необходимо оценить молярное соотношение реагирующих веществ, выявить вещество, взятое в наименьшем количестве, по которому определяется выход продукта.

1) расчет количества исходных веществ (моль) по прописи *проводят по формуле*

$$v = \frac{m}{M_r} = \frac{V \cdot d_4^{20}}{M_r}, \quad (1)$$

$$v = \frac{V \cdot d_4^{20} \cdot \omega}{100 \cdot M_r}, \quad (2)$$

где v – количество вещества, моль;

m – масса, г;

M_r – молярная масса, г/моль;

V – объем, мл;

d_4^{20} – относительная плотность органического вещества (1) или плотность раствора минеральной кислоты (2), г/мл;

ω – массовая доля минеральной кислоты в %.

2) Молярные соотношения компонентов реакции.

С целью выявления вещества, взятого в недостатке, и определения избытка других веществ рассчитывают их молярное соотношение. За единицу принимают вещество, взятое в наименьшем количестве (катализатор в расчет не принимается).

Таблица 3.2

Молярные соотношения компонентов реакции

Исходное вещество	Количество молей	Молярные соотношения
<i>N,N</i> -Диметиланилин		
Бром		

3) Расчет количества исходных веществ по заданию.

Если по заданию преподавателя загрузка компонентов реакции изменяется (указывается коэффициент пересчета загрузки), то необходимо произвести перерасчет количества всех исходных веществ, включая растворитель.

Таблица 3.3

Загрузка исходных веществ

Вещество	Требуется по прописи		Рассчитано в соответствии с заданием	
	г	мл	г	мл
<i>N,N</i> -Диметиланилин				
Уксусная кислота				

Бром				
Уксусная кислота				

6. Расчет выхода продукта реакции

Теоретический выход (ТВ) продукта реакции рассчитывается по исходному веществу, взятому в наименьшем молярном количестве с учетом коэффициента загрузки:

$$ТВ = \nu \cdot M_r \cdot K_{п},$$

где ν – число молей исходного вещества, взятого в наименьшем молярном количестве, моль;

M_r – молярная масса продукта реакции, г/моль;

$K_{п}$ – коэффициент загрузки.

7. Схемы приборов, используемых в синтезе

Схемы приборов аккуратно вычерчивают карандашом. Под каждой схемой приводят порядковый номер рисунка и подпись к нему, отражающую конкретное назначение прибора в данном синтезе.

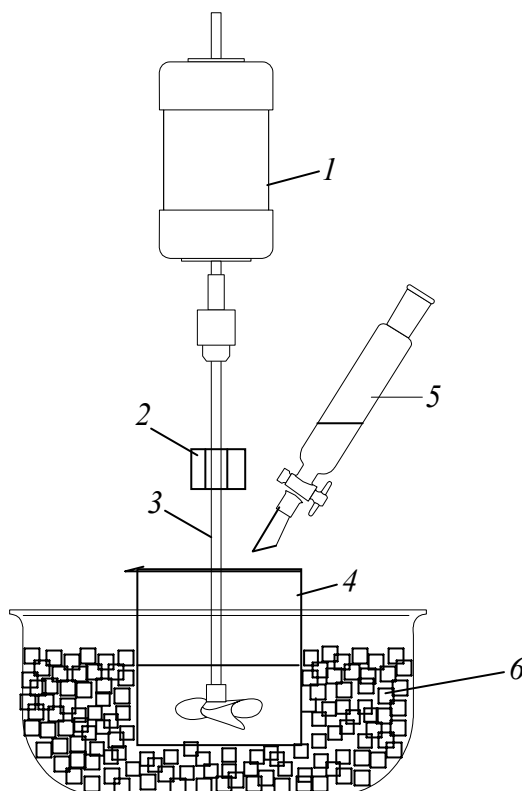


Рис 3.3. Прибор для осуществления реакции бромирования диметиланилина:
 1 – мотор; 2 – пробка с отверстием; 3 – мешалка; 4 – химический стакан;
 5 – капельная воронка; 6 – охлаждающая баня со льдом

Прибор для выделения и предварительной очистки продукта реакции фильтрованием показан на рис.3.2. Прибор для окончательной очистки продукта реакции методом перекристаллизации из органического растворителя изображен на рис. 3.1.

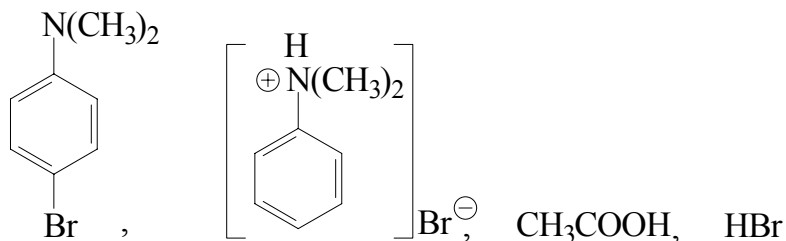
8. Экспериментальная часть

1) Приготовление реакционной смеси и осуществление реакции проводилось в соответствии с прописью синтеза (если были какие-либо отклонения от прописи, то указывают их причины).

2) Состав смеси после реакции.

Приводятся структурные формулы всех веществ, содержащихся в реакционной смеси. Если в смеси присутствует осадок, то указывается, какие из веществ находятся в осадке, какие в растворе; если смесь состоит из двух слоев (водного и органического), то указывается состав каждого слоя.

