

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А. Д. Алексеев, И. П. Антонец, С. Г. Михаленок

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Рекомендовано

*учебно-методическим объединением высших учебных заведений
Республики Беларусь по химико-технологическому образованию
в качестве учебно-методического пособия для студентов высших
учебных заведений, обучающихся по специальностям 1-48 01 04
«Технология электрохимических производств» и 1-47 02 01
«Технология полиграфических производств»*

Минск 2010

УДК 547(076.5)

ББК 24.2я73

А-47

Рецензенты:

кафедра химии Белорусского государственного
педагогического университета им. М. Танка
(кандидат химических наук, доцент *Ф. Ф. Лахвич*);
профессор кафедры аналитической химии
Белорусского государственного университета,
доктор химических наук *С. М. Лещов*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Алексеев, А. Д.

А47 Органическая химия: учеб.-метод. пособие по выполнению лабораторных работ для студентов специальностей 1-48 01 04 “Технология электрохимических производств”, 1-47 02 01 “Технология полиграфических производств” /А. Д. Алексеев, И. П. Антоневиц, С. Г. Михаленок.— Минск : БГТУ, 2010.—99с.
ISBN 978-985-434-962-6.

В учебно-методическом пособии рассмотрены вопросы подготовки и выполнения лабораторных работ по свойствам основных классов органических соединений, их синтезу, методам выделения, очистки и идентификации. Каждой работе предшествует теоретический раздел и набор контрольных вопросов. Издание предназначено для выполнения лабораторного практикума по органической химии студентами технологических специальностей в области электрохимии и полиграфии.

УДК 547(076.5)

ББК 24.2я73

ISBN 978-985-434-962-6

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2010

© Алексеев А.Д., Антоневиц И. П.,
Михалёнок С. Г., 2010

ПРЕДИСЛОВИЕ

Органическая химия, несмотря на развитую теорию, в значительной мере представляет собой экспериментальную науку, при изучении которой, кроме достаточно большого объема теоретических знаний, студент должен усвоить и методы практической работы с органическим веществом. Поэтому лабораторный практикум является важнейшим этапом учебного процесса, на котором происходит закрепление теоретических знаний, выработка необходимых технических навыков работы, способности планировать химический эксперимент и правильно оценивать полученный результат.

Пособие состоит из предисловия, трех частей, приложения и списка литературы. Часть 1 включает две лабораторные работы по основным техническим приемам, используемым для очистки и определения физико-химических констант органических соединений; часть 2 содержит две лабораторные работы по идентификации углеводов и их галоген- и кислородсодержащих производных; часть 3 посвящена синтезу органических соединений.

Лабораторные работы по свойствам углеводов и их производных имеют целью ознакомить с реакциями основных классов органических соединений с помощью простейших пробирочных опытов. Эти работы позволяют закрепить теоретический материал и развить навыки самостоятельного химического исследования, так как выполняются в виде аналитических задач.

В учебных работах по выделению, очистке и идентификации органических соединений, студент осваивает разнообразные технические приемы: различные виды перегонки, перекристаллизации, промывки, высушивания и определение физико-химических констант ($T_{\text{пл}}$, $T_{\text{кип}}$, n_D^{20}). Данные лабораторные работы позволяют научить приемам работы с веществом до выполнения синтеза, кроме того, содержат элементы исследования.

Синтезы предлагаются по важнейшим темам дисциплины: «Реакции электрофильного замещения в аренах и их производных», «Дiazотирование и азосочетание», «Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного и ненасыщенного атома углерода». Целью их является не только усвоение теории, но и овладение химическими расчетами, способами осуществления реакций и их контроля, управления равновесными процессами и определения момента их окончания. Выполняя синтезы, студенты закрепляют навыки по выделению, очистке и иден-

тификации органических соединений, полученные на предыдущих лабораторных работах.

Каждая работа содержит краткое рассмотрение теории по данной теме и вопросы для самоконтроля и собеседования перед допуском к выполнению лабораторной работы и ее защиты.

В приложениях представлены: правила безопасной работы в лаборатории органической химии; таблицы физико-химических свойств веществ, предлагаемых в лабораторных работах; схемы приборов, используемых для синтеза и очистки органических соединений; таблица плотностей растворов кислот и оснований; список реактивов в штативе-лаборатории; форма журнала для выписки химической посуды.

Учебно-методическое пособие по выполнению лабораторных работ по органической химии предназначено для студентов очной формы обучения специальностей 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств» и 1-47 02 01 «Технология полиграфических производств».

Часть 1. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ

1. Лабораторная работа № 1.

Перегонка при атмосферном давлении жидкого вещества

1.1. Порядок выполнения работы

- 1) Изучить теоретический материал по работе (см. п. 1.3–1.7).
- 2) Оформить работу в соответствии с образцом (см. п. 1.2).
- 3) Получить от преподавателя вещество.
- 4) Выписать необходимую посуду в отдельном журнале в соответствии с образцом (см. прил. 1) и получить ее.
- 5) При необходимости провести отделение водной фазы и высушивание вещества (см. п. 1.3, 1.4, рис. П.1).
- 6) Правильно собрать соответствующий прибор для перегонки (рис. П.2–П.5).
- 7) Провести перегонку, отдельно собирая предгон и основную фракцию в разные колбы (приемники). При этом следует:
 - соблюдать скорость проведения перегонки за счет регулировки интенсивности нагревания. Контроль осуществлять по скорости поступления дистиллята в приемник (должно быть 1–2 капли в секунду);
 - предгон отбирать, начиная от первой капли конденсата до установления постоянной температуры (начало перегонки индивидуального вещества);
 - сменив приемник, собрать основную фракцию;
 - завершить перегонку, оставив в перегонной колбе незначительное количество кубового остатка.
- 8) Взвесить основную фракцию вещества.
- 9) Определить показатель преломления.
- 10) Полученные экспериментальные данные внести в табл. 1.1, по справочнику найти физические константы ($T_{\text{кип}}$ и n_D^{20}) веществ, которые наиболее соответствуют экспериментальным данным.
- 11) Проверить у преподавателя правильность определения вещества, записать вывод. Защитить работу.

1.2. Образец оформления работы

Следует письменно ответить на приведенные ниже вопросы.

- 1) Какие вещества можно очистить с помощью перегонки?
- 2) На различии в каком физическом свойстве основано разделение веществ в процессе перегонки?

- 3) Что такое экстракция? Представьте схему прибора для проведения экстракции.
- 4) Почему осушитель связывает воду и как отделить его от вещества?
- 5) На чем основан выбор прибора для перегонки? Представьте схемы используемых приборов. Укажите, какой из них используется в вашем случае?
- 6) Как должна быть заполнена перегонная колба?
- 7) Зачем нужны «кипятильники», когда их следует вносить в жидкость?
- 8) От чего зависит выбор нагревательного прибора?
- 9) Как правильно установить термометр при перегонке?
- 10) По каким признакам можно отличить перегонку смеси от перегонки индивидуального вещества?
- 11) С какой скоростью проводится перегонка?
- 12) Что представляет собой «предгон»?
- 13) Как определить начало и конец перегонки основной фракции смеси?
- 14) В каком интервале температур должно перегоняться чистое вещество?
- 15) Когда следует завершить перегонку?
- 16) Что такое температура кипения?
- 17) Как наличие примесей и давление влияет на $T_{\text{кип}}$?
- 18) В каком случае вносится поправка на выступающий столбик ртути?
- 19) На каком этапе перегонки необходимо измерять $T_{\text{кип}}$ вещества?
- 20) Что представляет собой показатель преломления?
- 21) Как называется прибор для определения показателя преломления?
- 22) Как температура влияет на показатель преломления?
- 23) Результаты перегонки внести в таблицу 1.1.

Таблица 1.1.

Результаты перегонки

Исходное количество, г (мл)	Растворитель, мл	Получено после перегонки, г	Выход, %	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$		Показатель преломления (n_D^{20})	
				экспериментальная	литературная	экспериментальный	литературный

Вывод: неизвестное вещество – структурная формула и название.

Дата.

Подпись преподавателя.

Экстракция

Экстракция – это процесс извлечения вещества из одной жидкой или твердой фазы в другую жидкую фазу. Для системы из двух жидких фаз применяют несмешивающиеся жидкости. Экстракция основана на различной растворимости веществ в разных растворителях. В органическом синтезе этот метод часто используется для удаления водорастворимых примесей из жидких или растворов органических веществ (промывка), а также для извлечения веществ с помощью растворителей. Экстракцию можно проводить в периодическом (более простой способ) или непрерывном режиме (*перколяция*).

Растворитель для экстракции органического вещества не должен растворяться в воде, но должен хорошо растворять очищаемое вещество, иметь невысокую температуру кипения (почему?). Наиболее часто для экстракции применяют диэтиловый эфир, этилацетат, хлороформ, хлористый метилен (дихлорметан) и др.

Отделение водной и органической фазы в процессе периодической экстракции проводят в делительной воронке, закрепленной в штативе (рис. П.1). Предварительно следует проверить кран воронки на герметичность, для чего в воронку наливают небольшое количество воды. Если кран воронки «подтекает», его надо смазать специальной смазкой. В штативе делительную воронку можно закрепить различными способами, что зависит от формы и объема воронки. Например, закрепление делительной воронки цилиндрической формы выполняют с помощью большой лапки, но при этом не следует слишком сильно зажимать ее, иначе можно раздавить воронку. Или: воронка поддерживается снизу малой лапкой, в которую вставляется ее нижняя сливная трубка, а сверху – с помощью металлического кольца по диаметру несколько большему, чем диаметр воронки. Делительную воронку грушевидной формы обычно устанавливают в кольцо соответствующего диаметра.

Далее в делительную воронку наливают через коническую химической воронку смесь разделяемых жидкостей или водную фазу, содержащую извлекаемое органическое вещество. После разделения слоев нижний слой сливают через кран, а верхний – через верхнее отверстие воронки, сняв ее со штатива и стараясь, чтобы капли нижнего слоя остались в воронке. Если не известна относительная плотность разделяемых жидкостей (обычно воды и органического вещества), следует определить, где водный слой, а где – органический. Для этого

выполняют простой тест: в плоскодонную колбу наливают немного воды и сливают из воронки нижний слой. Если последний растворяется, то это водная фаза, в противном случае – органическая. Для известных веществ жидкость с большей плотностью находится в делительной воронке снизу. Следует проверить рН водной среды и, если он отличается от нейтрального, то органическую фазу промывают нейтрализующими растворами, например, 10%-ным гидрокарбонатом натрия.

В случае экстракции органического вещества из водной среды в делительную воронку наливают растворителя (экстрагента) примерно 1/5 или 1/7 часть по объему. Затем делительную воронку плотно закрывают пробкой, снимают со штатива и переворачивают, придерживая при этом пробку и кран. Следует быстро открыть кран для выравнивания давления внутри воронки с атмосферным. После чего, закрыв кран, в течение нескольких минут энергично встряхивают воронку в горизонтальном положении, периодически открывая кран. Затем закрепляют воронку в штативе и после расслоения смеси отделяют нижний слой, сливая его через кран в колбу. Верхний слой сливают в другую колбу через горло воронки, сняв последнюю со штатива. При этом следят, чтобы остатки нижнего слоя задержались в воронке и не попали в колбу вместе с верхней фазой. Для более полного извлечения органического вещества из водного слоя процедуру повторяют. Объединенные органические слои (экстракт) при необходимости дополнительно промывают водой или насыщенным водным раствором хлорида натрия, помещают в сухую колбу, закрывают пробкой и проводят *высушивание* (см. п. 1.4).

При проведении экстракции возможно образование эмульсии, что препятствует четкому расслоению смеси. Для разрушения эмульсии можно либо добавить несколько капель спирта, соляной кислоты, немного хлорида натрия, либо увеличить продолжительность отстаивания.

В случае экстракции органическим растворителем после высушивания и отделения осушителя проводят отгонку растворителя из экстракта. Выбор прибора зависит от количества выделяемого вещества, но не количества исходного экстракта. Для небольших количеств (порядка 10 мл) используют прибор для полумикроперегонки, для выделения значительных количеств вещества – прибор для простой перегонки. В обоих случаях, поскольку отгоняется растворитель с известной температурой кипения, термометр заменяют на капельную воронку, через которую периодически по мере отгонки растворителя в перегонную

колбу добавляют упариваемый раствор. Нагревание проводят обычно с помощью водяной бани. При работе с диэтиловым эфиром нельзя пользоваться открытым пламенем (почему?). Отгонку ведут до полного упаривания растворителя, который собирают в отдельную емкость и сдают лаборанту. После удаления растворителя капельную воронку заменяют на соответствующий термометр, оставшееся вещество перегоняют и определяют его характеристики (см. п. 1.6, 1.7).

1.4. Высушивание жидких органических веществ

Высушивание жидких органических веществ или их растворов в органических растворителях используется для удаления остаточных количеств воды и обычно выполняется после водной обработки реакционной смеси перед окончательной очисткой целевого продукта тем или иным методом. Как правило, осушителем является твердое вещество, которое способно поглощать воду за счет образования кристаллогидратов или химического взаимодействия с водой. При этом осушитель не должен заметно растворяться в используемом органическом растворителе и химически взаимодействовать с высушиваемым веществом. Наиболее часто в качестве осушителей применяют прокаленные сульфат натрия, хлорид кальция, сульфат магния.

Высушиваемую жидкость помещают в сухую плоскодонную колбу, добавляют при перемешивании небольшими порциями осушитель (до 3% от массы раствора), следя за внешним видом раствора и осушителя. Колбу закрывают пробкой и оставляют стоять примерно на 30 мин, периодически встряхивая. Не следует использовать большие количества осушителя, поскольку при этом увеличиваются потери вещества за счет адсорбции. Если в колбе наблюдается расслоение жидкости, то водный слой отделяют в делительной воронке, органический слой помещают в сухую колбу с новой порцией осушителя.

По мере высушивания обычно вначале мутный раствор становится прозрачным. Затем осушитель отделяют посредством декантации, аккуратно сливая раствор с осадка, или фильтрования через бумажный складчатый фильтр или слой ваты, довольно плотно упакованный в сужающейся части химической воронки.

1.5. Перегонка

Перегонка используется как метод очистки и выделения жидких веществ, а также для определения температуры кипения, что необходимо для идентификации.

Разделение смеси жидких веществ основано на различии в их температурах кипения ($T_{\text{кип}}$). При нагревании жидкость превращается в пар, который затем отводится в нисходящий (прямой) холодильник, где конденсируется и стекает в приемник. В парообразное состояние, в первую очередь, переходят жидкости с более низкой температурой кипения, поэтому сначала отгоняются низкокипящие вещества. Исключение составляют азеотропные смеси, у которых состав насыщенного пара и жидкости одинаков при определенном соотношении компонентов и которые поэтому нельзя разделить методом перегонки. Примером азеотропной смеси является 95,5%-ная смесь этанола с водой.

В зависимости от условий различают следующие способы перегонки: а) при атмосферном давлении; б) с водяным паром; в) при пониженном давлении.

Перегонку веществ с невысокой температурой кипения проводят при атмосферном давлении (а). Для высококипящих веществ, разлагающихся при температуре кипения, используют перегонки (б, в).

Выбор прибора для перегонки зависит от условий ее проведения, температуры кипения вещества и его количества.

Перегонка при атмосферном давлении. Простая перегонка (дистилляция) применяется, если жидкие вещества не разлагаются при температуре кипения и сильно различаются по $T_{\text{кип}}$ ($\Delta T_{\text{кип}} > 80^\circ\text{C}$). Кроме того, с помощью этого метода можно отделить жидкость от твердых или нелетучих веществ. Для разделения смесей жидкостей с более близкими $T_{\text{кип}}$ используют фракционную перегонку.

Для перегонки значительных количеств (более 30 мл) низкокипящих соединений ($T_{\text{кип}}$ ниже 150°C) применяется колба Вюрца с высоким отводом или круглодонная колба с насадкой Вюрца (рис. П.2). Размер колбы выбирают так, чтобы перегоняемая жидкость занимала от 1/2 до 2/3 объема ее шарообразной части.

Перегонку высококипящих жидкостей ($T_{\text{кип}} > 150^\circ\text{C}$) выполняют в колбе Вюрца с низким отводом, используя воздушный холодильник (рис. П.3).

Жидкости с $T_{\text{кип}} > 300^\circ\text{C}$ перегоняют без холодильника, так как для конденсации их паров в данном случае достаточно охлаждения воздухом в отводной трубке колбы Вюрца.

Перегонку небольших количеств вещества проводят в приборе

для полумикроперегонки (рис. П.4).

Фракционную перегонку близкикопящих и высоколетучих соединений выполняют в приборе (рис. П.5), в состав которого входит дефлегматор. В дефлегматоре повышается эффективность разделения жидких веществ по $T_{\text{кип}}$ за счет многократно происходящего на внутренней поверхности дефлегматора процесса конденсации–испарения. В первую очередь конденсируется более высококипящий компонент, который в виде жидкости (флегмы) стекает в перегонную колбу, а поступающие в прямой холодильник пары обогащены низкокипящим компонентом.

Сборку прибора для перегонки низкокипящих жидкостей следует выполнять в следующем порядке:

1) закрепить соответствующего объема колбу Вюрца с помощью малой лапки так, чтобы между дном колбы и треногой с рассекателем пламени или другим нагревателем было небольшое расстояние (10–15 мм). При этом, если сильно зажать горло колбы лапкой, то оно может лопнуть при нагревании из-за термического расширения. В зависимости от температуры кипения перегоняемой жидкости колбу нагревают либо на водяной бане (температура кипения ниже 80°C), либо на электрической плитке с закрытой спиралью, колбонагревателе или с помощью газовой горелки через рассекатель пламени;

2) налить в перегонную колбу жидкость, предварительно высушенную и отделенную от осушителя;

3) в колбу добавить центры кипения (2–3 кусочка битого фарфора или другого пористого материала). Центры кипения обеспечивают равномерное кипение жидкости, их следует вносить до начала нагревания в холодную жидкость. В противном случае может произойти резкое вскипание и выброс жидкости;

4) присоединить резиновый шланг от нижнего отвода холодильника к ближайшему крану с водой, а верхний шланг опустить в слив;

5) к газоотводной трубке колбы Вюрца с помощью пробки присоединить холодильник под таким наклоном, чтобы образующийся конденсат стекал в приемник, а не обратно в перегонную колбу;

6) зафиксировать холодильник с помощью большой лапки, для чего с помощью винтов на муфтах установить лапку так, чтобы холодильник без напряжений поддерживался снизу двумя опорами лапки, затем легко прижать сверху с помощью винта третьей опорой;

7) на пробке холодильника закрепить аллонж и установить приемник (плоскодонную колбу или другую подходящую емкость), как

показано на рис. П.2, причем внутреннее пространство прибора должно сообщаться с атмосферой. При необходимости приемник ставят на кольцо, покрытое деревянной подставкой и укрепленное в штативе на соответствующей высоте;

8) *правильно* установить термометр в горло колбы Вюрца, следя за тем, чтобы верхний край ртутного шарика термометра находился на 0,5 см ниже нижнего края газоотводной трубки. С помощью стеклоткани можно утеплить перегонную колбу.

Последовательность сборки других приборов выполняется аналогично за вычетом отсутствующих в этих приборах деталей.

Затем приступают к выполнению *перегонки*: включают небольшой по скорости ток воды в холодильнике; включают нагревание. В ходе перегонки контролируют температуру паров по термометру, энергичность кипения жидкости в колбе, ее остаточное количество в перегонной колбе, показания термометра, скорость поступления дистиллята в приемник. Последняя должна быть строго фиксирована: *в приемник должно поступать не более 1–2 капель дистиллята в секунду*.

Сначала перегоняются примеси с более низкой температурой кипения – предгон; затем – основная фракция, когда температура паров установится постоянной. Предгон и основную фракцию собирают отдельно в предварительно взвешенные приемники, отмечают интервал температуры паров перегоняемой жидкости, который записывают в таблицу.

Если перегоняется чистое вещество, то температура паров остается постоянной. Допустимо отклонение в показаниях термометра от справочных данных на 1–3°C. Это может быть обусловлено колебаниями атмосферного давления, присутствием воды (при недостаточно эффективном высушивании) и других примесей.

Перегонку заканчивают при дальнейшем резком и значительном повышении температуры или, когда в колбе осталось небольшое количество кубового остатка. *Не следует отгонять досуха: в колбе должно оставаться 1–2 мл жидкости*. Для завершения перегонки сначала выключают нагревательный прибор, затем воду в холодильнике (после прекращения поступления капель дистиллята в приемник) и после охлаждения прибора его разбирают в порядке, обратном сборке, начиная с приемника. Емкость с основной фракцией взвешивают, затем определяют показатель преломления.