Реакционная смесь представляет собой раствор зеленоватого цвета, содержащий следующие вещества:



N,N-Диметиланилин обладает большей основностью, чем 4-бром-*N,N*-диметиланилин, поэтому образует с бромоводородной кислотой соль.

3) Выделение продукта реакции и его предварительная очистка.

Описываются физические и химические методы, с помощью которых выделяется продукт реакции и удаляются примеси. Если используются химические методы, то приводятся соответствующие уравнения реакций.

Реакционную смесь при хорошем перемешивании выливают в стакан с холодной водой. При этом происходит разделение целевого продукта и примесей. Нерастворимый в воде 4-бром-*N,N*-диметиланилин выпадает в осадок, растворимые вещества остаются в растворе. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и хорошо промывают водой для удаления растворимых примесей.

4) Окончательная очистка продукта реакции. Указывается метод, с помощью которого осуществляется очистка: перекристаллизация, перегонка. Определяют константы целевого продукта и его массу.

Окончательная очистка продукта реакции осуществляется методом перекристаллизации из органического растворителя – этилового спирта.

9. Результаты синтеза

1) Вычисляется выход продукта в процентном отношении к теоретическому. Все полученные результаты записываются в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Выход и константы продукта реакции

Данные	Выход		T _{пл} , °C
	г	% от теоретического	
Получено			
Рассчитано			

2) Оценка собственных результатов. Производится оценка выхода продукта реакции и степени его чистоты.

Подпись студента

Подпись преподавателя.

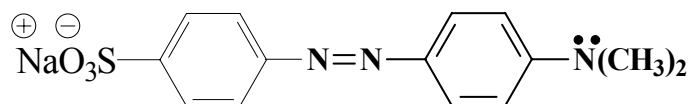
Контрольные вопросы

1. Сравните реакционную способность диметиланилина и бензола в реакции бромирования.
2. Какую роль выполняет уксусная кислота в данном синтезе?
3. Опишите меры предосторожности работы с бромом.

4. Почему при проведении реакции необходимо охлаждение, постепенное добавление брома и перемешивание?
5. Приведите состав смеси после реакции.
6. Почему избыток диметиланилина в смеси после реакции содержится в виде соли, а целевой продукт – в виде свободного основания? Сравните основность этих аминов.
7. Объясните, почему реакционную смесь выливают в воду?
8. От каких веществ очищается продукт реакции при фильтровании и его промывке на воронке Бюхнера?
9. Каким методом проводится окончательная очистка продукта реакции и на чем она основана?
10. Какими качественными реакциями и пробами можно доказать строение целевого продукта? Приведите уравнения реакций.

Синтез №2 (реакции диазотирования и азосочетания) Метилоранжевый (гелиантин)

Коэффициент загрузки $K_{\text{п}}$.



1. Пропись синтеза

Выполнение синтеза

Первая стадия – получение диазосоставляющей (соли диазония)

В химический стакан объемом 50 мл к 1 г сульфаниловой кислоты приливают 0,1 г натрий-гидроксида в 2,5 мл воды и при легком нагревании и перемешивании добиваются ее полного растворения (раствор должен иметь щелочную среду). К полученному щелочному раствору сульфаниловой кислоты приливают раствор 0,4 г натрий-нитрита в 5 мл воды и охлаждают до 2–5 °С. В химический стакан объемом 100 мл вносят 0,5 мл концентрированной соляной кислоты, 2 мл воды, охлаждают ледяной водой и постепенно при перемешивании приливают смесь сульфаниловой кислоты и натрий-нитрита. Через несколько минут выделяется белый порошкообразный осадок соли диазония.

Вторая стадия – получение метилоранжа

1. Приготовление азосоставляющей. В маленьком химическом стакане растворяют 1 г *N,N*-диметиланилина в разбавленной соляной кислоте (0,85 мл концентрированной соляной кислоты в 10 мл воды), раствор перемешивают и охлаждают ледяной водой.

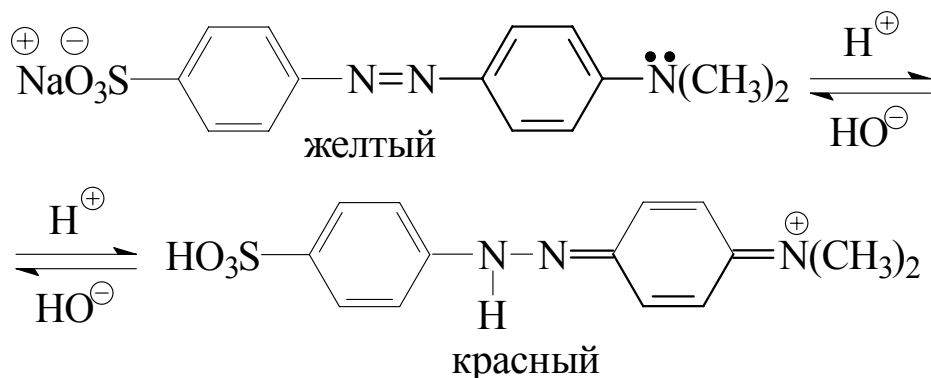
2. Осуществление реакции азосочетания. К суспензии соли диазония при перемешивании приливают раствор *N,N*-диметиланилина и добавляют раствор 0,4 г натрий-гидроксида в 2,5 мл воды до явно щелочной реакции.

3. Выделение метилоранжа из смеси после реакции. Реакционную смесь оставляют на 1–2 ч для кристаллизации натриевой соли красителя, затем оранжевый осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера.

3. Окончательную очистку метилоранжа производят перекристаллизацией из воды. Образуются блестящие оранжевые листочки.

Выход составляет 80% от теоретического.

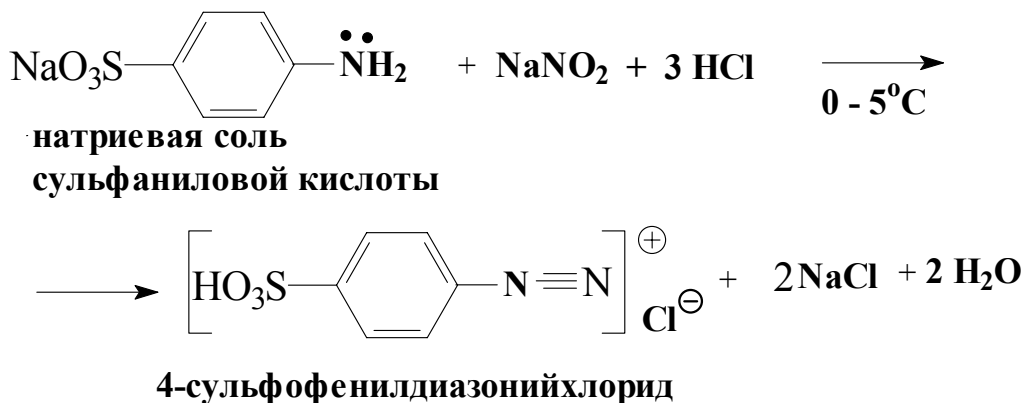
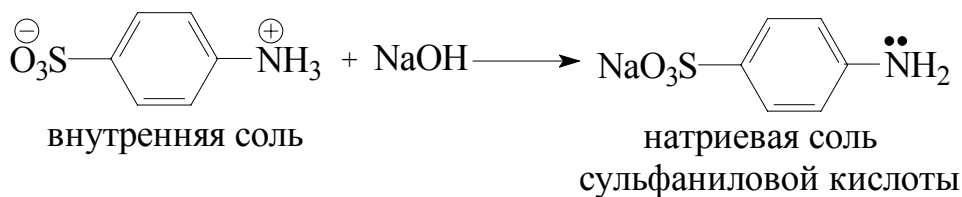
После взвешивания сухого вещества необходимо проверить его индикаторные свойства, определить его цвет в кислой и щелочной среде.



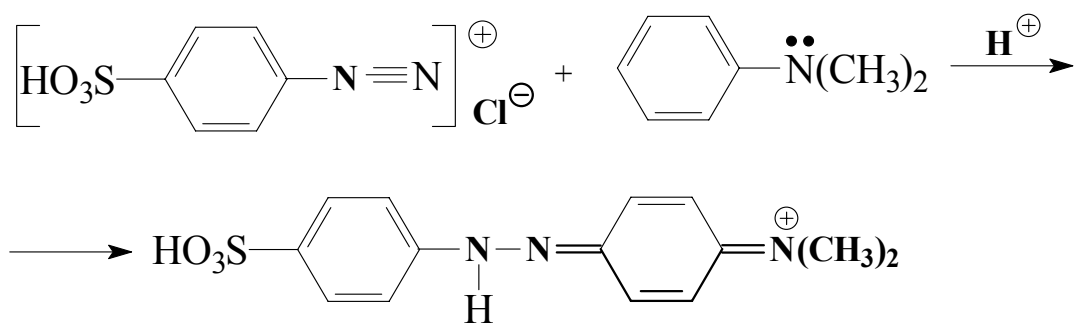
2. Химизм процесса

1) Стехиометрическое уравнение реакции, лежащей в основе синтеза.

Стадия диазотирования



Стадия азосочетания



4-(4-N,N-диметиламинофенилазо)бензолсульфоная кислота

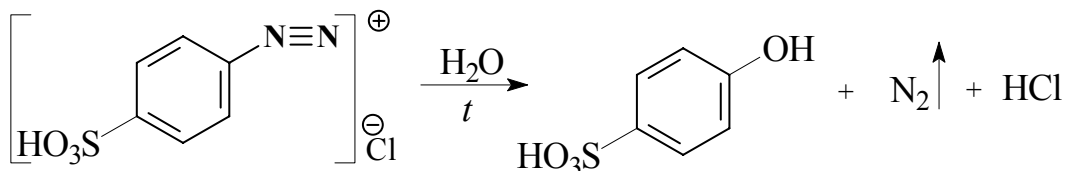
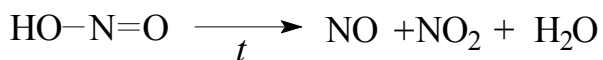
2) Механизм основной реакции.

Диазотирование: реакция первичных ароматических аминов с азотистой кислотой с образованием солей диазония (S_E - электрофильное замещение по атому азота в сульфаниловой кислоте).

Азосочетание: взаимодействие солей диазония с ароматическими соединениями, содержащими сильные электронодонорные заместители (фенолами, ароматическими аминами и их производными), приводящее к образованию азосоединений (S_E - электрофильное замещение атома водорода в бензольном кольце N,N-диметиланилина на катион диазония).

3) Уравнения побочных реакций.