Вещество снабжают этикеткой и сдают преподавателю. На этикетке следует указать название вещества, полученные данные (массу, $T_{\text{кип}}$ и n_D^{20}), а также фамилии студентов, группу и дату выполнения работы.

Перегонка с водяным паром применяется для выделения веществ, которые имеют высокую температуру кипения, малорастворимы в воде и не реагируют с ней, загрязнены смолообразными примесями и не являются ионными соединениями. В данном методе такие вещества перегоняются при температуре около 100°C при атмосферном давлении.

Сборку прибора для перегонки с водяным паром (рис. П.6) следует выполнять в следующем порядке:

1) парообразователь заполняют водой не более, чем на 2/3 объема, ставят на нагреватель (треногу с рассекателем и газовой горелкой), фиксируют в штативе кольцом и закрывают пробкой с газоотводной и предохранительной трубкой, доходящей почти до дна;

2) в штативе наклонно (примерно под углом 60°) закрепляют длинногорлую круглодонную колбу, чтобы брызги не попали в газоотводную трубку. В колбу помещают перегоняемое вещество (не более 1/3 объема) и закрывают пробкой с двумя трубками: короткой газоотводной с пробкой для холодильника и длинной для подачи пара, которую через тройник с зажимом соединяют с парообразователем. Длинная трубка должна почти доходить до дна, но не упираться в него. Верхнюю часть перегонной колбы полезно утеплить с помощью стеклоткани, а снизу можно (но необязательно) установить дополнительный нагреватель (электрическую плитку);

3) круглодонную колбу через газоотводную трубку с пробкой соединяют с расположенным наклонно прямым холодильником, который закрепляют в большой лапке. Холодильник должен быть длинным для обеспечения эффективной конденсации водяного пара и перегоняемого вещества;

4) при перегонке жидких веществ холодильник соединяют с алонжем, под которым устанавливают приемник. При перегонке твердых веществ алонж не используют (почему?) и приемник устанавливают прямо под нижнее отверстие внутренней трубки холодильника.

Включают ток воды в холодильнике, парообразователь с водой нагревают до кипения, зажим на тройнике закрывают, чтобы пар поступал в перегонную колбу, при этом регулируют эффективность кипения за счет интенсивности нагревания. Если при перегонке твердого вещества оно кристаллизуется на внутренней трубке холодильника, то

закрывают временно ток воды в холодильнике, чтобы горячий водяной пар расплавил образовавшиеся кристаллы.

Перегонку ведут до тех пор, пока отгоняется мутная жидкость, то есть до появления прозрачного дистиллята, что определяют, отбирая в отдельную емкость его небольшое количество. Для завершения перегонки выключают нагревание парообразователя, открывают предохранительный клапан (зажим на тройнике) и выключают ток воды в холодильнике. Прибор после некоторого охлаждения разбирают в порядке, обратном сборке, начиная с приемника. Конденсат в приемнике разделяется на воду и органическое вещество. Для отделения вещества от воды применяют фильтрование (для кристаллических) или экстракцию (для жидких веществ) с последующим высушиванием.

1.6. Определение температуры кипения

Температурой кипения называется температура, при которой происходит кипение жидкости, находящейся под постоянным, например, атмосферным давлением. *Кипение* – это переход жидкости в пар, при котором пузырьки образуются в *объеме* жидкости, что отличает кипение от обычного испарения. В качестве температуры кипения принимают температуру насыщенного пара над поверхностью жидкости, кипящей при данном давлении.

В большинстве случаев определение температуры кипения производится при перегонке вещества при атмосферном давлении в процессе его очистки. Чистое вещество кипит и перегоняется при определенной, характерной для него температуре (обычно в интервале 1–2°C), что используется для оценки степени чистоты вещества. Наличие примесей понижает температуру кипения и увеличивает интервал. Часто полученное значение температуры кипения несколько отличается от величины, приведенной в справочной литературе, где указываются константы при нормальных условиях. Это может быть обусловлено рядом причин: а) изменением атмосферного давления; б) превышением допустимой скорости перегонки; в) неправильной установкой термометра в приборе для перегонки и др.

Чем ниже атмосферное давление, тем ниже температура кипения перегоняемого вещества, и наоборот. В первом приближении понижение атмосферного давления на 10 мм рт. ст. вызывает уменьшение $T_{\text{кип}}$ на 0,5°C по сравнению с $T_{\text{кип}}$ при 760 мм рт. ст.

Для правильного определения температуры кипения *высококипящих* жидкостей следует ввести поправку на выступающий столбик ртути. Выступающая над пробкой часть столбика ртути, которая не омывается горячими парами кипящего вещества, находится в более

холодной зоне, и потому термометр показывает температуру ниже истинной. Для высококипящих жидкостей с температурой кипения $\sim 200^{\circ}\text{C}$ и более эта ошибка составляет $2\text{--}5^{\circ}\text{C}$, для низкокипящих жидкостей ею можно пренебречь.

Определение температуры кипения можно выполнить при перегонке малого количества вещества с использованием прибора (рис. П.4). Прибор закрепляют в штативе на высоте, определяемой нагревателем. Далее перегонку выполняют, как описано выше (см. п. 1.5).

1.7. Определение показателя преломления

Надежным критерием степени чистоты жидких веществ является *показатель преломления*, который представляет собой отношение скоростей монохроматического света на границе раздела двух сред, обычно в системе воздух – исследуемая жидкость. Определение показателя преломления осуществляют с помощью серийных рефрактометров марки ИРФ-22, ИРФ-23 и ИРФ-454 БМ и др. (рис. 1).

Этот показатель измеряется при 20°C для спектральной линии желтого натриевого пламени. Это так называемая *D*-линия натрия с длиной волны 589 нм . Отсюда следует обозначение показателя преломления n_D^{20} . Для измерения требуется всего несколько капель жидкости; точность измерения $0,0001$. Если температура, при которой проводится определение, отличается от 20°C , необходимо внести поправку: повышение температуры на 1°C уменьшает значение показателя на $0,0005$, соответственно, понижение температуры на 1°C увеличивает его на $0,0005$.

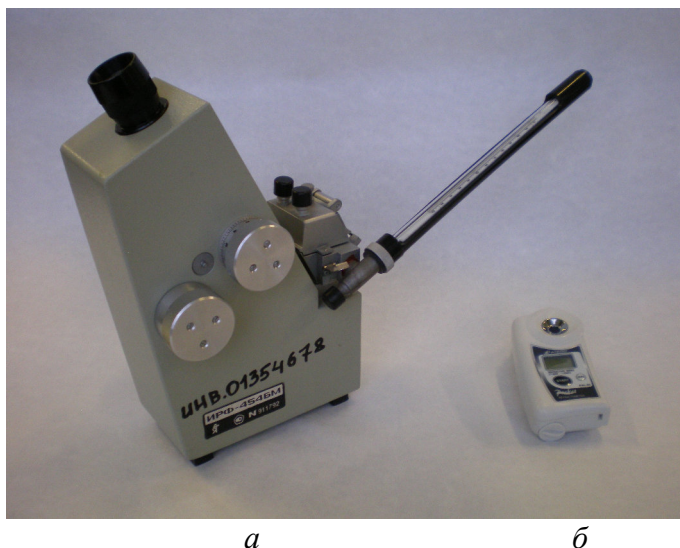


Рис. 1. Рефрактометр ИРФ-454 БМ (а);
рефрактометр фирмы «Atago» (б)

Для определения показателя преломления исследуемое вещество наносят на стекло прибора. С помощью зеркал направляют на него луч света, который фокусируется линзами и проходит через границу раздела двух фаз. Относительная величина изменения скорости света измеряется с помощью прибора и сравнивается со справочными значениями.

2. Лабораторная работа № 2.

Перекристаллизация неизвестного вещества

2.1. Порядок выполнения работы

- 1) Изучить теоретический материал по теме работы (см. п. 2.3–2.6).
- 2) Оформить работу в соответствии с образцом (см. п. 2.2).
- 3) Получить от преподавателя неизвестное вещество, взвесить, записать его массу и растворитель.
- 4) Выписать и получить посуду.
- 5) Провести все стадии перекристаллизации.
- 6) Определить массу и температуру плавления вещества. Записать данные в табл. 2.1.
- 7) Найти по справочнику физико-химические константы вещества, проверить полученные данные у преподавателя. Сделать вывод.
- 8) Сдать вещество преподавателю.
- 9) Защитить работу.

2.2. Образец оформления работы

Следует письменно ответить на приведенные ниже вопросы.

1. Для очистки каких органических веществ используется перекристаллизация?
2. Различие в каком физическом свойстве веществ лежит в основе перекристаллизации?
3. Из каких стадий состоит процесс перекристаллизации?
4. Представьте схему приборов для приготовления насыщенного раствора в органическом растворителе и в воде (рис. П.7а, б).
5. Почему требуется готовить насыщенный раствор при температуре кипения растворителя? Как следует добавлять растворитель при этом?

6. С какой скоростью следует охлаждать насыщенный раствор в начале и конце кристаллизации?
7. Представьте схему прибора для фильтрования (рис. П.8).
8. Как правильно подобрать и подготовить воронку Бюхнера для фильтрования?
9. Зачем нужен водоструйный насос при фильтровании и как его выключать?
10. Каким образом осуществляется промывка кристаллов на фильтре?
11. Как можно выполнить высушивание вещества?
12. Что такое температура плавления?
13. В каком интервале температур должно плавиться чистое вещество?
14. Как влияет на величину $T_{пл}$ наличие примесей?
15. Зарисуйте схему прибора для определения $T_{пл}$ (рис. П.9).
16. Как правильно приготовить и закрепить на термометре капилляр с определяемым веществом?
17. Каким образом рекомендуется повышать температуру нагревания нагревательного прибора при измерении $T_{пл}$?
18. Результаты перекристаллизации вещества представляют в форме табл. 2.1.

Таблица 2.1.

Результаты перекристаллизации

Исходная масса, г	Растворитель	Получено после перекристаллизации, г	Выход, %	$T_{пл}$, °С, экспериментальная	Название вещества и его формула	$T_{пл}$, °С, по справочнику

Вывод: неизвестное вещество – структурная формула и название.

Дата

Подпись преподавателя.

2.3. Перекристаллизация

Перекристаллизация является важным методом очистки кристаллических веществ, которые способны кристаллизоваться из насыщенного раствора в определенном растворителе или смеси растворителей. Метод основан на том, что при нагревании растворимость веществ

увеличивается, а также на различной растворимости разных веществ в данном растворителе. При охлаждении горячего насыщенного раствора основное вещество кристаллизуется, а значительная часть примесей остается в маточном растворе. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, высушивают и характеризуют. Таким образом, перекристаллизация из известного растворителя включает следующие стадии:

- 1) приготовление насыщенного раствора;
- 2) отделение нерастворимых примесей;
- 3) кристаллизация;
- 4) фильтрование;
- 5) высушивание;
- 6) определение физических характеристик (массы и $T_{пл}$).

Если не указано в прописи синтеза, то предварительно следует выбрать подходящий для перекристаллизации растворитель. Главное условие: растворимость вещества в данном растворителе должна значительно увеличиваться при нагревании. При этом также следует учитывать $T_{пл}$ и $T_{кип}$ растворителя: желательно (но необязательно), чтобы температура кипения растворителя была ниже температуры плавления вещества, так как в противном случае возможно выпадение вещества в виде масла, а не кристаллов. Часто подбор растворителя проводят экспериментально. Для этого в пробирку помещают несколько крупинок вещества и 2–3 капли растворителя. Если вещество сразу растворилось, то данный растворитель не подходит. Если вещество растворилось при нагревании, а при охлаждении выпали кристаллы, то растворитель можно использовать для перекристаллизации данного вещества.

Обычно для перекристаллизации используют различные органические растворители (спирты, простые и сложные эфиры, кетоны, ароматические углеводороды и т. д.), реже – воду. Если не удастся подобрать индивидуальный растворитель, то используют смеси, как правило, из двух растворителей, один из которых хорошо растворяет вещество, а другой – плохо, напр., эфир – гексан.

2.4. Перекристаллизация из органического растворителя

На первой стадии перекристаллизации проводят приготовление насыщенного раствора вещества в органическом растворителе (часто в этаноле), используя прибор, изображенный на рис. П.7, а. Порядок выполнения данной стадии:

1) на платформу штатива установить нагреватель: газовую горелку с треногой и водяной баней или электрическую плитку. Баня с водой или другой жидкостью (маслом, глицерином) обеспечивает более равномерное нагревание раствора. Выбор нагревателя зависит от температуры кипения растворителя;

2) на определенной высоте закрепить круглодонную колбу в малой лапке штатива. При этом между горлом колбы и металлом лапки должен находиться эластичный материал (напр., резиновые или кожаные прокладки) во избежание растрескивания колбы при нагревании;

3) поместить в колбу очищаемое вещество, центры кипения (2–3 штуки) и растворитель в таком количестве, чтобы вещество было смочено, но не растворилось;

4) присоединить нижний шланг обратного холодильника к крану с водой, а конец верхнего шланга опустить в сливное отверстие;

5) соединить обратный холодильник с колбой, закрепить его в штативе с помощью большой лапки и включить умеренный ток воды;

6) включить нагреватель, довести раствор до кипения. Чтобы получить насыщенный раствор вещества при температуре кипения растворителя, последний добавляют небольшими порциями через верхнее отверстие холодильника. При этом смесь доводят до кипения и, если вещество не растворилось, то добавляют очередную порцию растворителя. Эту процедуру повторяют до растворения вещества. Затем быстро выключают нагреватель и воду, снимают холодильник.

При наличии в растворе посторонних твердых примесей быстро проводят горячее фильтрование с помощью нагретой конической воронки со складчатым фильтром или ваткой, смоченными горячим растворителем. При отсутствии примесей насыщенный раствор быстро переливают в химический стакан так, чтобы центры кипения остались в колбе.

При охлаждении раствор становится перенасыщенным и происходит *кристаллизация* вещества. Примеси остаются в маточном растворе, поскольку их количество значительно меньше, чем основного вещества, поэтому раствор относительно примесей является ненасыщенным. Сначала следует медленно охлаждать раствор до примерно комнатной температуры, просто отставляя стакан. При быстром охлаждении образуются мелкие кристаллы с большой поверхностью, на которой адсорбируются примеси, и в результате вещество получается более загрязненным. Для более полного извлечения вещества из раствора полезно последний дополнительно охладить с помощью бани с холодной водой или со льдом.

Затем проводят *фильтрование* для отделения кристаллов вещества от маточного раствора. Можно выполнить простое фильтрование через складчатый фильтр, но для ускорения процесса применяют прибор, который подключен к водоструйному или другому вакуумному насосу и состоит из колбы Бунзена и воронки Бюхнера (рис. П.8, а). Для фильтрования небольших количеств вещества можно использовать прибор, состоящий из круглодонной колбы, насадки и фильтра Шотта (рис. П.8, б). Воронку Бюхнера выбирают в зависимости от количества кристаллов, которые должны покрывать поверхность фильтра. На плоскую поверхность воронки помещают кружок фильтровальной бумаги, диаметр которого должен быть на 1–2 мм меньше внутреннего диаметра воронки. Фильтр смачивают растворителем и прижимают, добиваясь плотного прилегания фильтра ко дну воронки. Затем подсоединяют насос, наливают смесь с кристаллами и включают насос, добавляя смесь по мере фильтрования. После отделения маточного раствора кристаллы вещества загрязнены его остатками, поэтому их следует промыть небольшой порцией холодного (почему?) растворителя. Для этого от прибора отсоединяют шланг водоструйного насоса, в воронку наливают растворитель так, чтобы он смочил все кристаллы, аккуратно, чтобы не порвать фильтр, перемешивают стеклянной палочкой, затем подключают насос для отсасывания жидкости. Для более полного удаления остатков растворителя кристаллы уплотняют на фильтре, напр., с помощью стеклянной пробки. По окончании фильтрования сначала отсоединяют водоструйный насос, затем включают воду и разбирают прибор.

Вещество на фильтровальной бумаге переносят в чашку Петри и оставляют для *высушивания*. При комнатной температуре высушивание проводят в чашке Петри на воздухе или в эксикаторе над осушителем, можно под вакуумом. Для повышения скорости и эффективности высушивания его выполняют при повышенной температуре, напр., в сушильном шкафу или в специальных приборах для высушивания, напр., в сушильном пистолете Фишера.

После высушивания вещество взвешивают и определяют температуру плавления, т. е. определяют физико-химические характеристики вещества.

2.5. Перекристаллизация из воды

При перекристаллизации из воды можно приготовить насыщенный раствор вещества в химическом стакане, поскольку вода является

негорючей и нетоксичной жидкостью. В этом случае вещество и центры кипения помещают в термостойкий стакан, наливают небольшое количество воды (сколько?) и нагревают при перемешивании стеклянной палочкой на газовой горелке через рассекатель пламени (рис. П.7, б). Если при кипении воды вещество не растворилось, то добавляют небольшую порцию *горячей* воды, для чего параллельно нагревают воду в другом стакане. Как обычно для приготовления насыщенного раствора очередную порцию растворителя (воды) добавляют после того, как вещество не растворилось при кипении в течение 2–3 минут.

После растворения вещества горячий насыщенный раствор переливают в другой стакан, оставляя «кипяильники» в первом. При необходимости (когда?) выполняют горячее фильтрование. Далее остальные стадии перекристаллизации проводят как описано ранее (см. п. 2.4).

2.6. Определение температуры плавления

Температурой плавления ($T_{\text{пл}}$) называют температуру, при которой вещество из твердого состояния переходит в жидкое (расплав). $T_{\text{пл}}$ является важной характеристикой кристаллического вещества, по которой его можно идентифицировать. Температура плавления зависит, главным образом, от сил межмолекулярного взаимодействия и характера кристаллической решетки. Чистое вещество плавится в узком интервале температур (0,5–1 °C). Наличие примесей вызывает: а) расширение температурного интервала; б) понижение температуры плавления, и поэтому по $T_{\text{пл}}$ можно судить о чистоте вещества.

Температуру плавления можно определить с применением: 1) прибора Сиволобова (рис. П.9); 2) прибора BUCHI Melting Point В 540 (рис. 2). Более точно $T_{\text{пл}}$ можно определить под микроскопом, напр., на столике Кофлера.

1) Прибор Сиволобова (рис. П.9) состоит из круглодонной колбы, заполненной теплоносителем (концентрированная серная кислота, или силиконовое масло), широкой пробирки, термометра и тонкостенного капилляра (внутренний диаметр 0,7–1 мм, длина 3–4 см). Капилляр предварительно с одного конца запаивают на газовой горелке.

Измельченное вещество небольшими порциями набивают в капилляр, который несколько раз бросают через длинную (40–50 см) стеклянную трубку для уплотнения вещества. Высота столбика веще-

ства в капилляре должна быть около 2–3 мм. Заполненный капилляр прикрепляют к термометру с помощью резинового колечка, так, чтобы столбик вещества находился на уровне середины шарика термометра. Помещают термометр в широкую пробирку, которую опускают в колбу с теплоносителем. Нагревание проводят *на электрической плитке* сначала довольно быстро, следя за скоростью нагревания по показаниям термометра. Сначала рекомендуется повышать температуру со скоростью 5–10°C в мин, за 10–20°C до предполагаемой температуры плавления – 1°C в мин, а в процессе плавления – еще медленнее (~0,5°C в мин). Это необходимо, чтобы более точно зафиксировать температурный интервал от появления жидкой фазы до полного расплавления кристаллов в капилляре. При плавлении первоначально непрозрачный столбик вещества в капилляре становится полностью прозрачным. Перед началом нагревания для известного вещества необходимо узнать предполагаемую температуру плавления по справочной литературе.



Рис. 2. Прибор для определения температуры плавления и температуры кипения BUCHI Melting Point B 540

2) Определение температуры плавления с применением прибора BUCHI Melting Point B 540 (рис. 2). Прибор позволяет определять данные характеристики в пределах 400°C. Одновременно можно из-

мерять константы для трех образцов одного и того же или разных веществ. Для одного вещества используются капилляры разного диаметра.

При измерении температуры плавления необходимо заполнить капилляр веществом, задать определенный интервал температур для известного вещества или стартовую и конечную температуры для неизвестного. Включить нагревание. На экране дисплея будет отражен график температур, где жирная линия соответствует температуре плавления определяемого образца, а на увеличительном стекле прибора можно наблюдать за поведением вещества в капилляре. Данный прибор можно подключить к компьютеру или напрямую к принтеру и распечатать полученные значения констант.

Часть 2. ИДЕНТИФИКАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ, ГАЛОГЕН- И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

3. Лабораторная работа № 3. Качественные реакции углеводородов и галогенпроизводных углеводородов

3.1. Порядок выполнения работы

- 1) Изучить теоретический материал по работе.
- 2) Выписать и получить «Набор химической посуды для выполнения качественных реакций».
- 3) Получить у преподавателя неизвестное вещество.
- 4) В лабораторном журнале оформить табл. 2.1 и 2.2, в последней не переписывая условия опытов.
- 5) Выполнить опыты, перечисленные в табл. 2.2. в строго приведенной последовательности, а наблюдаемые результаты записать в правую колонку таблицы. Требуемый реактив находят в штативе-лаборатории или в вытяжном шкафу по номеру, указанному в тексте после названия вещества (в скобках) и в табл. П.1.2, П.1.3.
- 6) Параллельно с исследованием известных веществ (табл. 2.1) анализируют полученное у преподавателя вещество, по алгоритму, приведенному на рис. 3 и в табл. 2.2. Наблюдаемый результат проводимых реакций записывают в правую колонку таблицы.
- 7) После проведения анализа установить класс соединения, к которому принадлежит выданное неизвестное вещество: алканы, алкины с тройной связью внутри цепи или алкены, алкины с тройной связью в конце цепи, арены без алифатической цепи, арены с алифатической цепью, галогенпроизводные углеводородов с галогеном в ароматическом кольце или в алифатической цепи.
- 8) Выписать и получить приборы для определения температуры кипения и показателя преломления. Определить температуру кипения ($T_{\text{кип}}$) и показатель преломления (n_D^{20}) для анализируемого вещества.
- 9) Идентифицировать неизвестное вещество путем сопоставления табличных значений констант (см. табл. П.2.1–П.2.10) с экспериментально установленными. Результаты оформить в виде табл. 2.3.
- 10) После таблицы привести уравнения и признаки качественных реакций для идентифицированного соединения.

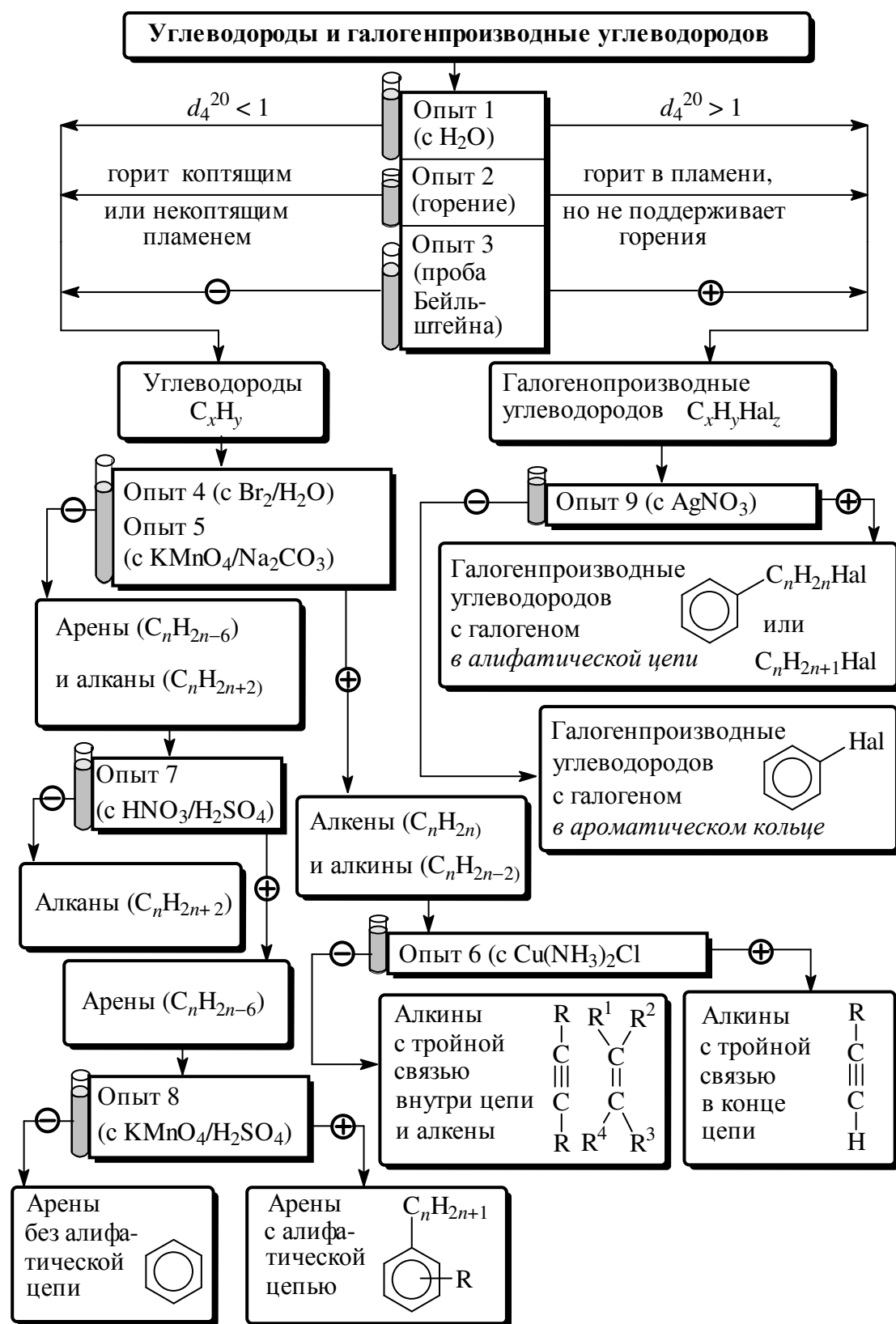


Рис. 3. Алгоритм определения углеводородов и галогенпроизводных углеводородов

11) Защитить лабораторную работу, выполнив контрольное задание в соответствии со своим вариантом (табл. 2.4).

В табл. 2.1 приведены углеводороды и галогенпроизводные углеводородов, анализ которых необходимо провести в данной лабораторной работе.

Таблица 2.1

Анализируемые соединения

Название вещества	Класс органического соединения	Номер, соответствующий веществу в штативе-лаборатории
Гексан	Алканы	11
Гекс-1-ен	Алкены	12
Гекс-1-ин	Алкины с тройной связью в конце цепи	13
Толуол (метилбензол)	Арены с алифатической цепью	14
Бутилбромид (1-бромбутан)	Галогенпроизводные углеводородов с галогеном в алифатической цепи	15
Неизвестное вещество	Необходимо установить	Указывается преподавателем

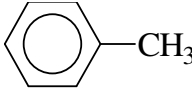
3.2. Оформление работы

Лабораторную работу № 3 оформляют в соответствии с табл. 2.2, не переписывая условия опытов. Неизвестное вещество исследуют согласно алгоритму, приведенному на рис. 3, и вносят наблюдаемые результаты в таблицу только в том случае, если опыт с выданным веществом выполнялся (опыты 1–3 являются общими для всех веществ и проводятся обязательно).

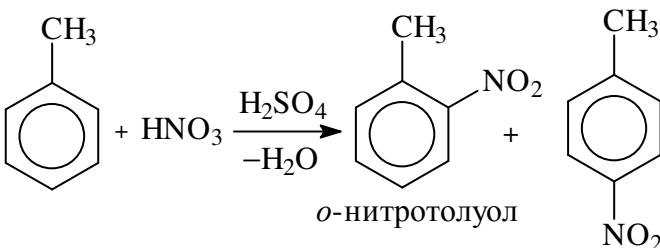
Таблица 2.2

Свойства углеводородов и галогенпроизводных углеводородов

Исследуемые вещества	Последовательность выполнения опытов. Физические свойства. Уравнения реакций. Замечания	Наблюдаемый эффект
1	2	3
<i>1. Исследование физических свойств веществ.</i>		
<i>Растворимость в воде и определение относительной плотности</i>		
	В пробирку вносят 2–3 капли органической жидкости, добавляют 1 мл холодной воды (1) и смесь встряхивают. Если жидкость расслаивается, то обращают внимание на	

1	2	3
	то, над поверхностью или под слоем воды находится органическое вещество (плотность воды при 4°С равна 1,0). По этому признаку определяют относительную плотность вещества – d_4^{20}	
Гексан	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	
Гекс-1-ен	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	
Гекс-1-ин	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{C}\equiv\text{CH}$	
Толуол		
Бутил бромистый	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$	
Неизвестное вещество		
<i>2. Горение органических веществ. Проба на свечение пламени</i>		
	В маленькую металлическую ложечку помещают 2–3 капли вещества. Сжигание производят под тягой, постепенно продвигая ложечку в верхнюю бесцветную часть пламени горелки, и внимательно наблюдают за изменениями, происходящими с веществом. Отмечают: характер горения (медленное, быстрое, со вспышкой), цвет пламени, наличие и количество копоти. Чем больше массовая доля водорода в соединении, тем выше температура пламени при горении и больше вероятность полного сжигания содержащегося углерода без образования копоти (сажи)	
Гексан	$2\text{C}_6\text{H}_{14} + 19\text{O}_2 = 12\text{CO}_2 + 14\text{H}_2\text{O}$ $\omega_{\text{C}} = 83,6\%; \omega_{\text{H}} = 16,4\%$	
Гекс-1-ен	$\text{C}_6\text{H}_{12} + 9\text{O}_2 = 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $\omega_{\text{C}} = 85,6\%; \omega_{\text{H}} = 14,4\%$	
Гекс-1-ин	$2\text{C}_6\text{H}_{10} + 17\text{O}_2 = 12\text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ $\omega_{\text{C}} = 87,7\%; \omega_{\text{H}} = 12,3\%$	
Толуол	$\text{C}_7\text{H}_8 + 9\text{O}_2 = 7\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ $\omega_{\text{C}} = 91,3\%; \omega_{\text{H}} = 8,7\%$	
Бутил бромистый	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br} + 6\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{HBr}$ $\omega_{\text{C}} = 35,1\%; \omega_{\text{H}} = 6,6\%; \omega_{\text{Br}} = 58,3\%$	
Неизвестное вещество		

1	2	3
<i>3. Проба Бейльштейна на галоген (открытие галогенпроизводных углеводородов с галогеном в алифатической цепи или ароматическом кольце)</i>		
Бутил бромистый Неизвестное вещество	Медную проволоку, кончик которой загнут в петлю, тщательно прокалывают над пламенем горелки до покраснения. Петлю охлаждают, наносят каплю вещества, а затем петлю вносят в бесцветную часть пламени. Отмечают изменение цвета пламени $\text{Cu} \xrightarrow[400^\circ\text{C}]{\text{O}_2} \text{CuO} \xrightarrow[500^\circ\text{C}]{\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}} \text{CuBr} \xrightarrow{\text{НОН}} \text{CuOH}$	
<i>4. Реакция с бромной водой (открытие кратной связи в алкенах и алкинах)</i>		
Гексан Гекс-1-ен Гекс-1-ин Толуол	В пробирку наливают 0,5 мл бромной воды – 1%-ного водного раствора брома (2), затем постепенно добавляют 0,5 мл вещества, смесь энергично встряхивают. Наблюдают за изменением окраски слоев. При наличии в соединении кратной связи нижний слой бромной воды и верхний слой углеводорода обесцвечиваются $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3 + \text{Br}_2/\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{не идет}$ $\begin{aligned} \text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2/\text{H}_2\text{O} &\longrightarrow \\ \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\underset{\text{Br}}{\text{CH}_2} & \\ &\text{1,2-дибромгексан} \end{aligned}$ $\begin{aligned} \text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{C}\equiv\text{CH} + \text{Br}_2/\text{H}_2\text{O} &\longrightarrow \\ \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{Br}}{\text{C}}-\underset{\text{Br}}{\text{CH}} & \\ &\text{1,1,2,2-тетрабромгексан} \end{aligned}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{Br}_2/\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{не идет}$	
<i>5. Реакция с перманганатом калия (реакция Вагнера) (открытие кратной связи в алкенах и алкинах)</i>		
Гексан Толуол	К 4–5 каплям вещества добавляют 4–5 капель 5%-ного раствора соды (4), а затем постепенно при встряхивании приливают 2–3 капли 1%-ного раствор перманганата калия (3). Пробирку встряхивают. Отмечают изменений окраски $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3 + \text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3 \not\longrightarrow \text{не идет}$ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3 + \text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3 \not\longrightarrow \text{не идет}$	

1	2	3
Гекс-1-ен	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$ $\rightarrow \text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2} + \text{MnO}_2 \downarrow + \text{KOH}$	
Гекс-1-ин	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{C}\equiv\text{CH} + \text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$ $\rightarrow \text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2} + \text{MnO}_2 \downarrow + \text{KOH}$	
6. Реакция с раствором хлорида меди (I) <i>(открытие алкина с концевой тройной связью)</i>		
Гекс-1-ин	Данный эксперимент проводят, если в соединении с помощью опытов 4 и 5 обнаружена кратная связь. В пробирку помещают 3–4 капли вещества и по каплям доливают аммиачный раствор хлорида меди (I). Если появляются красно-бурые хлопья ацетиленида меди, значит вещество – алкин с концевой тройной связью $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{C}\equiv\text{CH} + \text{CuCl} + \text{NH}_3 \rightarrow$ $\rightarrow \text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{C}\equiv\text{CCu} \downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$	
7. Нитрование арена в кольцо нитрующей смесью (открытие бензольного кольца)		
Толуол	Реакцию проводят под тягой! Первоначально готовят нитрующую смесь. Для этого в сухой широкой пробирке смешивают 3 капли концентрированной азотной и 6 капель концентрированной серной кислот (находятся в вытяжном шкафу). К полученной смеси добавляют 1–2 капли вещества, все <i>тщательно перемешивают</i> и осторожно при постоянном встряхивании нагревают пробирку до кипения на горелке. Затем охлаждают и добавляют 3–4 мл холодной воды (1) для разбавления кислот, взбалтывают и дают отстояться. Наблюдают образование твердого осадка или осаждение нерастворимой в воде тяжелой желтоватой маслянистой жидкости (плотность нитро-соединений >1)  o-нитротолуол n-нитротолуол	

1	2	3
8. Реакция с перманганатом калия в кислой среде (открытие аренов с алифатической цепью)		
Толуол	Данный эксперимент проводят при положительной пробе на арены (опыт 7). В пробирку наливают 5 капель 1%-ного водного раствора перманганата калия (3), 8 капель 20%-ной серной кислоты (30), 5 капель воды (1) и после тщательного перемешивания добавляют 3 капли вещества. Пробирку сильно встряхивают и осторожно нагревают. Следят за изменением окраски $ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \xrightarrow[t^\circ\text{C}]{\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4} \begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} $ бензойная кислота	
9. Реакция с нитратом серебра (открытие галогенпроизводных углеводородов с галогеном в алифатической цепи)		
Бутил бромистый	Эксперимент проводят с веществом, которое дало положительный результат в опыте 3 (проба Бейльштейна). В сухую пробирку наливают несколько капель 4%-ного спиртового раствора нитрата серебра (27), затем добавляют 3 капли вещества. Полученную смесь перемешивают и, если осадок не выпадает, то смесь осторожно нагревают до кипения $ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br} + \text{AgNO}_3 \xrightarrow{\text{спирт}} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} + \text{AgBr} \downarrow $ Галоген, связанный с ароматическим кольцом, в условиях этого опыта не замещается $ \text{C}_6\text{H}_5-\text{Br} + \text{AgNO}_3 \not\rightarrow \text{не идет} $	

После выполнения данной части работы и оформления табл. 2.2 делают вывод о принадлежности неизвестного вещества к соответствующему классу соединений.

Последующую идентификацию неизвестного вещества проводят, определяя температуру кипения и показатель преломления, результаты вносят в табл. 2.3 и делают окончательный вывод о структуре и на-

звании исследуемого вещества, а также приводят для него уравнения реакций для положительных опытов.

Таблица 2.3

**Сравнение физических констант неизвестного вещества
и ближайших известных аналогов**

Данные	Класс соединения	Плотность, d_4^{20}	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	n_D^{20}	Структурная формула и название
Полученные					
Справочные					
Вывод:					

3.3. Контрольное задание

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

Таблица 2.4

**Варианты контрольного задания
по теме «Углеводороды и галогенпроизводные углеводородов»**

№ варианта	Вещества для анализа		
	А	Б	В
1	2	3	4
1	пент-2-ен	пент-1-ин	дипропилметан
2	хлорбензол	бензилбромид	бутилэтилен
3	1,2-диметилбензол	бензол	винилбензол
4	2-хлорпропан	гепт-1-ин	гепт-2-ин
5	триметилэтилен	1,4-диметилбензол	фенилацетилен
6	бромбензол	изобутилбромид	диизопропилбензол
7	циклогексен	изопропилацетилен	этилбензол
8	бута-1,3-диен	<i>втор</i> -бутилацетилен	2-бромбутан
9	<i>втор</i> -бутилхлорид	1,3-диэтилбензол	иодбензол
10	гептан	изопропилбензол	бензилхлорид
11	аллилхлорид	4-хлортолуол	<i>втор</i> -бутилбромид
12	пропилбензол	1-фенил-2-хлорпропан	пента-1,3-диен
13	3-метилгекс-1-ин	диизопропилацетилен	<i>втор</i> -бутилбензол
14	<i>сimm</i> -диизопропил-этилен	циклогексилхлорид	1,2,3-триметилбензол
15	1,2-диэтилбензол	диметилэтилметан	2-хлорпентан
16	4-этил-1-метил-бензол	1,4-дивинилбензол	2-хлортолуол
17	1,3,5-триметил-бензол	метилфенилацетилен	бензилацетилен

1	2	3	4
18	пропилхлорид	3-хлорпроп-1-ен	гептан
19	пента-1,4-диен	4-фенилпент-1-ин	бутилбензол
20	бензилхлорид	3-бромтолуол	1,3-диметилбензол

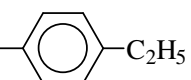
3.4. Пример решения контрольного задания

Различить с помощью последовательно проведенных качественных реакций следующие вещества: пент-1-ен, бензол, 1,3-диэтилбензол.

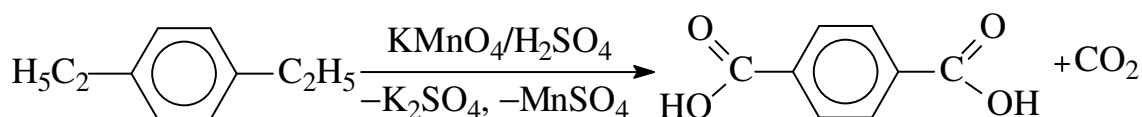
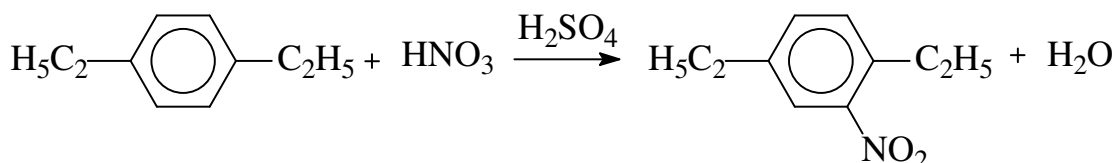
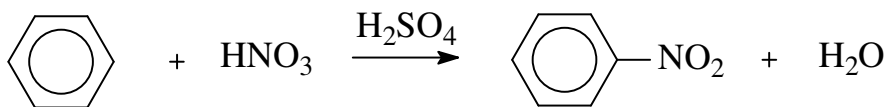
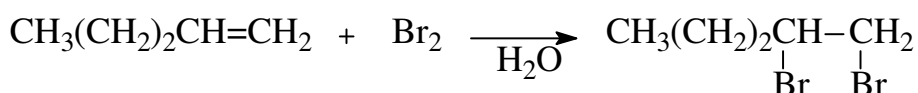
1) Заполним табл. 2.5, куда вносим анализируемые вещества с указанием класса органических соединений и реагенты, которые перечисляются в порядке их применения (см. рис. 3 и табл. 2.2). На все предложенные вещества, за исключением алканов, необходимо найти соответствующий реагент. Для положительных опытов запишем наблюдаемые эффекты.

Таблица 2.5

Органические соединения и реагенты для их качественного анализа

Название и структурная формула соединения	Класс органических соединений	Реагенты		
		1. Br ₂ /H ₂ O	2. HNO ₃ /H ₂ SO ₄	3. KMnO ₄ /H ₂ SO ₄
Пент-1-ен <chem>CH3(CH2)2CH=CH2</chem>	Алкен	Обесцвечивание растворов	Не проводим	Не проводим
Бензол 	Арен без алифатической цепи	Обесцвечивание не происходит	Образование маслянистой жидкости тяжелее воды с запахом горького миндаля	Окраска не исчезает
1,3-Диэтилбензол <chem>C2H5-C6H4-C2H5</chem> 	Арен с алифатической цепью	Обесцвечивание не происходит	Образование маслянистой жидкости тяжелее воды или осадка	Исчезновение малиновой окраски

2) Запишем уравнения реакций, давших положительную пробу:



4. Лабораторная работа № 4.