При несоблюдении температурного режима диазотирования происходит разложение неустойчивых веществ: азотистой кислоты и соли диазония. В водном растворе диазогруппа замещается на гидроксил, поэтому в составе смеси после реакции всегда присутствует некоторое количество соответствующего фенола.



3. Характеристика процесса

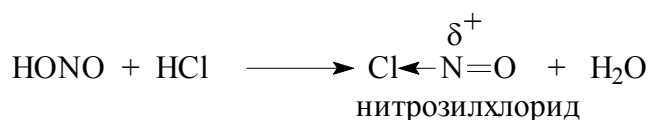
Синтез азокрасителя осуществляется в две стадии: 1) диазотирование сульфаниловой кислоты, 2) азосочетание образующейся соли диазония с *N,N*-диметиланилином.

Диазотирование осуществляют в сильноокислой среде. Минеральная кислота необходима:

а) для образования азотистой кислоты



б) для активации азотистой кислоты с целью получения электрофильной частицы – нитрозилхлорида



в) для предотвращения побочной реакции образования диазоаминосоединения.

При диазотировании сульфаниловой кислоты используется «обратный» метод диазотирования. Сульфаниловую кислоту сначала растворяют в растворе натрий-гидроксида и смешивают с раствором натрий-нитрита, а затем полученный раствор приливают к раствору соляной кислоты. При этом сульфаниловая кислота переходит в растворимое состояние и ароматический амин выделяется из внутренней соли в виде свободного основания.

Реакция экзотермична, поэтому во избежание протекания побочных реакций разложения азотистой кислоты и соли диазония ее проводят при сильном охлаждении при перемешивании и при постепенном смешивании растворов.

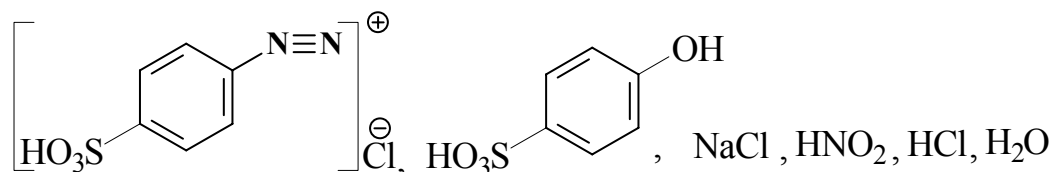
2) Азосочетание также проводят при охлаждении, постепенном смешивании реагентов и перемешивании для снижения вклада побочной реакции гидролиза соли диазония.

Пункты 4–7 см. синтез №1.

8. Экспериментальная часть

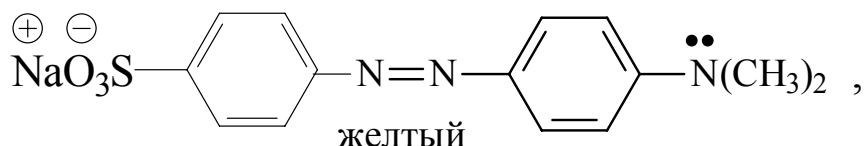
1) Приготовление реакционной смеси и осуществление реакции проводилось в соответствии с прописью синтеза (если были какие-либо отклонения от прописи, то указывают их причины).

2) Состав смеси после реакции диазотирования:



3) Соль диазония из реакционной смеси не выделяют, осуществляют реакцию азосочетания и добавляют раствор натрия-гидроксида до щелочной реакции для образования натриевой соли красителя.

4) Состав смеси после реакции азосочетания



Выделение продукта реакции и его предварительная очистка.

Для выделения азокрасителя реакционную смесь оставляют на 1 – 2 ч для кристаллизации натриевой соли красителя, затем выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера. При этом продукт реакции отделяется от растворимых в воде неорганических примесей.

4) Окончательная очистка метилоранжа от органических примесей осуществляется методом перекристаллизации из воды.

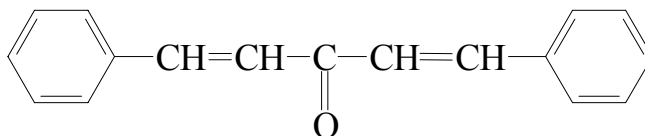
Контрольные вопросы

1. В результате каких реакций получается азокраситель?
2. Какая реакция называется реакцией диазотирования?
3. Почему необходимо использовать свежеприготовленный раствор соли диазония?
4. При какой температуре и почему следует проводить реакцию диазотирования?
5. Почему в реакции диазотирования используется избыток минеральной кислоты?
6. Почему при диазотировании необходимо постепенное смешивание реагирующих веществ и перемешивание?
7. Каковы токсичность и меры безопасности при работе с ароматическими аминами и натрий-нитритом?
8. Проанализируйте состав смеси после реакции диазотирования и реакции азосочетания.
9. Какая реакция называется реакцией азосочетания?
10. Можно ли промывать водой кристаллы азокрасителя в процессе фильтрования?
11. Как проявляются индикаторные свойства метилоранжа?
12. Каким методом проводится окончательная очистка продукта реакции и на чем она основана?

Синтез № 3 (реакции карбонильных соединений с нуклеофильными реагентами)

Дибензальацетон

Коэффициент загрузки.



1. Пропись синтеза

Выполнение синтеза

1. Приготовление растворов реагирующих веществ. В конической колбе смешивают 7,5 мл бензальдегида и 2,8 мл ацетона. В химическом стакане объемом 250 мл готовят водно-спиртовой раствор катализатора, для чего в 75 мл воды растворяют 7,5 г натрий-

гидроксида, добавляют 60 мл этилового спирта и помещают в водяную баню. стакан снабжают механической мешалкой и термометром (рис. 3.4).

2. Осуществление реакции. Реакцию проводят при перемешивании путем двукратного добавления к раствору катализатора смеси реагирующих веществ. При энергичном перемешивании к спиртовому раствору натрий-гидроксида прибавляют половину смеси бензальдегида и ацетона. При этом температуру реакционной смеси поддерживают на уровне 20–25°C. (При более низкой температуре продукт выделяется в виде масла, при температуре выше 30°C идет побочная реакция). Через 2-3 мин начинается выделение осадка, перемешивание продолжают 15 мин и затем приливают вторую половину смеси бензальдегида и ацетона. Для завершения реакции реакционную смесь перемешивают еще 30 мин. Выпадает светло-желтый кашицеобразный осадок.

3. Выделение дибензальацетона из смеси и его предварительная очистка. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают водой.

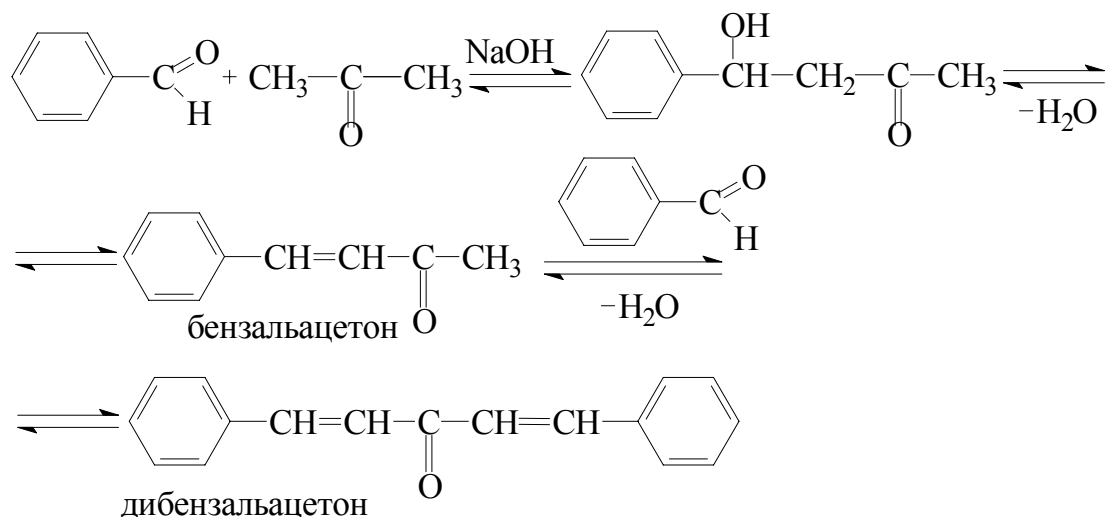
4. Окончательную очистку дибензальацетона осуществляют перекристаллизацией из этилацетата, ацетона или спирта. Температура плавления 112°C.

Выход 75% от теоретического.

После взвешивания продукта проводятся качественные реакции, подтверждающие строение дибензальацетона (см. лабораторные работы №3 и №4).

2. Химизм процесса

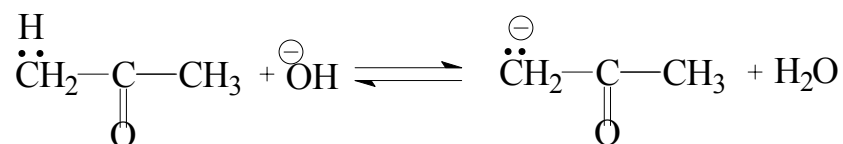
1) Стехиометрическое уравнение реакции, лежащей в основе синтеза – **альдольно-критоновой конденсации.**



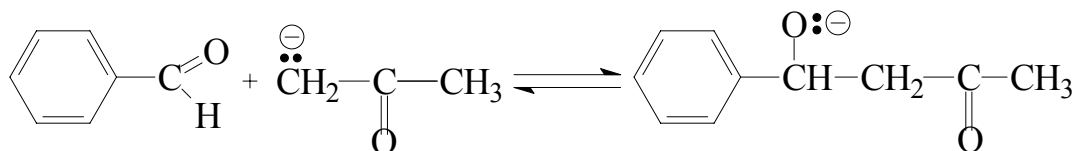
2) Механизм основной реакции – альдольная конденсация – A_N – нуклеофильное присоединение.

Субстрат – карбонильная компонента – бензальдегид, реагент – метиленовая компонента – ацетон, катализатор – основание.