Качественные реакции

кислородсодержащих производных углеводородов

4.1. Порядок выполнения работы

- 1) Изучить теоретический материал по работе.
- 2) Выписать и получить «Набор химической посуды для выполнения качественных реакций».
- 3) Получить у преподавателя неизвестное вещество.
- 4) В лабораторном журнале оформить табл. 2.6 и 2.7, причем переписывать условия опытов в табл. 2.7 необязательно.
- 5) Выполнить опыты, перечисленные в табл. 2.7. в строго приведенной последовательности, а наблюдаемые результаты записать в правую колонку таблицы. Требуемый реактив находят в штативе-лаборатории или в вытяжном шкафу по номеру, указанному в тексте после названия вещества (в скобках) и в табл. П.1.2, П.1.3.
- 6) Параллельно с исследованием известных веществ (табл. 2.6) анализируют полученное у преподавателя вещество, согласно алгоритму рис. 4 и табл. 2.7. Наблюдаемый результат проводимых реакций записывают в правую колонку таблицы.
- 7) После проведения анализа установить класс соединения, к которому принадлежит неизвестное вещество: карбоновые кислоты, фенолы, альдегиды, кетоны, одноатомные или многоатомные спирты, сложные или простые эфиры.

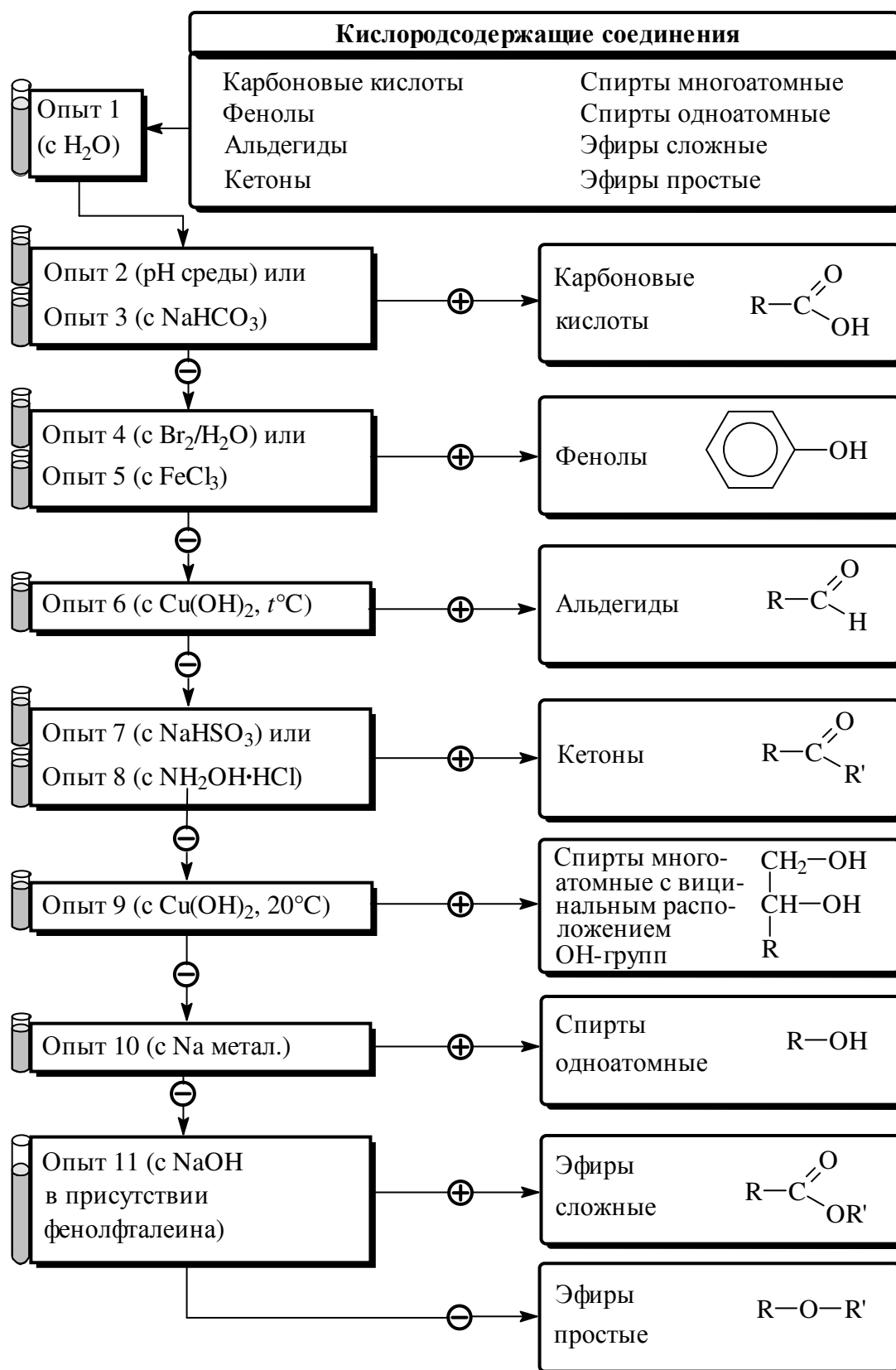


Рис. 4. Алгоритм определения неизвестного кислородсодержащего соединения

8) Выписать и получить приборы для определения соответствующих физических констант: температуры кипения, плавления и показателя преломления (в зависимости от агрегатного состояния выданного вещества). Определить физические константы ($T_{\text{кип}}$ и n_D^{20} или $T_{\text{пл}}$) для анализируемого вещества.

9) Идентифицировать неизвестное вещество путем сопоставления табличных значений констант (см. табл. П.2.1–2.10) с экспериментально установленными. Результаты оформить в виде табл. 2.8.

10) После таблицы привести уравнения и признаки качественных реакций для идентифицированного соединения.

11) Защитить лабораторную работу, выполнив контрольное задание (табл. 2.9).

В табл. 2.6 приведены кислородсодержащие производные углеводов, анализ которых необходимо провести в данной лабораторной работе.

Таблица 2.6

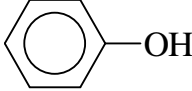
Анализируемые соединения

Название вещества	Класс органического соединения	Номер, соответствующий веществу в штативе-лаборатории
Уксусная кислота	Карбоновые кислоты	16
Фенол	Фенолы	17
Ацетон	Кетоны	18
Этиленгликоль (этан-1,2-диол)	Спирты многоатомные	19
Этиловый спирт (этанол)	Спирты одноатомные	20
Этилацетат	Сложные эфиры	21
Альдегид	Альдегиды	41
Дибутиловый эфир	Простые эфиры	51
Неизвестное вещество	Необходимо установить	Указывается преподавателем

4.2. Оформление работы

Лабораторную работу № 4 оформляют в соответствии с табл. 2.7, не переписывая условия опытов. Одновременно исследуют неизвестное вещество согласно алгоритму, приведенному на рис. 4, и вносят наблюдаемые результаты в таблицу только в том случае, если опыт с выданным веществом выполнялся (опыты 1–3 являются общими для всех веществ и проводятся обязательно).

Свойства кислородсодержащих производных углеводородов

Исследуемые вещества	Последовательность выполнения опытов. Физические свойства. Уравнения реакций. Замечания	Наблю- даемый результат
<i>1. Исследование физических свойств веществ. Внешний вид вещества, растворимость в воде</i>		
Уксусная кислота	В пробирку вносят 2–3 капли органического вещества, анализируют цвет, вязкость, запах. Добавляют 1 мл холодной воды (1) и смесь встряхивают. Если вещество нерастворимо, то добавляют еще 5 капель воды и пробирку нагревают на водяной бане.	
Фенол	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$ 	
Альдегид	$\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$	
Ацетон	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	
Этиленгли- коль	$\begin{matrix} \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 \\ & & \\ \text{OH} & & \text{OH} \end{matrix}$	
Спирт эти- ловый	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	
этилацетат	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{matrix}$	
Дибутило- вый эфир	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	
Неизвестное вещество		
<i>2. Определение кислотности (pH водного раствора). Открытие карбоновых кислот</i>		
Уксусная кислота	В пробирку наливают 2–3 капли уксусной кислоты (16) или анализируемого неизвестного вещества, добавляют 3 капли воды (1) и перемешивают. Полученный раствор наносят с помощью стеклянной палочки на универсальную индикаторную бумажку (47) и, сравнивая ее цвет со шкалой pH универсального индикатора, определяют значение pH $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{C}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}^\ominus \end{matrix} + \text{H}_3\text{O}^\oplus$	

1	2	3
<i>3. Реакция с гидрокарбонатом натрия (открытие карбоновых кислот)</i>		
Уксусная кислота	В пробирку наливают 1 мл раствора гидрокарбоната натрия (5), затем раствор уксусной кислоты (16) или неизвестного анализируемого вещества $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix} + \text{NaHCO}_3 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{ONa} \end{matrix} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ацетат натрия	
<i>4. Реакция с бромной водой (открытие фенолов)</i>		
Фенол	К водному раствору фенола (17) или анализируемого неизвестного вещества добавляют при встряхивании по каплям бромную воду (2). При наличии фенола сначала наблюдается обесцвечивание бромной воды, а при дальнейшем прибавлении реагента – образование мути и выпадение белого или окрашенного осадка $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 3\text{Br}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OH} + 3\text{HBr}$ 2,4,6-трибромфенол	
<i>5. Реакция с хлоридом железа (III) (открытие фенолов)</i>		
Фенол	К водному раствору фенола (17) или анализируемого неизвестного вещества добавляют при встряхивании 1–2 капли 1%-ного раствора FeCl_3 (8) $6\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{FeCl}_3 \longrightarrow \left[\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \right]_3^\ominus + \text{Fe}^{3+} + 3\text{HCl}$	
<i>6. Окисление альдегидов гидроксидом меди (II) (открытие альдегидов)</i>		
	Предварительно получают гидроксид меди. В пробирку помещают 10 капель 5%-ного раствора NaOH (6) и добавляют 1–2 капли 5%-ного раствора CuSO_4 (7). К выпавшему осадку $\text{Cu}(\text{OH})_2$ добавляют 2–3 капли альдегида (41) или анализируемого неизвестного вещества, полученный раствор тщательно встряхивают. Затем медленно нагревают в пламени горелки пробирку до начала кипения постоянно встряхивая при этом	

Альдегид	В случае альдегида первоначально образуется гидроксид меди (I) желтого цвета, который при нагревании превращается в оксид меди (I) красного цвета. $\text{R}-\text{C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} + \text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{t^\circ\text{C}} \text{R}-\text{C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \text{OH} \end{array} + \text{CuOH} \downarrow \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$	
<i>7. Реакция с гидросульфитом натрия (открытие альдегидов и метилкетонов)</i>		
Ацетон	На предметное стекло помещают 1 каплю насыщенного раствора бисульфита натрия (25) и прибавляют 1 каплю ацетона (18) или анализируемого неизвестного вещества. Образовавшуюся смесь перемешивают стеклянной палочкой. При наличии кетона или альдегида образуются кристаллы $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} + \text{NaHSO}_3 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{OH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \begin{array}{c} \downarrow \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$	
<i>8. Реакция с гидроксиламином солянокислым (открытие альдегидов и кетонов)</i>		
Ацетон	В пробирку помещают 1 мл 3%-ного раствора $\text{HO}-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ (28), прибавляют 2–3 капли ацетона (18) или анализируемого неизвестного вещества и раствор нагревают на водяной бане. Затем добавляют 1 каплю метилового оранжевого (50) $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} + \text{NH}_2-\text{OH} \cdot \text{HCl} \xrightarrow{\text{метилоранж}} \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ оксим ацетона	
<i>9. Образование гликоксидов с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (открытие многоатомных спиртов с вицинальным расположением гидроксильных групп)</i>		
Этиленгликоль	Вначале готовят гидроксид меди. В пробирку помещают 3 капли 5%-ного раствора CuSO_4 (7) и 4 капли 5%-ного раствора NaOH (6). Немедленно выпадает голубой осадок гидроксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Затем добавляют 1–2 капли этиленгликоля (19) или анализируемого неизвестного вещества и раствор встряхивают $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array} + \text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{\text{NaOH}} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cu} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	

10. Реакция с металлическим натрием. (открытие одноатомных спиртов)		
Спирт этиловый	Первоначально проводят реакцию обезвоживания этилового спирта. Для этого в сухую пробирку помещают 10 капель этилового спирта (20) или анализируемого неизвестного вещества, добавляют 0,1 г безводного сульфата меди (43), взбалтывают и дают отстояться. В другую сухую пробирку помещают маленький кусочек натрия металлического (42) и осторожно из первой пробирки приливают несколько капель обезвоженной жидкости $2\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{ONa} + \text{H}_2\uparrow$ этилат натрия	
11. Щелочной гидролиз сложного эфира в присутствии фенолфталеина (открытие сложного эфира)		
Этилацетат	В пробирку приливают 4 капли этилацетата (21) или дибутилового эфира (51), или анализируемого неизвестного вещества, 5 капель воды (1), 1 каплю фенолфталеина (49), а затем добавляют 1 каплю 5%-ного раствора NaOH (6) до возникновения малинового окрашивания. Пробирку осторожно нагревают на пламени горелки, периодически встряхивая. Если окраска не изменяется, то пробирку выносят из пламени, чуть охлаждают и добавляют еще несколько капель анализируемого вещества. В случае сложного эфира окраска исчезнет, с простым эфиром изменения не наблюдаются $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{matrix} + \text{NaOH} \xrightarrow{\text{фенолфта-леин}}$ $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{ONa} \end{matrix} + \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ ацетат натрия	
Дибутило- вый эфир	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 + \text{NaOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{не идет}$	

После выполнения данной части работы и оформления табл. 2.7 делают вывод о принадлежности неизвестного вещества к соответствующему классу соединений.

Последующую идентификацию неизвестного вещества проводят, определяя физические константы неизвестного вещества, результаты вносят в табл. 2.8 и делают окончательный вывод о структуре и назва-

нии исследуемого вещества. Под таблицей приводят для него уравнения реакций, имевших положительный результат.

Таблица 2.8

**Сравнение установленных физических констант
анализируемого неизвестного вещества и ближайших известных аналогов**

Данные	Класс соединения	Плотность, d_4^{20} , растворимость в воде	$T_{кип}$ (для жидкостей) $T_{пл}$ (для твердых веществ)	n_D^{20} (для жидкостей)	Структурная формула и название
Полученные					
Справочные					
Вывод:					

4.3. Контрольное задание

С помощью каких последовательно проведенных качественных реакций можно различить соединения **А, Б, В**, приведенные в табл. 2.9? Напишите уравнения реакций, укажите внешние признаки их протекания (пример оформления в п. 3.4).

Таблица 2.9

**Варианты контрольного задания
по теме «Кислородсодержащие производные углеводов»**

№ варианта	Вещества для анализа		
	А	Б	В
1	2	3	4
1	пропаналь	пропан-1,2-диол	метилпропилкетон
2	бензиловый спирт	бензойная кислота	бензальдегид
3	4-бромфенол	метилэтилкарбинол	пропановая кислота
4	уксусный альдегид	о-метилфенол	пропан-1,3-диол
5	бутан-2,3-диол	1-фенилэтан-1-он	фенилуксусная кислота
6	этилбутаноат	метилэтилкетон	бутан-2-ол
7	этилукусный альдегид	3-метилфенол	пентан-2-он
8	3-метилбутан-1-ол	изопропилацетат	триметилуксусная кислота
9	2-метилпропан-2-ол	втор-бутиловый эфир уксусной кислоты	4-этилфенол
10	циклогексанол	пропанон	4-этилбензойная кислота
11	м-бромфенол	2,2-диметилпропаналь	бензилкарбинол

Окончание табл. 2.9

1	2	3	4
12	гексаналь	метилизобутилкетон	2,3-диметилбутановая кислота
13	<i>трет</i> -бутиловый эфир пропановой кислоты	проп-2-ен-1-ол	3,4-диметилфенол
14	пентановая кислота	циклопентанол	метил <i>втор</i> -бутил-кетон
15	2-бромфенол	диизобутилкарбинол	бутан-1,2-диол
16	диметилэтилкарбинол	2,2-диметилпентановая кислота	пентаналь
17	метилаллилкетон	циклогексилкарбинол	изобутилацетат
18	гексан-2-он	2-изопропилфенол	диэтилуксусный альдегид
19	бутандиол-1,3	этилкарбинол	2-метил-3-этил-бутановая кислота
20	циклогексанон	фенилуксусный альдегид	пентан-3-ол

Часть 3. СИНТЕЗЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

5. Подготовка к выполнению синтеза

5.1. Порядок выполнения работы

- 1) Изучить теоретический материал по синтезу.
- 2) Оформить работу в соответствии с образцом (см. п. 1.2).
- 3) Получить допуск к работе, обсудив с преподавателем:
 - а) химизм процесса;
 - б) условия проведения и контроля основной реакции;
 - в) расчеты по синтезу;
 - г) способ выделения целевого продукта, его очистки и идентификации;
 - д) схемы используемых приборов;
 - е) степень опасности применяемых реагентов и продуктов реакции, способы и средства индивидуальной защиты.

5.2. Форма и порядок оформления синтеза

В лабораторном журнале предлагается подготовить работу следующего объема в заданной последовательности.

- 1) Записать название синтеза.
- 2) Привести значение коэффициента загрузки (K_z) или массу (объем) одного из реагентов, заданных преподавателем.
- 3) Изобразить структурную и молекулярную формулы синтезируемого вещества.
- 4) Переписать пропись или методику синтеза из указанного литературного источника без изменений.
- 5) Описать химизм процесса:
 - а) уравнение основной реакции с коэффициентами для расчета теоретического выхода продукта реакции;
 - б) механизм основной реакции;
 - в) уравнения побочных реакций.
- 6) Дать характеристику процессу, в которой оценить тип и механизм основной реакции; роль растворителя; обосновать применение катализатора или его ненужность; определить гомо- или гетерофазность процесса, его термодинамику, необходимость перемешивания, нагревания или охлаждения.

7) Ознакомиться с физическими свойствами исходных веществ и продукта реакции. Для этого занести в табл. 5.1, используя справочники, важнейшие физико-химические константы исходных *реагентов, целевого и основных побочных продуктов реакции*: молекулярная масса (M_w), температура плавления ($T_{пл}$), растворимость, температура кипения ($T_{кип}$), показатель преломления (n_D^{20}), относительная плотность (d_4^{20}). Под таблицей записывают сведения о токсичности веществ, опасности и мерах по безопасной работе с ними.

Таблица 5.1.

Физико-химические свойства продуктов реакции и реагентов

Структурная формула или название вещества	Молекулярная масса, M_w	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	Показатель преломления, n_D^{20}	Плотность, d_4^{20}	Растворимость, г/100 мл	
						в воде	в орган. растворителях

8) Выполнить расчеты по синтезу. Для этого:

а) оформить табл. 5.2, рассчитав молярные доли реагирующих веществ и молярное соотношение; выявить вещество, которое берется в наименьшем количестве и определяет выход продукта; пересчитать реагенты на свою загрузку; рассчитать теоретический выход продукта, исходя из новой загрузки.

Таблица 5.2.

Молярное соотношение реагирующих веществ

Компоненты реакции	Количество моль	Молярное соотношение

Расчет количества молей исходных веществ ведут по данным прописи, пользуясь формулами: $n = m / M_w$ или, если задан объем жидкого вещества, $n = V \cdot d_4^{20} / M_w$. Для растворов жидкостей, если

указан объем, $n = \frac{V \cdot d_4^{20} \cdot \omega}{100 \cdot M_w}$, или, если задана масса, $n = \frac{m \cdot \omega}{100 \cdot M_w}$, где n – количество вещества в молях; m – масса вещества, г; M_w – молекулярная масса, г/моль; V – объем, мл; d_4^{20} – относительная плот-

ность органического вещества или плотность водного раствора минеральной кислоты, г/мл; ω – массовая доля минеральной кислоты, %. Все расчеты должны быть записаны в журнале.

Определение молярного соотношения компонентов реакции проводят с целью выявления вещества, взятого в недостатке, и избытка других веществ. При этом за единицу принимают вещество, взятое в наименьшем количестве (катализатор в расчет не принимается). Моли других реагентов рассчитывают путем деления их мольной доли на мольную долю вещества, взятого в недостатке.