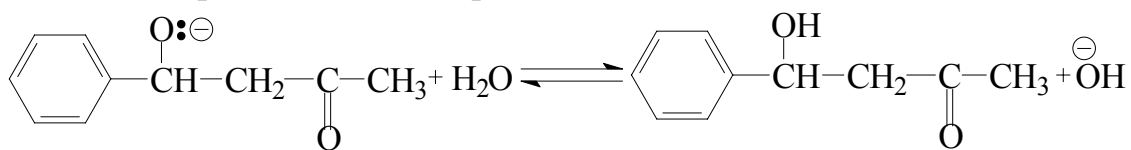
Активация реагента:



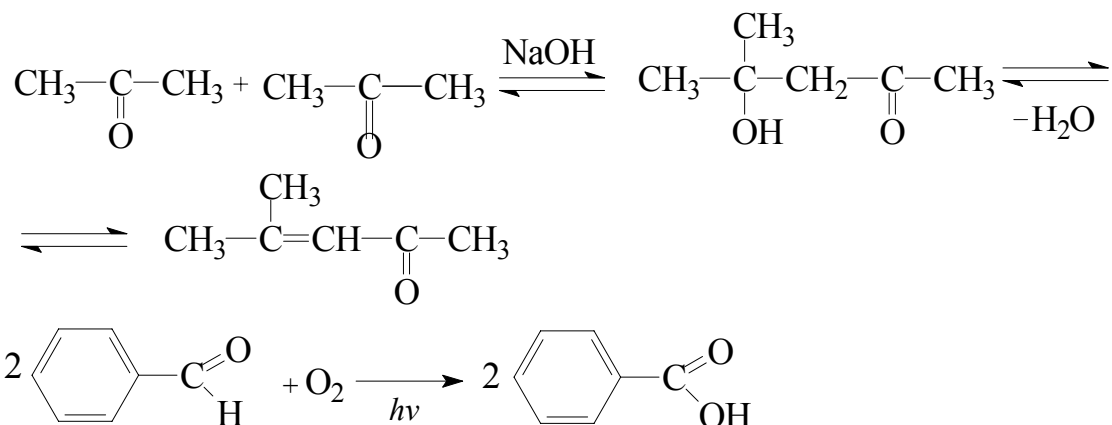
Присоединение:



Регенерация катализатора:



3) Уравнения побочных реакций:



3. Характеристика процесса

В основе синтеза лежит реакция Кляйзена–Шмидта (альдольно-кетоновой конденсации). В качестве субстрата выступает бензальдегид – ароматический альдегид, в качестве нуклеофильного реагента – ацетон – алифатический кетон. Реакция протекает в условиях основного катализа, роль которого заключается в активации реагента.

Реакция проводится в гомогенной среде, для чего используют водно-спиртовой раствор. Реакция экзотермическая, поэтому она проводится при охлаждении и при перемешивании.

Пункты 4–6 см. синтез №1

7. Схемы приборов, используемых в синтезе

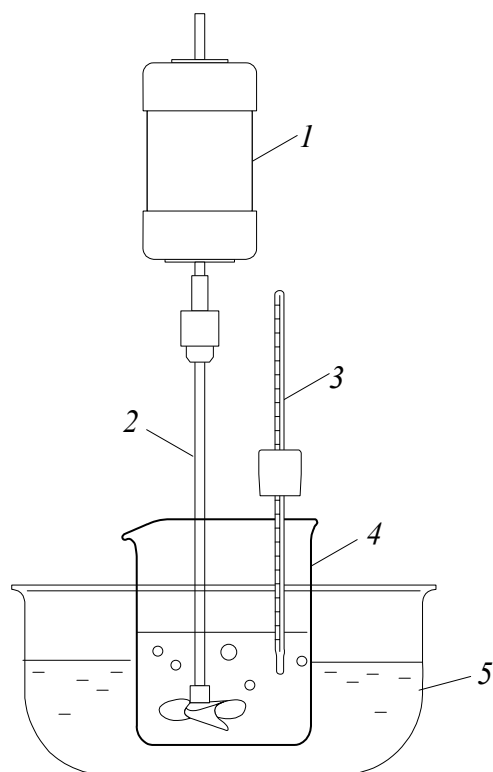


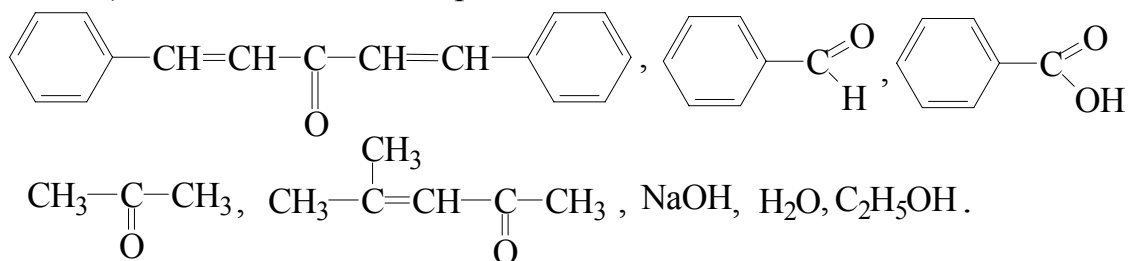
Рис. 3.4. Прибор для проведения реакции конденсации:
 1 – мотор; 2 – мешалка; 3 – термометр; 4 – химический стакан; 5 – водяная баня

Прибор для выделения и предварительной очистки продукта реакции фильтрованием под вакуумом показан на рис.3.2. Прибор для окончательной очистки продукта реакции методом перекристаллизации из органического растворителя изображен на рис. 3.1.

8. Экспериментальная часть

1) Приготовление реакционной смеси и осуществление реакции проводилось в соответствии с прописью синтеза (если были какие-либо отклонения от прописи, то указывают их причины).

2) Состав смеси после реакции:



3) Выделение продукта реакции и его предварительная очистка. Выделившийся осадок желтого цвета отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают водой для удаления растворимых в воде примесей.

4) Окончательная очистка продукта реакции от органических примесей осуществляется методом перекристаллизации из органического растворителя – этилацетата.