б) Заполняют табл. 5.3: в колонки 2-3 вносят количества всех веществ, приведенных в прописи (жидких в мл, твердых в г), а в колонки 3-4 – новые количества этих же веществ, полученные перерасчетом с использованием заданного коэффициента загрузки (K_3). Новые количества реагентов, включая растворитель и вспомогательные вещества, рассчитывают, умножая указанные в прописи граммы или миллилитры на K_3 . Если задано количество вещества (г или мл), то K_3 рассчитывают по формуле:

$$K_3 = \frac{m_3}{m_n} = \frac{V_3}{V_n} = \frac{n_3}{n_n},$$

где m_3 , V_3 , n_3 – заданные масса, объем или мольная доля, соответственно; m_n , V_n , n_n – масса, объем или моли того же реагента по прописи.

Таблица 5.3

Загрузка исходных веществ

Вещество	Требуется по прописи		Рассчитано в соответствии с заданием	
	г	мл	г	мл
1	2	3	4	5

в) Расчет выхода продукта реакции.

Теоретический выход (ТВ) продукта реакции в граммах вычисляют по тому реагенту, который берется в наименьшем количестве, с учетом коэффициента загрузки:

$$\text{ТВ} = n_3 M_w K_3,$$

где n_3 – число моль исходного вещества, взятого в недостатке; M_w – молекулярная масса продукта реакции, г/моль; K_3 – коэффициент загрузки.

Ожидаемый выход (ОВ) в граммах рассчитывают по формуле, умножая практический выход по данным прописи на ТВ продукта реакции. Реально полученный выход (ПВ) вычисляют после выполнения синтеза и взвешивания, как процент от теоретического выхода, по формуле $ПВ = 100 m_{п} / ТВ$, и сравнивают с величиной ОВ.

9) Изобразить схемы приборов, используемых в синтезе.

Приводят схемы приборов для проведения реакции синтеза, выделения и окончательной очистки целевого продукта. Рисунки аккуратно вычерчивают карандашом, сопровождая названиями приборов и деталей, из которых они состоят. Во избежание поломки прибора при сборке и эксплуатации следует обратить внимание на способ крепления каждой детали прибора.

10) Экспериментальная часть.

Выполняя синтез, студент должен оформить экспериментальную часть, в которой следует привести:

а) отклонения от прописи синтеза, если они были, с указаниями их причины;

б) состав смеси после реакции в виде структурных формул всех веществ, содержащихся в реакционной смеси после завершения реакции. Как правило, это целевой и все побочные продукты реакции, исходные вещества, катализатор, растворитель и т.д.;

в) физические и химические методы, использованные для выделения продукта реакции и удаления примесей;

г) способ окончательной очистки целевого продукта (перегонка, перекристаллизация, возгонка);

д) оценку результатов синтеза, которая включает:

- доказательство получения именно целевого продукта;
- сравнение степени его чистоты и выхода с литературными данными.

Результаты синтеза представляют в виде табл. 5.4, в которой для кристаллических соединений приводят $T_{пл}$, а для жидких – $T_{кип}$ и n_D^{20} .

Таблица 5.4

Выход и константы продукта реакции

Данные	Выход		Константы		
	г	% от теоретического	$T_{пл}$	$T_{кип}$	n_D^{20}

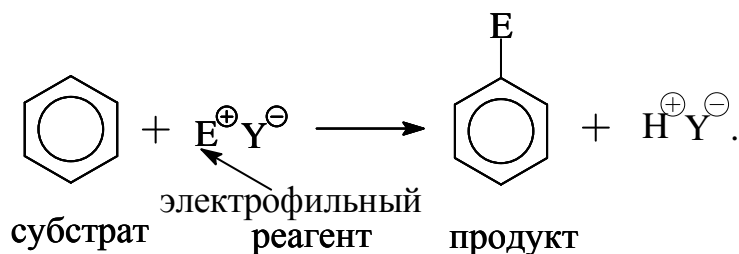
Указано в прописи (ОВ)					
Получено (ПВ)					

Подпись студента _____ Подпись преподавателя _____

6. Синтезы с использованием реакций электрофильного замещения в ароматических соединениях

6.1. Общая характеристика S_E -реакций

Реакции электрофильного замещения, обозначаемые символом S_E , на примере бензола можно представить следующей схемой:

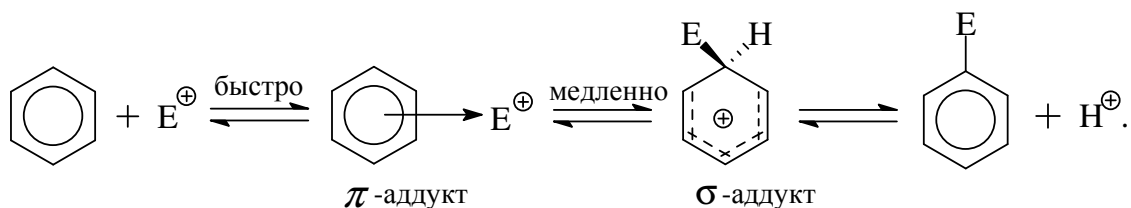


К этим реакциям относятся реакции нитрования, сульфирования, галогенирования, алкилирования и ацилирования ароматических соединений.

Электрофильными реагентами (E^+) являются частицы, обладающие высоким сродством к электронам. Это могут быть как положительно заряженные частицы (катионы NO_2^+ , Br^+ , CH_3^+ и др.), так и нейтральные молекулы (SO_3).

Склонность ароматических соединений к реакциям электрофильного замещения объясняется тем, что эти реакции, в отличие от реакций присоединения, не ведут к нарушению устойчивой ароматической системы и, следовательно, не требуют дополнительного расхода энергии.

Реакции S_E представляют собой многостадийные процессы, в ходе которых образуются различные интермедиаты:



Первая стадия – образование π -аддукта, включает взаимодействие электрофильного реагента с делокализованной шестиэлектронной системой π -электронов ароматического ядра. Эта стадия осуществляется всегда быстро и обратимо. При этом происходит лишь незначительная поляризация π -электронного облака.

Вторая стадия заключается в перестройке π -аддукта в карбениевый катион, который называется σ -аддуктом. В σ -аддукте ароматический секстет электронов нарушен: четыре из шести π -электронов делокализованы по р-орбиталям пяти С-атомов, а шестой атом углерода образует σ -связь с электрофилом за счет двух электронов и переходит из sp^2 - в sp^3 -гибридное состояние. Третья стадия реакции – отщепление протона и образование молекулы замещенного бензола.

Скорость реакции электрофильного замещения водорода в ароматическом ядре меняется при переходе от бензола к его гомологам и производным – она зависит от числа и природы уже имеющихся в ядре заместителей. *Электронодонорные заместители* ($-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$), повышающие общую электронную плотность в ядре, стабилизируют σ -аддукт, облегчают и ускоряют реакции электрофильного замещения. *Электроноакцепторные заместители* ($-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{COR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CN}$) понижают электронную плотность в кольце, дестабилизируют σ -аддукт, вследствие чего реакция электрофильного замещения затрудняется и протекает более медленно.

Активирующее или дезактивирующее действие заместителей в ароматическом кольце распространяется неравномерно на остальные пять атомов углерода, вследствие чего направление атаки электрофила также зависит от природы имеющегося в ароматическом кольце заместителя. По своему ориентирующему действию все заместители подразделяются на две группы: направляющие атаку следующего электрофильного реагента в *орто*- и *пара*-положения к себе (заместители I-го рода) и направляющие в *мета*-положение ароматического кольца (заместители II-го рода).

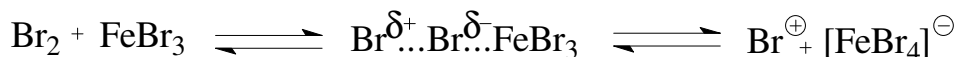
К первой группе относятся все электронодонорные заместители и галогены. Ко второй группе относятся электроноакцепторные заместители, за исключением галогенов.

Подробнее о реакциях электрофильного замещения можно прочитать в [1, с. 195–213].

6.2. Галогенирование аренов

Галогенированием называют реакцию замещения одного или нескольких атомов водорода в ароматическом кольце на атом галогена.

Среди реакций галогенирования ароматических соединений наиболее часто используют хлорирование и бромирование. Бензол и его гомологи галогенируются молекулярным хлором или бромом в присутствии катализатора – кислот Льюиса (AlCl_3 , ZnCl_2 , FeCl_3 , FeBr_3 и др.). Активными электрофильными частицами в этих реакциях являются катионы галогенов или положительно поляризованные концы диполей ($\text{X}^{\delta+} \dots \text{X}^{\delta-}$). Роль катализатора в этих реакциях состоит в поляризации молекулы галогена:



Далее S_{E} - реакция идет обычным путем через последовательные стадии образование π - и σ -аддуктов, превращающихся в конечный арилгалогенид путем выброса протона. Если в ароматическом кольце присутствуют электронодонорные заместители, такие как амино- или гидроксильная группы, то галогенирование настолько облегчается, что позволяет провести реакцию в мягких условиях и без катализатора (1–3%-ный раствор брома, 20°C). Реакция бромирования анилина и фенола идет так быстро, что сразу приводит к получению соответствующего трибромпроизводного.

Иодирование ароматических соединений используется значительно реже. Катион иода (I^+) является самым слабым электрофилом среди галогенов и прямое иодирование возможно только для соединений, содержащих сильные электронодонорные заместители в ароматическом кольце, например, фенола или анилина. Иодирование осуществляется в отсутствие катализатора, в водной среде, но с добавлением гидрокарбоната натрия. Основание необходимо для нейтрализации иодоводородной кислоты (HI), выделяющейся в ходе реакции, чтобы воспрепятствовать проявлению восстановительных свойств этой кислоты.

6.3. Контрольные вопросы

1. Укажите субстрат в синтезе. Оцените его реакционную способность в реакции галогенирования. Поясните причины активирующего или дезактивирующего влияния заместителя в субстрате на реакцию электрофильного замещения водорода в ароматическом ядре, на ориентацию электрофила.
2. Какой галогенирующий реагент используется в синтезе? Укажите способ его активации. Сопоставьте условия галогенирования бензола и субстрата в заданном синтезе. Опишите меры безопасности при работе с бромом.
3. Какой растворитель применяют в синтезе? Поясните его роль.
4. При какой температуре проводится галогенирование? Какие побочные реакции вызывает нарушение температурного режима?
5. По каким внешним признакам можно судить о протекании главной реакции, о ее завершении?
6. Приведите предположительный состав смеси после реакции, приняв во внимание неполную конверсию основной и возможность протекания побочных реакций.
7. Как осуществляется выделение «сырого» продукта? Почему применяют те или иные физические и химические методы? Напишите уравнения реакций, лежащих в основе выделения «сырого» продукта.
8. Укажите метод, используемый для окончательной очистки целевого продукта. На чем основана очистка вещества данным способом? Опишите прибор, который следует использовать, правила его сборки и эксплуатации.
9. Какие физические константы используют для идентификации и установления степени чистоты синтезированного продукта?

Синтез № 1. 2,4,6-Триброманилин

Внимание! Все работы с бромом проводить в активно вентилируемом вытяжном шкафу! Под руками иметь восстановитель брома – 10%-ный раствор тиосульфата натрия или сульфита натрия. Всю использованную для бромирования посуду промывают сначала раствором восстановителя в вытяжном шкафу и только после этого выносят из-под тяги.

Приготовление растворов реагирующих веществ. В химический стакан объемом 200 мл наливают 75 мл воды, добавляют 2,5 мл HCl

($d_4^{20} = 1,14$) и вносят при перемешивании (можно на магнитной мешалке) 2,5 г анилина, добиваясь его полного растворения. Раствор брома готовят в конической колбе на 100 мл, в которую наливают 50 мл воды, добавляют 4,8 мл брома и небольшими порциями, перемешивая, калий-бромид до полного растворения брома. Раствор брома переносят в капельную воронку, проверенную на герметичность (рис. П.10).

Осуществление реакции. К раствору анилина в подкисленной воде при перемешивании из капельной воронки прикапывают бромную воду. При этом окраска брома исчезает и выпадает белый осадок.

Выделение «сырого» 2,4,6-триброманилина из смеси. Остатки брома в реакционной смеси (желтый цвет!) восстанавливают, добавляя раствор тиосульфата натрия до обесцвечивания раствора и осадка. После этого осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера (рис. П.8) и промывают водой до нейтральной среды промывных вод.

Окончательная очистка. Сырой продукт перекристаллизовывают из этилового спирта, высушивают и определяют $T_{пл}$. Выход 80%, $T_{пл}$ 118–119°C.

Синтез № 2. 2,4,6-Трибромфенол

Внимание! Все работы с бромом проводить в активно вентилируемом вытяжном шкафу! Под руками иметь восстановитель брома – 10%-ный раствор тиосульфата натрия или сульфита натрия. Всю использованную для бромирования посуду промывают сначала раствором восстановителя в вытяжном шкафу и только после этого выносят из-под тяги.

Приготовление растворов реагирующих веществ. В химический стакан объемом 200 мл наливают 80 мл воды, в которой растворяют при перемешивании (можно магнитной мешалкой) 1,5 г фенола. Раствор брома приготавливают в конической колбе на 100 мл, в которую наливают 40 мл воды, добавляют 9 г брома и небольшими порциями, перемешивая, бромид калия до полного растворения брома. Раствор брома переносят в капельную воронку с хорошо притертым и смазанным краном.

Осуществление реакции. К раствору фенола при перемешивании по каплям добавляют бромную воду до появления не исчезающей желтой окраски (см. рис. П.10). При этом выпадает белый осадок.

Выделение «сырого» продукта из смеси. Остатки брома в реакционной смеси (желтый цвет!) нейтрализуют, добавляя раствор тиосульфата натрия (или натрий сульфита) до обесцвечивания раствора и осадка. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают на фильтре водой до pH 3–4 промывных вод (рис. П.8).

Окончательная очистка. Сырой продукт перекристаллизовывают из этилового спирта, высушивают и определяют $T_{пл}$. Выход 96%, $T_{пл}$ 95–96°C.

Синтез № 3. 4-Бром-*N,N*-диметиланилин

Внимание! Все работы с бромом проводить в активно вентилируемом вытяжном шкафу! Под руками иметь восстановитель брома – 10%-ный раствор тиосульфата натрия или сульфита натрия. Всю использованную для бромирования посуду промывают сначала раствором восстановителя в вытяжном шкафу и только после этого выносят из-под тяги.

Приготовление растворов реагирующих веществ. В химическом стакане объемом 200 мл растворяют 5 г *N,N*-диметиланилина в 10 мл ледяной уксусной кислоты, а в конической колбе на 50 мл в 10 мл уксусной кислоты растворяют 3,5 г брома. Раствор брома переносят в капельную воронку с хорошо притертым и смазанным краном (см. рис. П.10).

Осуществление реакции. Стакан с раствором *N,N*-диметиланилина помещают в баню с ледяной водой, установленную на магнитную мешалку, и при перемешивании из воронки прикапывают раствор брома. Для завершения реакции после внесения всего брома смесь перемешивают в ледяной бане еще 10 мин.

*Выделение «сырого» 4-бром-*N,N*-диметиланилина из смеси.* Реакционную массу порциями, интенсивно перемешивая, выливают в стакан с 500 мл холодной воды. Образуется осадок, который отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают водой до нейтральной среды промывных вод (рис. П.8).

Окончательная очистка. Сырой продукт перекристаллизовывают из этилового спирта, сушат и определяют $T_{пл}$. Выход 75%, $T_{пл}$ 53–54°C.

Синтез № 4. 4-Иоданилин

Приготовление компонентов реакции. В химический стакан объемом 200 мл помещают 40 мл воды, 4,4 г анилина и 6 г гидрокарбоната натрия. Смесь охлаждают до 12–15°C, добавляя небольшие количества тонкоизмельченного льда. В фарфоровой ступке растирают до порошкообразного состояния 10 г кристаллического иода.

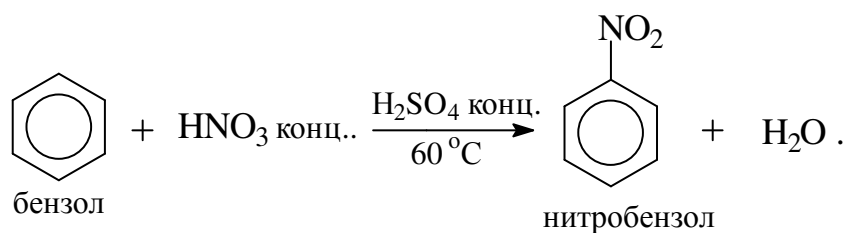
Осуществление реакции. При перемешивании на магнитной мешалке (см. рис. П.10) к эмульсии анилина прибавляют тонкоизмельченный иод порциями по 1–1,2 г через каждые 3–5 мин. Для завершения реакции после введения в реакцию всего количества иода перемешивают еще 30 мин. Реакцию считают законченной, когда окраска иода исчезает и появляется темный осадок.

Выделение продукта. Осадок 2- и 4-иоданилинов отделяют от растворимых в воде примесей фильтрованием на воронке Бюхнера.

Окончательную очистку 4-иоданилина осуществляют методом перегонки с водяным паром (рис. П.6). Дистиллят охлаждают на ледяной бане, выпавшие белые кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, высушивают и определяют $T_{пл}$. Выход 50%, $T_{пл}$ 62–64°C.

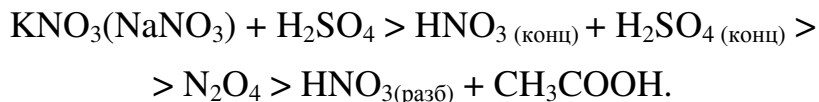
6.4. Нитрование аренов

Нитрованием называется замещение атома водорода или других групп в органическом соединении на нитрогруппу (NO_2). Нитрование органических соединений – важнейшая реакция органического синтеза, имеющая широкое применение в промышленности и лабораторной практике. Из бензола в реакции нитрования получается нитробензол:

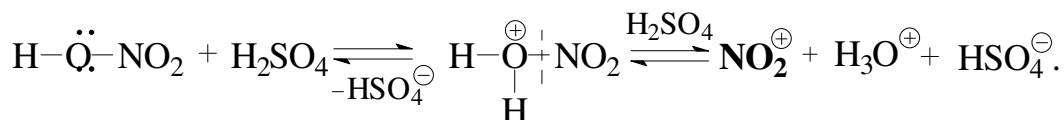


Условия, в которых проводится реакция нитрования, зависят от реакционной способности соединения в S_E -реакциях (от природы заместителя в ароматическом ядре) и склонности ароматического соединения к реакциям окисления под действием азотной кислоты, входящей в состав нитрующего агента.

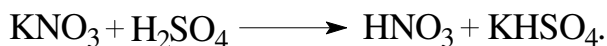
В качестве электрофильной частицы в реакциях нитрования выступает катион нитрония NO_2^+ . В зависимости от природы субстрата для генерирования данной активной кинетической частицы используются различные реагенты, которые по нитрующей активности можно расположить в следующем порядке:



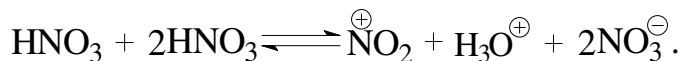
Для нитрования самого бензола используется смесь концентрированных азотной и серной кислот (нитрующая смесь). Роль катализатора (серной кислоты) при этом можно отобразить следующим кислотно-основным взаимодействием, приводящим к получению катиона нитрония:



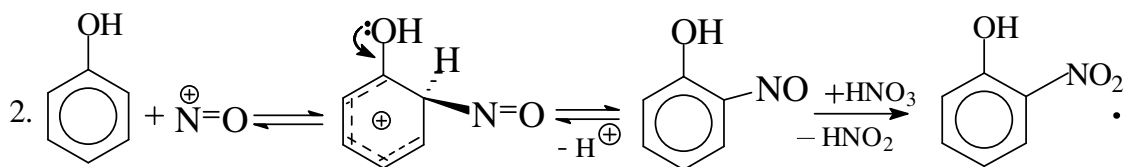
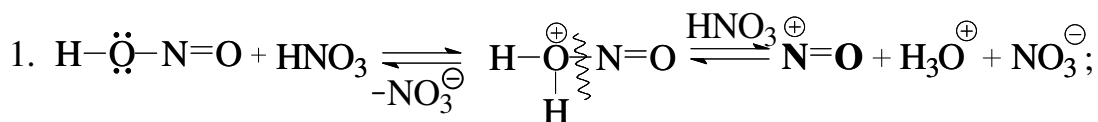
Использование растворов солей азотной кислоты в концентрированной серной кислоте для нитрования производных бензола, содержащих электроноакцепторные заместители (нитробензол, бензальдегид, бензойная кислота), позволяет усилить нитрующие свойства реагента по сравнению с нитрующей смесью. В таком случае азотная кислота имеет более высокую концентрацию, так как выделяется в момент реакции и не содержит воду:



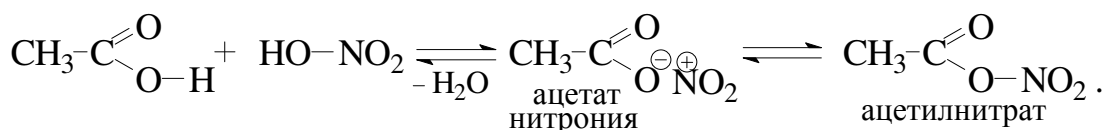
Менее активной в реакции нитрования производных бензола является концентрированная азотная кислота. В данном случае образование катиона нитрония происходит в результате аутопротонирования азотной кислоты:



Генерирование электрофила в разбавленных растворах азотной кислоты – процесс неоднозначный. В случае фенола, например, предполагается, что электрофильным реагентом в данной реакции будет катион нитрозония (NO^+), образование которого является результатом окисления фенола азотной кислотой с образованием азотистой кислоты, из которой в результате протонирования и дегидратации и образуется эта частица:



В растворах азотной кислоты в уксусной кислоте образуется смешанный ангидрид – ацетилнитрат, который является мягким нитрующим реагентом:



При проведении реакций нитрования можно изменять: 1) электрофильную активность нитрующего агента; 2) концентрацию нитрующего агента; 3) температурный режим осуществления реакции; 4) длительность реакции; 5) растворитель.