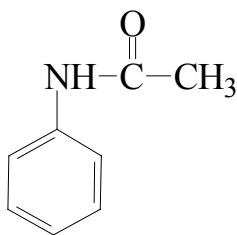
9. См. синтез №1.

Контрольные вопросы

1. Какая реакция лежит в основе синтеза дибензальацетона и по какому механизму она протекает?
2. Какой компонент является субстратом, какой реагентом?
3. Для чего используется в этом синтезе натрий-гидроксид, этиловый спирт?
4. Почему при проведении реакции необходимо поддерживать определенную температуру, постепенно смешивать реагенты, перемешивать реакционную смесь?
5. Приведите состав смеси после реакции.
6. Для чего необходимо промывать осадок водой?
7. Каким методом проводится окончательная очистка продукта реакции и на чем она основана?

Синтез № 4

Ацетанилид (ацилирование)



1. Пропись синтеза

Выполнение синтеза

Внимание! Реакция ацилирования уксусным ангидридом проводится в вытяжном шкафу!

1. **Приготовление эмульсии анилина.** В химический стакан объемом 100 мл помещают 9,3 мл анилина, 30 мл воды и стеклянной палочкой энергично перемешивают содержимое.

2. **Осуществление реакции.** Продолжая перемешивание, к эмульсии анилина добавляют 11 г уксусного ангидрида. Реакционная смесь разогревается и превращается в густую пасту.

3. **Выделение ацетанилида из смеси после реакции и его предварительная очистка.** Смесь охлаждают в ледяной бане. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают небольшим количеством холодной воды.

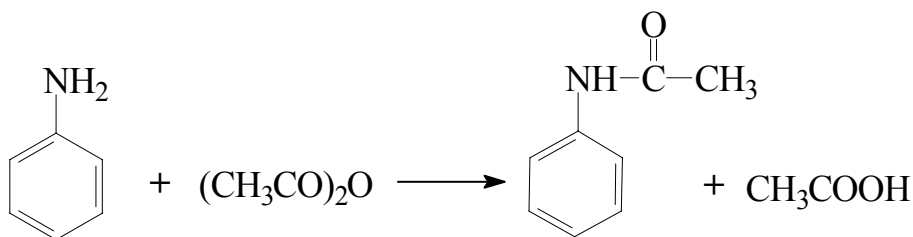
4. **Окончательную очистку ацетанилида** осуществляют перекристаллизацией из воды. Температура плавления 114°C.

Выход составляет 65% от теоретического.

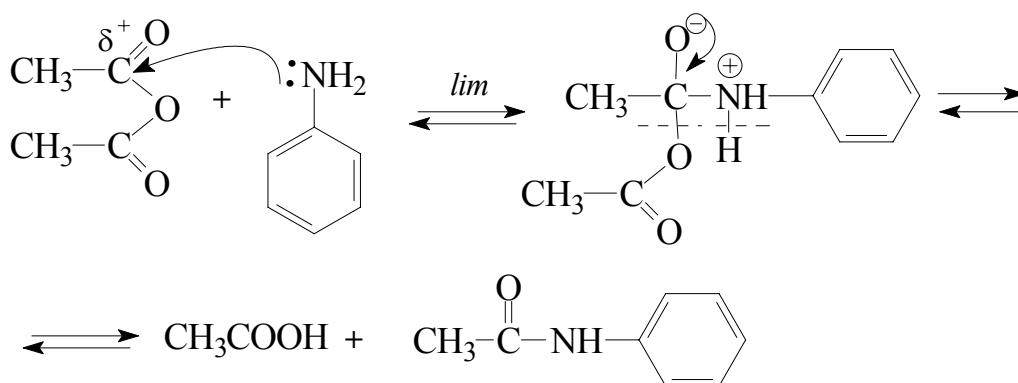
После взвешивания продукта проводятся качественные реакции на исходное вещество синтеза – анилин (см. лабораторную работу № 4).

2. Химизм процесса

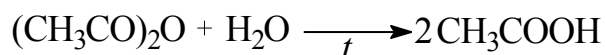
1) Стехиометрическое уравнение реакции, лежащей в основе синтеза:



2) Механизм основной реакции S_N через стадию A_N :



3) Уравнение побочной реакции:



3. Характеристика процесса

В основе синтеза лежит реакция ацилирования анилина. Уксусный ангидрид является сильным ацилирующим средством, поэтому реакция протекает легко при комнатной температуре. Реакция протекает в гетерогенной среде, поэтому для ускорения процесса вначале приготавливают эмульсию анилина и реакцию осуществляют при интенсивном перемешивании.

Пункты 4-6 см. синтез №1.

7. Схемы приборов, используемых в синтезе

1) Реакция ацилирования проводится в химическом стакане при перемешивании стеклянной палочкой.

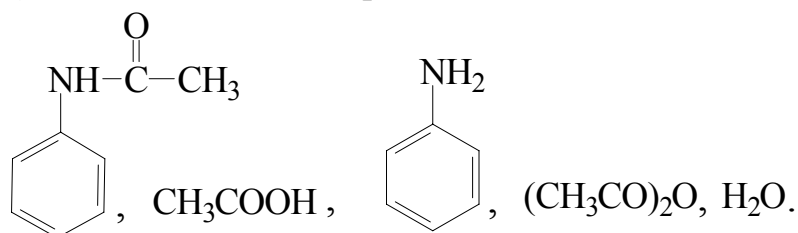
2) Прибор для выделения и предварительной очистки продукта реакции фильтрованием под вакуумом изображен на рис.3.2.