6.5. Контрольные вопросы

1. Назовите субстрат, используемый в синтезе. Сравните его реакционную способность в реакции нитрования с активностью бензола и склонность к окислению. Объясните природу активирующего (или дезактивирующего) воздействия заместителя, исходя из его влияния на электронную плотность в ароматическом кольце и на стабильность интермедиата, возникающего в лимитирующей стадии S_E -реакции.

2. Какой нитрующий реагент используется в синтезе? Как из него образуется активный электрофил? Сопоставьте активность известных нитрующих агентов и условия нитрования бензола и заданного субстрата. Поясните роль серной кислоты (если она используется), мешает ли вода проведению реакции?

3. Используется ли растворитель в синтезе? Если да, то какова его роль?

4. При какой температуре проводится реакция? Сравните ее с температурой нитрования бензола. К каким нежелательным последствиям приведет нарушение теплового режима? Как поддерживается необходимый температурный режим?

5. По каким внешним признакам можно судить о протекании главной реакции, о ее завершении?

6. Какие побочные превращения протекают наряду с основной реакцией? Какие условия проведения реакции им способствуют? Каким образом можно минимизировать их протекание?

7. Приведите предположительный состав смеси после реакции, приняв во внимание неполную конверсию основной реакции и возможность протекания побочных реакций.

8. Как осуществляется выделение «сырого» продукта? Почему применяют те или иные физические и химические методы? Напишите уравнения реакций, лежащих в основе выделения «сырого» продукта.

9. Укажите метод, используемый для окончательной очистки целевого продукта. На чем основана очистка вещества данным способом? Опишите прибор, который следует использовать, правила его сборки и эксплуатации.

10. Какие физические константы используют для идентификации и установления степени чистоты синтезированного продукта?

Синтез № 5. 2-Нитрофенол

Внимание! Синтез выполняется в вытяжном шкафу.

Приготовление реакционной смеси. В стакане объемом 250 мл растворяют 15 г фенола в 40 г ледяной уксусной кислоты. Раствор охлаждают в бане смесью льда с водой до 0°C. В другом стакане на 100 мл смешивают 20,5 г азотной кислоты ($d_4^{20} = 1,37$) и 15 г уксусной кислоты.

Осуществление реакции. К раствору фенола при перемешивании магнитной мешалкой из капельной воронки (см. рис. П.10) прибавляют раствор азотной кислоты, следя за тем, чтобы температура смеси не превышала 20°C. После введения всей азотной кислоты стакан вынимают из ледяной бани и завершают реакцию при комнатной температуре в течение 1 ч.

Выделение «сырого» 2-нитрофенола из реакционной смеси. Реакционную массу переносят в колбу для перегонки с водяным паром (см. рис. П.6), добавляют 6 мл 50%-ного раствора гидроксида натрия и отгоняют с паром 2-нитрофенол. Продукт отгоняется в виде желтого, быстро кристаллизующегося масла. Если в процессе перегонки холодильник Либиха заполняется кристаллами 2-нитрофенола, то необходимо прекратить подачу воды в холодильник. Горячий конденсат рас-

плавит кристаллы и они стекут в приемник. Повторное включение холодильника производят медленно во избежание поломки из-за резкого перепада температур. Перегонку продолжают до тех пор, пока не станет перегоняться чистая вода. Чтобы уменьшить загрязнение атмосферы парами 2-нитрофенола, приемник охлаждают ледяной водой. Выпавшие кристаллы сырого продукта отфильтровывают на воронке Бюхнера (рис. П.8).

Окончательная очистка: Отфильтрованный 2-нитрофенол перекристаллизовывают из смеси этанол – вода (1 : 4), высушивают, взвешивают и определяют $T_{пл}$. Выход 70%, $T_{пл}$ 45°C.

Синтез № 6. 1,3-Динитробензол

Внимание! Синтез проводить в вытяжном шкафу, строго соблюдая правила работы с концентрированными кислотами и нитросоединениями.

Приготовление исходных реагентов. В фарфоровый стакан объемом 100 мл помещают 10 г нитробензола и 25 мл серной кислоты ($d_4^{20} = 1,84$). В жидкость погружают термометр и нагревают смесь на электрической плитке до 80–90°C. На листке фильтровальной бумаги взвешивают 12,5 г нитрата натрия.

Осуществление реакции. К горячей смеси нитробензола и серной кислоты небольшими порциями шпателем добавляют натрий-нитрат, тщательно перемешивая после введения очередной порции. При этом начинает протекать экзотермическая реакция нитрования и температура повышается. Объем добавляемых порций соли регулируют таким образом, чтобы температура смеси не превышала 130°C. После добавления всего нитрата реакцию смесь нагревают еще в течение 30 мин, периодически перемешивая и поддерживая температуру 110–130°C. Реакцию считают законченной, если капля реакционной смеси, помещенная в холодную воду, застывает на поверхности в виде бледно-желтых кристаллов. Если же в воде появляются капли нитробензола, опускающиеся на дно, то нагревание следует продолжить.

Выделение «сырого» 1,3-динитробензола. Реакционную смесь охлаждают до 70°C и при перемешивании выливают в стакан со 130 г толченого льда. Выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера (см. рис. П.8), промывают водой до нейтральной реакции промывных вод и отжимают на фильтре.

Окончательная очистка. Продукт перекристаллизовывают из этанола, высушивают, взвешивают и определяют $T_{пл}$. Выход 80%, $T_{пл}$ 90°C.

Синтезы № 7, 8. 4-Бромнитробензол, 4-иоднитробензол

Приготовление исходных реагентов. В химический стакан на 50 мл помещают 3 г азотной кислоты ($d_4^{20}=1,42$) и 8,2 г серной ($d_4^{20}=1,84$) и охлаждают льдом с солью до 0°C. В капельную воронку объемом 10 мл помещают 3,2 г бромбензола или 4 г иодбензола.

Осуществление реакции. Из капельной воронки при перемешивании электромагнитной мешалкой (см. рис. П.10) прибавляют арилгалогенид с такой скоростью, чтобы температура не превышала 40°C. После введения всего количества арилгалогенида реакционную массу перемешивают при комнатной температуре еще в течение 1,5–2 часов. Реакцию считают законченной, если при внесении капли смеси в холодную воду появляются кристаллы продукта нитрования.

Выделение «сырого» продукта нитрования. После реакции смесь при перемешивании выливают в стакан с 30–40 мл ледяной воды. Выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают водой до нейтральной реакции промывных вод (см. рис. П.8).

Окончательная очистка. Сырой продукт перекристаллизовывают из изопропилового спирта или из 50%-ного водного этанола, высушивают, взвешивают и определяют $T_{пл}$. Выход 50%. $T_{пл}$ 4-бромнитробензола 124–126°C, $T_{пл}$ 4-иоднитробензола 174°C.

Синтез № 9. 4-Нитроацетанилид

Приготовление исходных реагентов. В химический стакан объемом 100 мл вносят 15 г уксусной кислоты, 15 г ацетанилида и нагревают на электроплитке до полного растворения кристаллов. Раствор охлаждают до начала кристаллизации и при помешивании приливают 60 г серной кислоты ($d_4^{20}=1,84$), следя за тем, чтобы температура смеси не превышала 30°C. В капельную воронку на 50 мл помещают 15 г азотной кислоты ($d_4^{20}=1,34$).

Осуществление реакции. Раствор ацетанилида и серной кислоты охлаждают до 0°C в бане со смесью льда и соли. После чего из капельной воронки при перемешивании к нему прибавляют азотную ки-

слоту с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 15°C (см. рис. П.11). Прилив всю азотную кислоту, стакан вынимают из ледяной бани, завершая реакцию при комнатной температуре в течение 1 часа и периодическом перемешивании.

Выделение «сырого» 4-нитроацетанилида. Реакционную массу при перемешивании выливают в стакан с 500 мл ледяной воды. Выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера (см. рис. П.8) и промывают водой до pH 5–6. Осадок с фильтра переносят в стакан, добавляют 60 мл воды и сухого карбоната натрия до щелочной реакции. Смесь нагревают до кипения и, не кипятя, охлаждают до 50°C. Горячую суспензию отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают водой до нейтральной среды промывных вод.

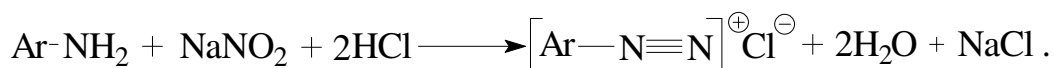
Окончательная очистка. Если 4-нитроацетанилид не используется для дальнейшего получения 4-нитроанилина, то его очищают перекристаллизацией из этанола, высушивают, взвешивают и определяют $T_{пл}$. Выход 90%, $T_{пл}$ 207°C.

7. Синтезы с использованием реакций диазотирования и азосочетания

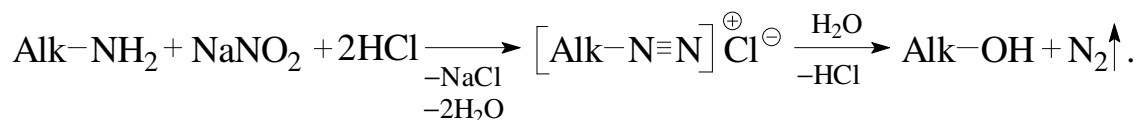
7.1. Общая характеристика реакций диазотирования

Диазотированием называют реакции взаимодействия первичных ароматических аминов с азотистой кислотой, в результате которых образуются соли диазония.

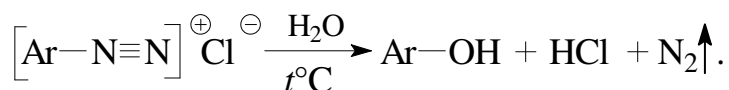
Уравнение реакции диазотирования в общем виде может быть записано следующим образом:



При взаимодействии первичных алифатических аминов с азотистой кислотой образующаяся соль диазония неустойчива и тут же разлагается с выделением азота и образованием спирта:



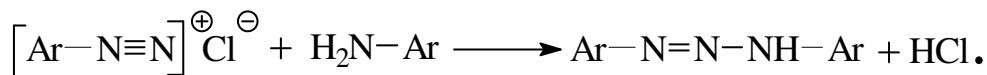
Несмотря на то, что стабильность ароматического диазокатиона выше, чем алифатического (см. [1, с. 345–346]), тем не менее, при температуре выше 5°C он медленно разлагается водой:



Поэтому в синтезах с использованием солей диазония всегда применяют их свежеприготовленные растворы.

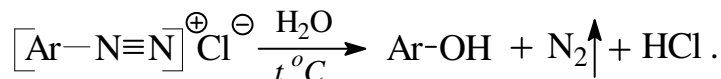
Механизм реакции диазотирования подробно рассмотрен в [1, с. 342–344].

При диазотировании возможен ряд побочных реакций. Соль диазония образуется только при избытке минеральной кислоты (pH 1–2), т.к. при недостатке ее (pH 5–7) образовавшаяся соль диазония взаимодействует с амином, образуя нерастворимый в воде диазоаминобензол:



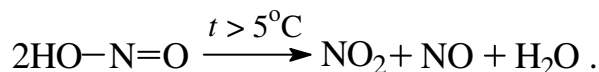
Для предотвращения этой реакции следует поддерживать избыток минеральной кислоты.

Диазотирование почти всегда проводят в водной среде, поэтому возможна еще одна побочная реакция – гидролиз соли диазония с образованием фенола:



Эту реакцию можно свести к минимуму, тщательно соблюдая температурный режим диазотирования (0–5°C).

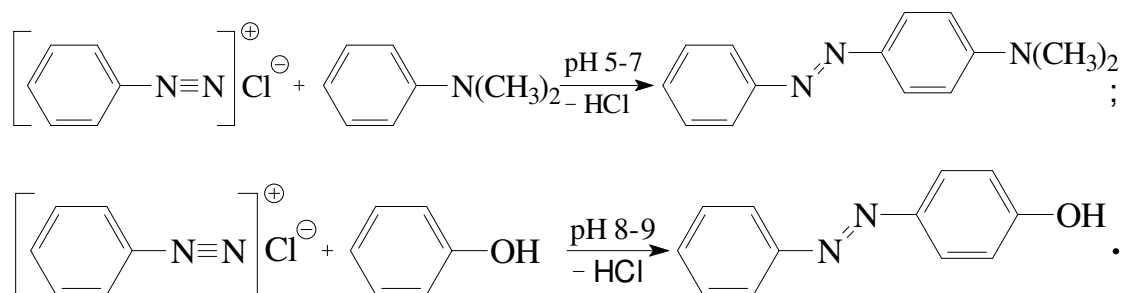
Повышение температуры способствует протеканию и реакции разложения азотистой кислоты:



Из-за неустойчивости азотистой кислоты, эту реакцию не удастся предотвратить даже при низкой температуре, поэтому нитрита натрия всегда берут на 10–20% больше.

7.2. Реакции азосочетания

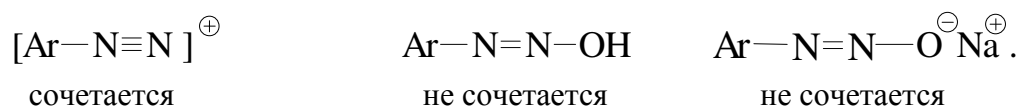
Взаимодействия солей диазония с ароматическими аминами или фенолами, в результате которых получаются азосоединения, называют *реакциями азосочетания*. Азосоединения окрашены и широко используются на практике как красители. При получении азокрасителей субстрат (амин или фенол) называют азосоставляющей, а реагент (соль диазония) – диазосоставляющей. Реакция азосочетания относится к реакциям электрофильного замещения (S_E) в ароматическом ядре и может быть представлена следующими уравнениями:



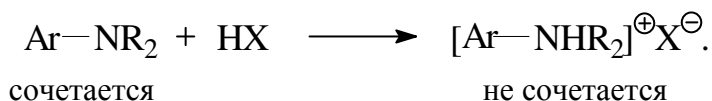
Катион диазония – слабый электрофил вследствие делокализации (+)-заряда по ароматическому ядру (см. [1, с.353–356]). Поэтому он способен реагировать только с наиболее активными ароматическими нуклеофилами, а это такие, которые содержат сильные электронодонорные заместители, т.е. фенолы и ароматические амины. Электрофильность диазоний-катиона существенно повышается, если в *орто*-или *пара*-положении к диазогруппе находится электроноакцепторная группа (например, 2,4-динитрофенилдиазоний уже сочетается с эфиром фенола).

Из-за малой активности и больших размеров катион диазония атакует в азосоставляющей преимущественно *пара*-положение к активирующей гидроксильной или аминогруппе. И только когда *пара*-положение занято, реакция азосочетания протекает по *орто*-положению субстрата.

Реакцию азосочетания всегда проводят при определенном pH, от величины которого зависит активность азосоставляющей. Диазокатион устойчив в кислой среде, в щелочной же среде сам он превращается в нуклеофил, не способный сочетаться с фенолами и аминами:

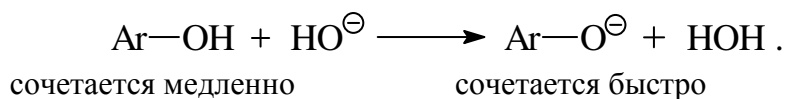


Если азосоединение – амин, то в сильноокислой среде большая его часть будет находиться в виде соли, которая является электрофилом и не будет сочетаться с катионом диазония:



Поэтому сочетание с аминами проводят всегда в слабокислой среде (рН 5–7), при которой концентрации и амина, и диазоний-катиона будут высокими.

Для сочетания с фенолами предпочтительна щелочная среда. В этом случае активируется фенол с образованием фенолят-иона, который является более сильным нуклеофилом и гораздо более активной азосоставляющей, чем сам фенол:



Но в сильнощелочной среде теряется электрофильность диазокатиона, который медленно превращается в диазотат-анион, не способный к сочетанию. Поэтому азосочетание с фенолами проводят в слабощелочной среде (рН 8–9), в которой концентрация диазокатиона еще достаточна для реакции.

7.3. Контрольные вопросы

Синтезы с использованием солей диазония обычно двухстадийны. На первой стадии получают соль диазония, которую не выделяют из раствора, а тут же используют для синтеза целевого продукта.

Вопросы по 1-ой стадии – получение соли диазония

1. Почему в синтезах с использованием солей диазония всегда применяют их свежеприготовленные растворы?
2. Какую реакцию называют реакцией диазотирования? Какие амины способны вступать в нее и почему?
3. В какой форме – основания или соли – амин способен диазотироваться? Объясните образование этой формы в условиях реакции диазотирования.
4. Поясните роль кислоты в реакции диазотирования. Сколько моль кислоты в синтезе берут на 1 моль амина? Какая побочная реакция протекает при недостатке кислоты?

5. При какой температуре и почему проводят диазотирование? Какие побочные продукты образуются при нарушении теплового режима?

Вопросы по 2-ой стадии – реакции азосочетания

6. Какие реакции называют реакциями азосочетания? Укажите диазо- и азосоставляющие в заданном синтезе.

7. Какие соединения и почему могут выступать в качестве азосоставляющей? Укажите символ реакции азосочетания, выберите реагент и определите его природу.

8. В какой среде и почему осуществляется реакция азосочетания с: а) фенолами; б) ароматическими аминами?

Синтез № 10. Метиловый оранжевый (гелиантин)

Первая стадия – получение диазосоставляющей – хлорида п-сульфобензидиазония

В химическом стакане № 1 объемом 50 мл взвешивают 1 г сульфаниловой кислоты, сюда же приливают раствор 0,1 г гидроксида натрия в 2,5 мл воды и при легком нагревании и перемешивании добиваются полного растворения кислоты (раствор должен иметь $\text{pH} > 7$). В конической колбе на 50 мл готовят раствор 0,4 г нитрита натрия в 5 мл воды, который приливают к раствору соли сульфаниловой кислоты и охлаждают до 2–5°C.

В стакан № 2 объемом 100 мл вносят 0,5 мл соляной кислоты ($d_4^{20}=1,34$), охлаждают в ледяной бане и небольшими порциями при перемешивании приливают смесь сульфаниловой кислоты и нитрита натрия. Спустя несколько минут появляется белый осадок соли диазона.

Вторая стадия – получение метилоранжа реакцией азосочетания

Приготовление азосоставляющей. В химическом стакане № 3 объемом 50 мл растворяют 1 г *N,N*-диметиланилина в разбавленной соляной кислоте, которую готовят, смешивая 0,85 мл концентрированной HCl ($d_4^{20}=1,34$) с 10 мл воды. Раствор перемешивают и охлаждают в ледяной бане.

Осуществление реакции азосочетания. К суспензии соли диазона (стакан № 2) быстро приливают раствор азосоставляющей (стакан № 3), тщательно перемешивают и добавляют раствор 0,4 г гидроксида натрия в 2,5 мл воды (стакан № 4). После перемешивания измеряют

величину pH, которая должна быть не ниже 9 (если $\text{pH} < 9$, добавляют NaOH до явно щелочной реакции). Реакционную смесь насыщают поваренной солью (для уменьшения растворимости красителя в воде) и оставляют в ледяной бане на 1–2 часа для кристаллизации метилоранжа.

Выделение и очистка метилоранжа. Оранжевый осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, перекристаллизовывают из воды и высушивают. Выход 80%. Идентификацию метилоранжа осуществляют по его цвету: в кислой среде (красный), в щелочной – оранжево-желтый.

Синтез № 11. β -Нафтолоранж

Первая стадия – получение диазосоставляющей – хлорида *n*-сульфанилдиазония

В химическом стакане № 1 объемом 50 мл смешивают 0,5 г сульфаниловой кислоты с 1,5 мл щелочи, которую готовят растворением 0,15 г гидроксида натрия в 1,5 мл воды. При легком нагревании и перемешивании добиваются полного растворения кислоты (раствор должен иметь $\text{pH} > 7$). В конической колбе на 25 мл готовят раствор 0,2 г нитрита натрия в 2,5 мл воды, который приливают к раствору соли сульфаниловой кислоты (стакан № 1) и охлаждают до 0–5°C.

В стакан № 2 объемом 100 мл вносят 0,5 мл соляной кислоты ($d_4^{20} = 1,34$), охлаждают в ледяной бане и небольшими порциями при перемешивании приливают смесь сульфаниловой кислоты и нитрита натрия из стакана № 1. Спустя несколько минут появляется белый осадок соли диазония.

Вторая стадия – получение β -нафтолоранжа реакцией азосочетания

Приготовление азосоставляющей. В химическом стакане № 3 объемом 50 мл смешивают 0,4 г NaOH с 5 мл воды, добавляют 0,4 г β -нафтола, тщательно перемешивают и охлаждают в ледяной бане.

Реакции азосочетания проводится на холоде. К суспензии соли диазония (стакан № 2) быстро приливают раствор азосоставляющей (стакан № 3) и тщательно перемешивают. После перемешивания измеряют величину pH, которая должна быть не ниже 9 (если $\text{pH} < 9$, добавляют NaOH до явно щелочной реакции). Реакционную смесь насыщают поваренной солью (для уменьшения растворимости красите-

ля в воде) и оставляют в ледяной бане на 1–2 часа для кристаллизации β -нафтолоранжа.

Выделение и очистка β -нафтолоранжа. Оранжевый осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, перекристаллизовывают из воды и высушивают. Выход 80%. Краситель имеет оранжевый цвет в щелочной среде и красный – в кислой.

Синтез № 12. 4-Нитроанилиновый красный

Первая стадия – получение диазосоставляющей – хлорида *n*-нитрофенилдиазония

В химическом стакане № 1 объемом 50 мл смешивают 0,5 г 4-нитроанилина с 6 мл соляной кислоты, которую готовят растворением 1 мл концентрированной HCl в 5 мл воды. При легком нагревании и перемешивании добиваются полного растворения 4-нитроанилина, после чего охлаждают до 2–3°C в ледяной бане. В конической колбе на 25 мл готовят раствор 0,3 г нитрита натрия в 3 мл воды, который приливают при перемешивании к суспензии соли амина (стакан № 1). После этого делают пробу с иодкрахмальной бумажкой на присутствие свободной азотистой кислоты – индикатор синее, если азотистая кислота присутствует в реакционной смеси. При недостатке азотистой кислоты (индикатор остается белым) в реакционную смесь на кончике шпателя вносят немного нитрита натрия, перемешивают и повторяют пробу с иодкрахмальной бумажкой. При положительной пробе соль диазония оставляют стоять в ледяной бане на 30 мин, далее при наличии осадка фильтруют и затем добавляют раствор ацетата натрия, который готовят растворением 1 г CH₃COONa в 3,5 мл воды.

Вторая стадия – получение 4-нитроанилинового красного реакции азосочетания

Приготовление азосоставляющей. В химическом стакане № 2 объемом 50 мл смешивают 0,5 г β -нафтола с 2 мл щелочи, которую готовят растворением 0,5 г гидроксида натрия в 2 мл воды, добавляют еще 30 мл горячей воды, тщательно перемешивают до полного растворения β -нафтола и охлаждают в ледяной бане.

Реакция азосочетания проводится на холоде (в ледяной бане). К раствору соли диазония (стакан № 1) быстро приливают раствор азосоставляющей (стакан № 2) и тщательно перемешивают. Через 20–30 мин выпадает краситель. Реакционную смесь насыщают поварен-

ной солью (для уменьшения растворимости красителя в воде) и оставляют в ледяной бане на 1–2 ч для кристаллизации.

Выделение и очистка. Красный осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают насыщенным раствором хлорида натрия и высушивают. Выход 80%. Краситель имеет красный цвет в щелочной среде, пурпурный – в кислой.

Синтез № 13. Метиловый красный (метилрот)

Первая стадия – получение диазосоставляющей – хлорида 2-карбоксифенилдиазония

В химическом стакане № 1 объемом 50 мл растворяют 1,4 г антраниловой кислоты в 5 мл разбавленной соляной кислоты, которую готовят смешением 2,5 мл концентрированной HCl с 2,5 мл воды. Раствор охлаждают до 2–3°C в ледяной бане. В конической колбе на 25 мл готовят раствор 0,7 г нитрита натрия в 4 мл воды, который приливают при перемешивании к суспензии соли антраниловой кислоты (стакан № 1) с такой скоростью, чтобы температура смеси не превышала 5°C. По окончании диазотирования делают пробу с иодкрахмальной бумажкой на присутствие свободной азотистой кислоты – индикатор синее, если азотистая кислота присутствует в реакционной смеси. При отрицательной пробе (индикатор остается белым) в реакционную смесь на кончике шпателя вносят немного нитрита натрия, перемешивают и повторяют пробу с иодкрахмальной бумажкой. При положительной пробе избыток азотистой кислоты разлагают, добавляя сухую мочевины до прекращения выделения газов.

Вторая стадия – получение метилового красного реакцией азосочетания

Приготовление азосоставляющей. В химическом стакане № 2 объемом 50 мл смешивают 1 мл концентрированной соляной кислоты с 9 мл воды, добавляют 1,2 г N,N-диметиланилина, тщательно перемешивают до полного растворения амина и охлаждают в ледяной бане.

Реакция азосочетания проводится на холоде (в ледяной бане). К раствору соли диазония (стакан № 1) быстро приливают раствор азосоставляющей (стакан № 2) и тщательно перемешивают. Краситель выпадает в осадок после нейтрализации раствора добавлением карбоната натрия. Реакционную смесь насыщают поваренной солью (для

уменьшения растворимости красителя в воде) и оставляют в ледяной бане на 20–30 мин для кристаллизации.

Выделение и очистка. Красный осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают насыщенным раствором хлорида натрия и высушивают. Выход 80%. Метилрот имеет в кислой среде красный цвет, а в щелочной – желтый.

Синтез № 14. Диазоаминобензол

Первая стадия – получение диазосоставляющей – хлорида фенилдиазония

В химическом стакане № 1 объемом 100 мл помещают 5 мл воды, добавляют при перемешивании 7 мл концентрированной соляной кислоты и вносят 2,5 мл анилина. Раствор перемешивают и охлаждают в ледяной бане до 2–3 °С. В конической колбе на 25 мл готовят раствор 2 г нитрита натрия в 10 мл воды, который приливают при перемешивании (можно на магнитной мешалке) из капельной воронки к раствору соли анилина (стакан № 1) с такой скоростью, чтобы температура смеси не превышала 5 °С. После прикапывания всего раствора нитрита натрия делают пробу с иодкрахмальной бумажкой на присутствие свободной азотистой кислоты – индикатор синеет, если азотистая кислота присутствует в реакционной смеси. При отрицательной пробе (индикатор остается белым) в реакционную смесь на кончике шпателя вносят немного NaNO_2 , перемешивают и повторяют пробу с иодкрахмальной бумажкой. При положительной пробе реакцию диазотирования считают законченной и оставляют реакционную смесь в ледяной бане.

Вторая стадия – получение диазоаминобензола

В стакане № 2 на 50 мл растворяют 2,5 мл анилина в разбавленной соляной кислоте, которую готовят смешением 4,5 мл концентрированной HCl с 15 мл воды, и охлаждают. При перемешивании приливают содержимое стакана № 2 к стакану № 1. Для связывания минеральной кислоты к полученной смеси добавляют раствор 12,5 г ацетата натрия в 50 мл воды. После перемешивания выпадает желтый осадок диазоаминобензола.

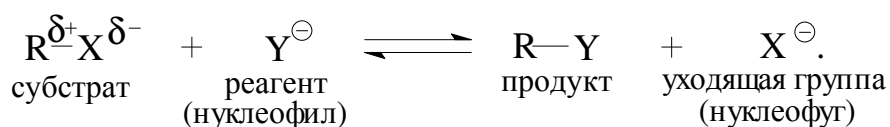
Выделение и очистка. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой, перекристаллизовывают из этанола, высушивают и определяют $T_{\text{пл}}$. Выход 65%, $T_{\text{пл}}$ 98 °С.

8. Синтезы с использованием реакций нуклеофильного замещения

8.1. Нуклеофильное замещение у C_{SP^3} -атома (реакции алкилирования)

8.1.1. Общая характеристика S_N -реакций.

Реакции нуклеофильного замещения представляют собой распространенный тип взаимодействия в химии производных углеводородов. Эти реакции могут быть представлены в общем виде следующим уравнением:



В приведенном уравнении R – это углеводородный радикал, а X – электроноакцепторная группа, поляризующая связь C–X в исходном соединении таким образом, что на атоме углерода образуется частичный положительный заряд. В роли таких заместителей выступают галогены, группы –ОН, –OSO₃H и другие.

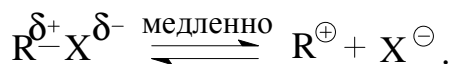
В роли нуклеофильного реагента Y[–] могут выступать как анионы (Cl[–], Br[–], I[–], CN[–], NO₂[–], HO[–], CH₃COO[–]), так и нейтральные молекулы, содержащие в своем составе атомы с неподеленными электронными парами, например, H₂O, H₂S, NH₃, ROH, RNH₂ и другие.

Исследование кинетики реакций нуклеофильного замещения при насыщенном атоме углерода показало, что большинство реакций можно разделить на два типа.

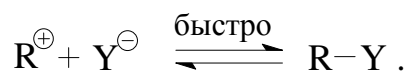
К первому типу относятся реакции мономолекулярного замещения (S_N1), скорость которых зависит только от концентрации субстрата:

$$V = k_1 [RX].$$

Механизм S_N1 -реакций включает две стадии. В наиболее медленной стадии участвует только молекула субстрата, которая диссоциирует по связи R–X на ионы:



В следующей стадии происходит быстрое взаимодействие образовавшегося карбокатиона (R^+) с нуклеофильным реагентом (Y^-), приводящее к образованию конечного продукта:

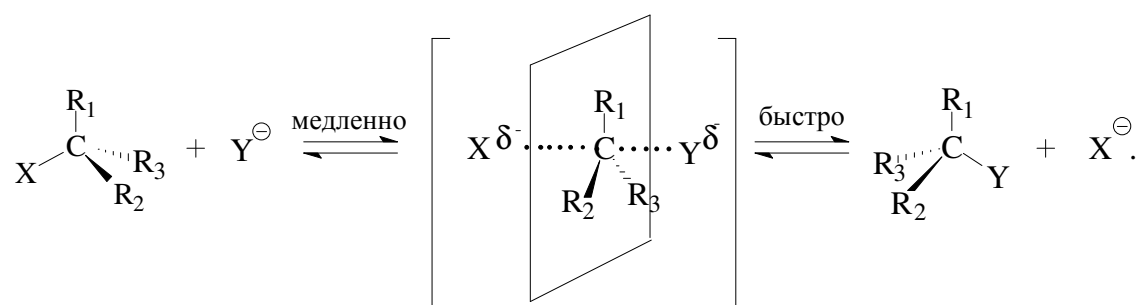


Карбокатионы имеют плоское строение, т.к. положительно заряженный С-атом переходит в sp^2 -гибридное состояние. Атака же реагента равновероятна с обеих сторон плоскости σ -связей карбокатиона. Поэтому, если в исходном соединении атом углерода, связанный с X, был асимметрическим, а соединение являлось оптически активным, то в результате S_N1 -реакции будет наблюдаться *рацемизация* – исчезновение оптической активности, вследствие образования эквимольных количеств энантиомерных продуктов.

Ко второму типу относятся реакции бимолекулярного замещения (S_N2), скорость которых зависит как от концентрации субстрата, так и от концентрации реагента:

$$V = k_2 [RX] [Y^-].$$

В этом процессе происходит синхронный разрыв связи C–X и образования связи C–Y. Но реализуются S_N2 -реакции только тогда, когда атака нуклеофила по электрофильному центру субстрата приходится с «тыла» от уходящей группы. В переходном состоянии атом углерода проходит через состояние sp^2 -гибридизации, причем р-орбиталь этого атома осуществляет одновременную связь, как с уходящей группой X, так и с нуклеофилом Y^- . Механизм S_N2 -реакций является одностадийным и может быть представлен следующей схемой:



В результате S_N2 -реакций оптическая активность хиральных субстратов не исчезает, а наступает *обращение конфигурации* – реакционный центр меняет свою конфигурацию на противоположную (R-конфигурацию на S или наоборот – S- на R-конфигурацию).

Реакции, протекающие исключительно по S_N1 - и S_N2 -механизмам представляют собой идеальные случаи, которые осуществляются редко. Большинство реакций нуклеофильного замещения относится к некоторому промежуточному типу, который можно, весьма приближенно, представить как совокупность S_N1 и S_N2 процессов, причем доля каждого из них для разных реакций различна.

Преимущественное протекание реакций нуклеофильного замещения по тому или иному механизму зависит от целого ряда факторов, главными из которых являются:

- 1) строение субстрата;
- 2) влияние среды (растворителя);
- 3) природа уходящей группы (нуклеофуга);
- 4) природа нуклеофильного реагента и др.

Наиболее существенное влияние на протекание реакции замещения оказывает характер атома углерода, с которым связана электроноакцепторная группа X.

В лимитирующей стадии S_N1 -реакций образуются карбокатионы, устойчивость которых изменяется в ряду:



Очевидно, что склонность субстратов к S_N1 -реакциям будет уменьшаться в аналогичной последовательности.

Для осуществления переходного состояния S_N2 -реакций наличие объемных заместителей вокруг реакционного атома углерода является неблагоприятным фактором, так как это затрудняет подход нуклеофильного реагента к атому углерода с противоположной стороны от связи C–X («атака с тыла»). Поэтому реакции S_N2 реализуются предпочтительно при первичных и вторичных атомах углерода, но не при третичных.

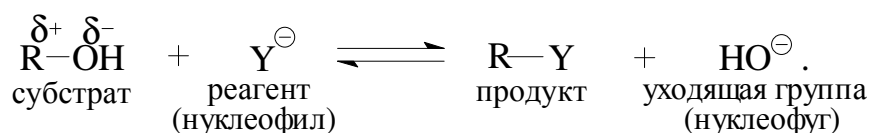
Вторым по значимости фактором является тип растворителя, в котором осуществляют реакцию. Диссоциация соединений на ионы (реакция S_N1) возможна только в том случае, если образующиеся частицы могут быть сольватированы. Чтобы сольватировать и катионы, и анионы, растворитель одновременно должен обладать нуклеофильными и электрофильными свойствами. Такими растворителями являются протонные растворители, к числу которых относятся вода, спирты, карбоновые кислоты, жидкий аммиак и другие сильно ассоциированные жидкости. Благодаря свободным электронным парам, они могут стабилизировать катионы, а с помощью водородных связей повышают устойчивость анионов. Поэтому в тех случаях, когда жела-

тельно сдвинуть реакцию в сторону S_N1 -механизма, следует применять растворители именно такого рода.

Растворители типа эфира, ацетона, диоксана, диметилформамида, диметилсульфоксида, тетрагидрофурана, ацетонитрила и другие апротонные растворители, не способны к образованию водородных связей и поэтому не могут стабилизировать анионы. Следовательно апротонные растворители не благоприятствуют реакциям S_N1 . Но при S_N2 -реакциях в лимитирующей стадии анионов не возникает, и поэтому такие реакции могут протекать в апротонных растворителях.

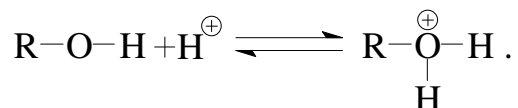
8.1.2. Алкилирование спиртами.

Важное место в органическом синтезе имеют реакции замещения гидроксильной группы спиртов. Эти реакции могут быть представлены в виде следующей схемы:



Реакции замещения гидроксильной группы спиртов дают возможность получить галогенпроизводные углеводородов, простые эфиры и др. Формально уходящей группой в S_N -реакциях спиртов должен быть анион HO^- . Однако гидроксильный анион является невыгодной уходящей группой, так как это частица с большой энергией. Поэтому прямое вытеснение этой группы нуклеофильным реагентом энергетически невыгодно.

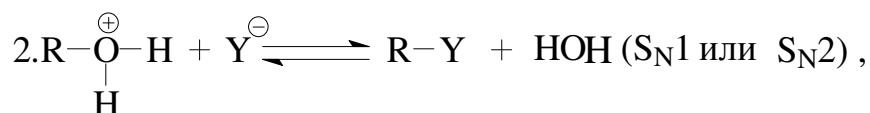
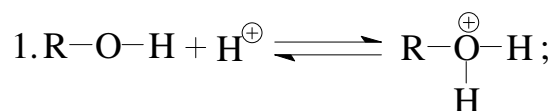
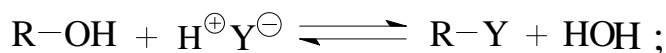
Реакции нуклеофильного замещения для спиртов чаще всего протекают в условиях кислотного катализа. Роль кислоты заключается в активации субстрата. В случае использования протонной кислоты происходит протонирование субстрата:



В образовавшемся катионе оксония создаются более благоприятные условия для S_N -реакций, так как в роли уходящей группы высту-

пает бедная энергией молекула воды. Увеличение эффективного заряда на атоме углерода содействует атаке нуклеофила.

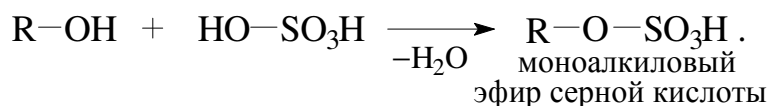
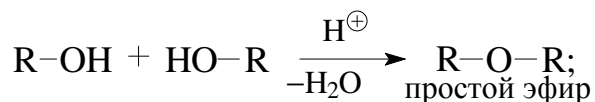
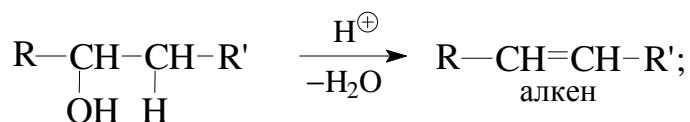
Общую схему S_N -реакций спиртов можно представить следующим образом:



где $H^+Y^- = HCl, HBr, HI, H_2SO_4, HNO_3$ и т.д.

Экспериментальные данные показывают, что для первичных спиртов характерен S_N2 -механизм, а спирты бензильного и аллилового типа, а также вторичные и третичные алифатические спирты реагируют по мономолекулярному механизму S_N1 .

Нуклеофильное замещение гидроксильной группы у спиртов сопровождается рядом побочных реакций, таких как отщепление молекулы воды с образованием алкенов (реакция элиминирования), образование простых диалкиловых эфиров и сложных эфиров кислородсодержащих минеральных кислот, применяемых в качестве катализаторов. Например:



Все реакции, протекающие по указанной выше схеме, обратимы. Для увеличения выхода продукта реакции необходимо сместить равновесие, либо взяв одно из исходных веществ в большом избытке, либо удаляя один из продуктов реакции по мере его образования.

8.2. Контрольные вопросы

1. Какие реакции называют реакциями алкилирования? К какому типу реакций они относятся? Для каких субстратов характерны такие реакции?

2. Какое алкилирующее средство используется в синтезе? Сравните его активность с другими алкилирующими средствами. Изменяется ли активность субстрата перед началом реакции? Если да, то как это происходит?

3. Какое вещество в синтезе выступает в роли нуклеофила? Оцените его нуклеофильность. Используется ли катализатор для повышения нуклеофильности реагента? Если да, то поясните как он действует.

4. Будет ли обратимой реакция, лежащая в основе синтеза? Какие способы смещения равновесия в химических реакциях Вам известны? Какой из них реализуется в синтезе?

5. При какой температуре проводится реакция? Какие реакции конкурируют с нуклеофильным замещением при алкилировании? Как уменьшить их вклад в синтезе.

6. По каким внешним признакам можно судить о протекании главной реакции, о ее завершении?

7. Приведите предположительный состав смеси после реакции, приняв во внимание неполную конверсию основной реакции и возможность протекания побочных реакций.

8. Как осуществляется выделение «сырого» продукта? Почему применяют те или иные физические и химические методы? Напишите уравнения реакций, лежащих в основе выделения «сырого» продукта.

9. Укажите метод, используемый для окончательной очистки целевого продукта. На чем основана очистка вещества данным способом? Опишите прибор, который следует использовать, правила его сборки и эксплуатации.