3) Окончательная очистка продукта реакции проводится в химическом стакане методом перекристаллизации из воды (см. стр. 37).

8. Экспериментальная часть

1) Приготовление реакционной смеси и осуществление реакции проводилось в соответствии с прописью синтеза (если были какие-либо отклонения от прописи, то указывают их причины).

2) Состав смеси после реакции:



3) Выделение продукта реакции и его предварительная очистка. Смесь охлаждают на ледяной бане для более полного выделения ацетанилида, так как он растворим в горячей воде. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают небольшим количеством воды

для удаления растворимых в воде примесей. Используют небольшое количество воды, чтобы снизить потери ацетанилида.

4) Окончательная очистка продукта реакции от органических примесей осуществляется методом перекристаллизации из органического растворителя – этилацетата.

9. См. синтез №1.

Контрольные вопросы

1. Сравните реакционную способность уксусного ангидрида, ацетилхлорида и уксусной кислоты в реакциях ацилирования.

2. Каковы токсичность, пожароопасность и меры безопасности при работе с уксусным ангидридом и анилином?

3. Почему для осуществления синтеза ацетанилида необходимо предварительно приготовить эмульсию анилина и проводить реакцию при интенсивном перемешивании?

4. Приведите состав смеси после реакции.

5. Почему смесь перед фильтрованием необходимо охлаждать на ледяной бане?

6. Для чего необходимо промывать осадок небольшим количеством холодной воды?

7. Каким методом проводится окончательная очистка продукта реакции и на чем она основана?

8. Объясните, почему продукт синтеза ацетанилид не дает таких качественных реакций, как анилин?

НАБОР РЕАКТИВОВ В ШТАТИВЕ

- | | |
|---|--|
| 1. Вода дистиллированная | 20. Этанол |
| 2. Br ₂ + H ₂ O, 1% | 21. Этилэтаноат |
| 3. KMnO ₄ , 1% | 22. KOH, 10% |
| 4. Na ₂ CO ₃ , 5% | 23. NaOH, 20% |
| 5. NaHCO ₃ , 5% | 24. NaNO ₂ , 20% |
| 6. NaOH, 5% | 25. NaHSO ₃ , насыщ. раствор |
| 7. CuSO ₄ , 5% | 27. AgNO ₃ , 4% |
| 8. FeCl ₃ , 1% | 28. NH ₂ OH · HCl, 3% |
| 11. Гексан | 30. H ₂ SO ₄ , 20% |
| 12. Гекс-1-ен | 32. Формальдегид (метаналь) 40% |
| 13. Гекс-1-ин | 36. Анилин |
| 14. Метилбензол (толуол) | 38. β-Нафтол, 10% в NaOH |
| 15. 2-Бромпропан | 41. Бензойная кислота |
| 16. Этановая (уксусная) кислота | 42. Натрий металлический |
| 17. Фенол | 43. CuSO ₄ , безводный |
| 18. Прапанон (ацетон) | 49. Фенолфталеин, 1% |
| 19. Этан-1,2-диол (этиленгликоль) | 50. Метилоранж, 0,2% |

ЛИТЕРАТУРА

1. Органическая химия. Реакционная способность основных классов органических соединений: учебное пособие для студентов химико-технологических специальностей / А. Э. Щербина [и др.] – Минск: БГТУ, 2000. – 612, [1] с.: ил.

2. Міляшкевіч, Я.Г. Арганічная хімія: лабараторныя работы для студэнтаў нехімічных спецыяльнасцей / Я.Г. Міляшкевіч, Л.В. Чырыч – Мінск: БДТУ, 1999. – 55, [1] с.: ил.

3. Толкач, В.Я. Арганічная хімія з асновамі біяхіміі раслін: вучэбна-метадычны дапаможнік для студэнтаў завочнай формы навучання спецыяльнасці 1-75 01 01 “Лясная гаспадарка” / В.Я. Толкач, Я.Г. Міляшкевіч. – Мінск: БДТУ, 2005. – 70, [1] с.: ил.

4. Органическая химия : лабораторный практикум для студентов химико-технологических специальностей / А. Э. Щербина [и др.] – Минск: БГТУ, 2006. – 400, [1] с.: ил.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	5
1.1. Определение основных физических констант жидких веществ	5
Лабораторная работа №1	8
1.2. Определение основных физических констант твердых веществ	10
Лабораторная работа №2	12
2. СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	14
2.1. Свойства углеводов и галогенопроизводных	14
Лабораторная работа №3	18
2.2. Свойства основных кислород- и азотсодержащих производных углеводов	23
Лабораторная работа №4	28
3. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО СИНТЕЗУ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	36
3.1. Перекристаллизация	36
3.2. Синтезы	39
Синтез №1. 4-Бром- <i>N,N</i> -диметиланилин	39
Синтез №2. Метилловый оранжевый	47
Синтез №3. Дибензальацетон.....	52
Синтез №4. Ацетанилид.....	56
Набор реактивов в штативе	60
Литература	60

Учебное издание

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Составители:

Селиверстова Тамара Семеновна

Толкач Ольга Ярославовна

Редактор *О.П. Соломевич*

Подписано в печать 10.2008. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. . Уч.-изд. л.
Тираж экз. Заказ .

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова. 13а.
ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова. 13.
ЛП № 02330/0056739 от 22.01.2004.