10. Какие физические константы используют для идентификации и установления степени чистоты синтезированного продукта?

Синтезы № 15–20. Этилбромид, пропилбромид, изопропилбромид, *n*-бутилбромид, изоамилбромид, гексилбромид

Внимание! При выполнении синтеза необходимо соблюдать правила безопасной работы с концентрированной серной кислотой.

Приготовление смеси реагирующих веществ. В круглодонной колбе объемом 250 мл смешивают 0,73 моль соответствующего спирта и 35 мл воды (для уменьшения вероятности протекания побочных реакций и потери образующегося бромоводорода). К полученному раствору при постоянном перемешивании и охлаждении в водяной бане порциями приливают 75 мл серной кислоты (тяга!). После охлаждения смеси до 20°C к ней добавляют 60 г тонкорастертого бромида калия.

Осуществление реакции. Колбу соединяют с насадкой Вюрца и холодильником Либиха, к которому присоединяют аллонж (рис. П5). Приемником служит коническая колба на 200 мл, в которую наливают воду со льдом (в случае высококипящих алкилбромидов лед можно не добавлять) и погружают кончик аллонжа. Реакционную смесь осторожно нагревают, следя за тем, чтобы не происходило сильного вспенивания. В случае бурного протекания реакции нагревание прекращают до исчезновения пены. Реакционную смесь продолжают нагревать, пока в приемник перестанут поступать тяжелые маслянистые капли алкилбромида.

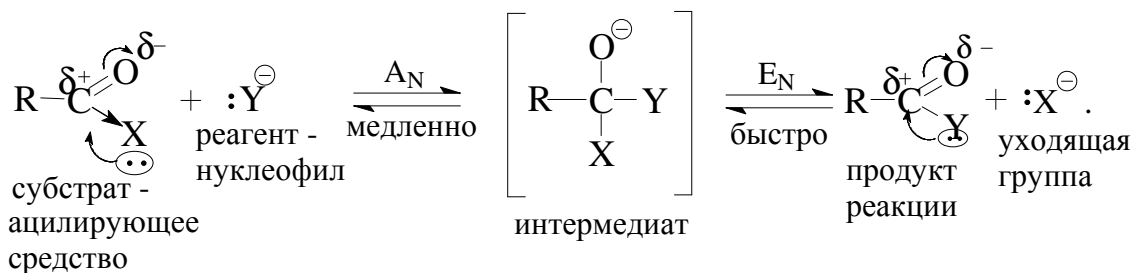
Выделение продукта реакции и его предварительная очистка. Если алкилбромид содержит примеси брома (желтый цвет), то сначала бром восстанавливают, добавляя немного тиосульфата натрия или сульфита натрия до исчезновения окраски брома. Далее содержимое приемника переносят в делительную воронку, сливают алкилгалогенид – нижний слой, верхний (водный слой) отбрасывают и, поместив продукт снова в делительную воронку, промывают его водой. Для высушивания алкилгалогенид помещают в сухую коническую колбу на 50 мл, добавляют к нему осушитель (безводные хлорид кальция или сульфат натрия), закрывают пробкой, перемешивают и оставляют на 20–30 мин. При высушивании мутный продукт становится прозрачным.

Окончательная очистка. После высушивания продукт отделяют от кристаллогидрата декантацией и перегоняют: низкокипящие алкилбромиды из колбы с дефлегматором (рис. П.5), а высококипящие из колбы Вюрца (рис. П.2). Продукт собирают в сухой приемник, помещенный в ледяную баню (в случае алкилбромидов с $T_{\text{кип}} > 100^\circ\text{C}$ охлаждать приемник не требуется). Отбирают фракцию с $T_{\text{кип}}$: этилбромид – 37–40°C (n_D^{20} 1,4235); *n*-пропилбромид – 68–71°C (n_D^{20} 1,4336); изопропилбромид – 56–59°C (n_D^{20} 1,4250); *n* бутилбромид – 100–104°C (n_D^{20} 1,4390), изоамилбромид – 119–120°C (n_D^{20} 1,4420), гексилбромид – 154–156°C (n_D^{20} 1,4478). Выход 70% .

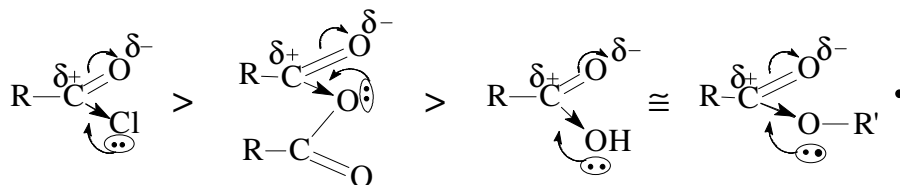
8.3. Нуклеофильное замещение у C_{SP^2} -атома (реакции ацилирования)

Ацилированием называют реакцию введения ацильного остатка (R-CO-) в молекулу соединения с подвижным атомом водорода.

В качестве ацилирующих средств используют карбоновые кислоты и такие их функциональные производные, как галогенангидриды, ангидриды, сложные эфиры. Механизм реакции ацилирования можно представить следующим образом:



Поскольку скорость ацилирования лимитирует A_N -стадия, то активность ацилирующего средства будет определять величина частичного положительно заряда ($\delta+$) на ненасыщенном С-атоме. Следовательно, чем выше электроноакцепторное действие заместителя X, тем больше $\delta+$ на реакционном центре и тем выше скорость реакции ацилирования. Ниже приведен ряд активности ацилирующих средств:

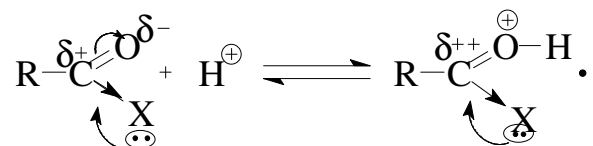


Большинство реакций ацилирования – равновесные процессы. Положение равновесия определяется соотношением скоростей прямой и обратной реакций, и поэтому конечным продуктом всегда будет менее активное соединение. Если используются сильные ацилирующие средства (хлорангидриды, ангидриды), то увеличивается не только скорость реакции ацилирования, но и выход продукта, т.к. равновесие сильно сдвинуто вправо и реакция становится практически необратимой.

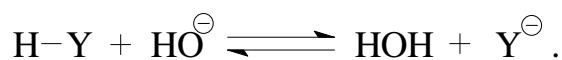
Если же различие в активности субстрата и продукта реакции невелико, то резкого смещения равновесия не наблюдается, т.е. реакция обратима. Так, при взаимодействии карбоновой кислоты со спиртом образуется сложный эфир, ацилирующая способность которого близка

к активности кислоты, поэтому такая реакция – типичный равновесный процесс.

Скорость реакции ацилирования можно повысить, применив кислотный либо основной катализ. В присутствии кислого катализатора активируется субстрат – ацилирующее средство за счет увеличения частичного положительного заряда на карбонильном атоме углерода ($\delta_{++} > \delta_{+}$):

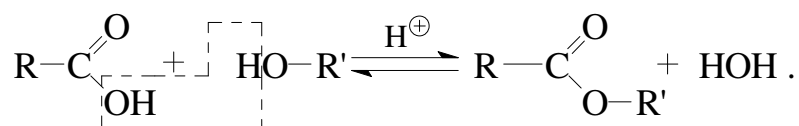


В присутствии оснований активируется нуклеофильный реагент:



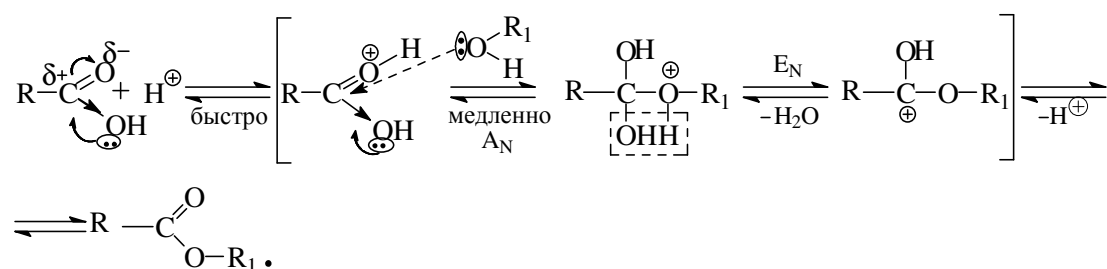
Большое значение для практики имеют реакции О-ацилирования, т.е. реакции замещения атомов водорода или металла, связанных с атомом кислорода, на ацильный остаток ($\text{R}-\text{CO}-$). К ним относят реакции ацилирования спиртов, фенолов, солей карбоновых кислот, гидролиза. Подробное описание таких реакций приведено в [1, с. 489–492].

Наиболее важной и широко применяемой реакцией О-ацилирования является *реакция этерификации*, в которой спирты ацилируются карбоновыми кислотами с образованием сложных эфиров:



Поскольку спирт – слабый нуклеофил, а карбоновая кислота – слабое ацилирующее средство, реакция этерификации протекает медленно и нуждается в катализе. Основной катализ невозможен, т.к. карбоновая кислота в щелочной среде превратится в соль, которая не проявляет электрофильных свойств и поэтому не может ацилировать. Для катализа используют кислоты, которые активируют ацилирующее средство (карбоновую кислоту).

Механизм реакции этерификации следующий:



Кроме катализатора на скорость достижения равновесия оказывает влияние и температура: повышение ее на 10°C приводит к увеличению скорости прямой и обратной реакций в 2–4 раза.

8.4. Контрольные вопросы

1. Какие реакции называют реакциями ацилирования? К какому типу реакций они относятся? Для каких субстратов характерны такие реакции?

2. Какое ацилирующее средство используется в синтезе? Сравните его активность с другими ацилирующими средствами. Изменяется ли активность субстрата перед началом реакции? Если да, то как это происходит?

3. Какое вещество в синтезе выступает в роли нуклеофила? Оцените его нуклеофильность. Используется ли катализатор для повышения нуклеофильности реагента?

4. Будет ли обратимой реакция, лежащая в основе синтеза? Какие способы смещения равновесия в химических реакциях Вам известны? Какой из них реализуется в синтезе?

5. При какой температуре проводится реакция? Какие реакции конкурируют с нуклеофильным замещением при ацилировании? Как уменьшить их вклад в синтезе.

6. По каким внешним признакам можно судить о протекании главной реакции, о ее завершении?

7. Приведите предположительный состав смеси после реакции, приняв во внимание неполную конверсию основной реакции и возможность протекания побочных реакций.

8. Как осуществляется выделение «сырого» продукта? Почему применяют те или иные физические и химические методы? Напишите уравнения реакций, лежащих в основе выделения «сырого» продукта.

9. Укажите метод, используемый для окончательной очистки целевого продукта. На чем основана очистка вещества данным спосо-

бом? Опишите прибор, который следует использовать, правила его сборки и эксплуатации.

10. Какие физические константы используют для идентификации и установления степени чистоты синтезированного продукта?

Синтезы № 21 – 23. *n*-Бутилацетат, изобутилацетат, изоамилацетат (этерификация)

Внимание! При выполнении синтеза необходимо соблюдать правила безопасной работы с концентрированной серной кислотой и легковоспламеняющимися жидкостями.

Приготовление смеси реагирующих веществ. В круглодонной колбе объемом 100 мл смешивают 0,34 моль соответствующего спирта, 25 г ледяной уксусной кислоты и 2 мл концентрированной серной кислоты.

Осуществление реакции Колбу соединяют через двурогий форштос и ловушку для воды с холодильником Либиха, выполняющего роль обратного холодильника (рис. П.10). Колбу с реакционной смесью нагревают на воздушной бане до такой температуры, чтобы пары кипящей жидкости достигли холодильника и стекающий конденсат попадал в ловушку (во избежание излишнего перегрева, вызывающего осмоление реакционной смеси, форштос уместно обмотать стеклотканью). В ловушке конденсат расслаивается: нижний водный слой отбирают в мерный цилиндр, а верхний слой, заполнив ловушку, стекает в реакционную колбу, где продолжается реакция этерификации. Смесью кипятят до тех пор, пока не выделится расчетное количество воды или пока слой воды в ловушке не перестанет увеличиваться.

Выделение продукта реакции и его предварительная очистка. По окончании реакции и охлаждения органический слой в ловушке объединяют с реакционной смесью и переносят в делительную воронку, где промывают последовательно водой (8–10 мл), насыщенным раствором карбоната натрия до нейтральной среды и снова водой (5–6 мл). Промытый органический слой помещают в сухую коническую колбу на 25 мл и добавляют осушитель (напр., безводный Na_2SO_4).

Окончательная очистка. После высушивания эфир перегоняют из колбы с дефлегматором (рис. П.5). Собирают фракции с $T_{\text{кип}}$: *n*-бутилацетата – 124–126°C (n_D^{20} 1,3961); изобутилацетата – 116–119°C (n_D^{20} 1,3901); изоамилацетата – 138–142°C (n_D^{20} 1,3999). Выход 70%.

Синтезы № 24-26. *n*-Бутилацетат, изобутилацетат, изоамилацетат (ацилирование уксусным ангидридом)

Внимание! При выполнении синтеза необходимо соблюдать правила безопасной работы с ангидридом и легковоспламеняющимися жидкостями.

Приготовление реакционной смеси. В круглодонной колбе объемом 250 мл смешивают 0,3 моль соответствующего спирта, 0,3 моль уксусного ангидрида и осторожно (тяга!) при перемешивании вносят 3 капли концентрированной серной кислоты. Колбу соединяют с шариковым холодильником (рис. П.7) и выдерживают до окончания экзотермической реакции в вытяжном шкафу.

Осуществление реакции. Колбу с обратным холодильником переносят на рабочий стол и в течение 2 ч нагревают на кипящей водяной бане (рис. П.7).

Выделение эфира из смеси после реакции и его предварительная очистка. После реакции, конец которой определяют, используя метод кинетического контроля, смесь охлаждают и выливают в стакан со 100 мл ледяной воды. Перемешав, переливают в делительную воронку и после расслаивания сливают нижний (водный) слой. Органический слой, оставшийся в делительной воронке, промывают насыщенным раствором карбоната натрия до pH 6–7 и снова водой. Затем эфир переливают (через верх делительной воронки) в сухую коническую колбу на 50 мл, добавляют сульфат натрия и, закрыв пробкой, высушивают.

Окончательная очистка. После высушивания эфир перегоняют из колбы с дефлегматором (рис. П.5). Собирают фракции с $T_{\text{кип}}$: *n*-бутилацетата – 124–126°C (n_D^{20} 1,3961); изобутилацетата – 115–118°C (n_D^{20} 1,3901); изоамилацетата – 138–142°C (n_D^{20} 1,3999). Выход 70%.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Основные правила работы. Работа в лаборатории органического синтеза связана с использованием агрессивных, ядовитых, взрыво- и пожароопасных веществ, поэтому во избежание несчастных случаев необходимо соблюдать правила работы в лаборатории и меры безопасности.

1. Во время работы в лаборатории следует соблюдать чистоту, тишину, порядок и правила техники безопасности. Студент должен принести в лабораторию халат, полотенце для рук, лабораторный журнал.

2. Студент должен хорошо знать опасные свойства веществ (токсичность, горючесть), с которыми ему предстоит работать на данном занятии. К работе допускаются только те, кто усвоил безопасные приемы работы, а также способы и средства оказания первой помощи при отравлении или ожогах.

3. В лаборатории запрещается пробовать какие-либо вещества на вкус, принимать пищу, пить любые напитки, курить, оставлять без присмотра действующие приборы, включать установки без разрешения преподавателя.

4. Остатки кислот, щелочей и токсичных веществ следует сливать в специальные емкости, стоящие в вытяжном шкафу. Нельзя бросать в раковину спички, бумагу, центры кипения и другие твердые вещества и предметы.

Правила безопасной работы с пробирками. Для проведения опытов выбирать только чистые и целые (без сколов и трещин) пробирки. При их нагревании использовать держатели, пробирки нагревать плавно и равномерно со всех сторон. Отверстия пробирок направлять в сторону от себя и соседа, предполагая возможный выброс их содержимого. Для предотвращения попадания брызг жидкости в глаза рекомендуется нагревание пробирок осуществлять в вытяжном шкафу, защитив лицо фрамугой шкафа. Если при нагревании необходимо перемешивать содержимое пробирки, то встряхивать пробирку можно только *вне пламени* горелки (или спиртовки).

Правила безопасной работы с кислотами и щелочами. Сильные минеральные кислоты – H_2SO_4 , HNO_3 , HCl – при попадании на кожу вызывают химические ожоги. Концентрированные кислоты и щелочи выделяют пары, раздражающие дыхательные пути, поэтому все работы с ними необходимо проводить в вытяжном шкафу и в ре-

зиновых перчатках. С разбавленными растворами кислот (20% и менее) можно работать на лабораторном столе.

Разбавлять концентрированную H_2SO_4 следует путем прибавления кислоты к воде!

Нагревание растворов щелочей – NaOH, KOH, Na_2CO_3 , K_2CO_3 – следует проводить либо в вытяжном шкафу за стеклом фрамуги, либо на рабочем столе, но в специальных защитных очках.

Правила безопасной работы с токсичными веществами. Большинство химических веществ в той или иной мере токсичны. Об их вредности судят по величине предельно допустимой концентрации (ПДК) в воздухе и по летальной дозе (ЛД₅₀). Например, ароматические углеводороды и их галогенпроизводные, ароматические нитросоединения, амины и фенолы оказывают вредное воздействие, проникая через дыхательные пути и кожу. Меры предосторожности при работе с такими веществами направлены на предотвращение попадания их в организм через рот, легкие или кожу. Поэтому все работы с ядовитыми веществами следует проводить в перчатках и в вытяжном шкафу.

Особых мер предосторожности требует *работа с бромом*, чрезвычайно агрессивным и ядовитым веществом. Все работы с бромом проводить в активно вентилируемом вытяжном шкафу с приспущенной фрамугой, в защитных перчатках, имея рядом заранее приготовленный раствор восстановителя молекулярного брома (напр., 10%-ный водный раствор $Na_2S_2O_3$). Для восстановления брома до безопасного бромиданиона следует немедленно залить пролитый бром или его остатки в посуде раствором $Na_2S_2O_3$ до полного обесцвечивания брома.

Правила безопасной работы с пожароопасными веществами и природным газом. Смеси природного газа и воздуха, содержащие от 5 до 21% газа по объему, взрываются от малейшей искры. Во избежание образования взрывчатых смесей нельзя оставлять без надзора горящие газовые горелки.

Необходимо поддерживать устойчивое горение газа в горелке Бунзена, не допуская появления копоти, отрыва или проскока пламени. Если пламя шумит и отрывается от устья горелки, необходимо убавить подачу воздуха или уменьшить подачу газа.

При обнаружении утечки газа (по запаху меркаптанов) следует немедленно закрыть кран на главном газопроводе лаборатории и известить об этом преподавателя.

К пожароопасным веществам относятся легковоспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ) с температурой кипения ниже 150°C. Исключением являются соединения, молекулы которых содержат элементы-

антипирены, например, фосфор, хлор, бром, иод, фтор. ЛВЖ представляют один из главных источников опасности в лаборатории, т.к. легко воспламеняются, быстро горят и трудно гасятся.

Во избежание пожара запрещается нагревать ЛВЖ открытым пламенем или в открытой посуде. Нагревание ЛВЖ необходимо осуществлять в колбе с обратным холодильником, используя в качестве нагревателей электроплитку с закрытой спиралью или водяную, масляную, песчаную и другие бани. С особо опасными ЛВЖ (диэтиловый эфир) следует работать под тягой, вдали от открытого огня. Отходы ЛВЖ сливать в специальную емкость под тягой. Запрещается перегонять ЛВЖ досуха, т.к. их остатки могут взорваться в колбе.

При возникновении пожара в лаборатории немедленно:

1) выключить газ, все нагревательные приборы и вентиляцию, удалить с участка возгорания все горючие вещества и предметы;

2) начать тушение очага возгорания, используя песок, противопожарные одеяла, огнетушители;

3) о сильном пожаре сообщить дежурному МЧС по телефону 101.

Первая помощь при несчастных случаях. При *термических ожогах I и II степени* (покраснение кожи, появление пузырей) необходимо охладить и промыть обожженное место водой и далее смочить 3%-ным раствором KMnO_4 . После этого наложить на обожженную поверхность повязку с противоожоговой мазью.

При *ожогах концентрированными кислотами* немедленно промывают обожженное место проточной водой, а затем 1%-ным раствором NaHCO_3 .

При *попадании щелочи в глаза* следует немедленно промыть их под струей воды, а затем 1–2%-ным раствором борной кислоты.

При *ожогах бромом* его смывают спиртом и смазывают пораженное место мазью от ожогов.

При *порезах рук стеклом* удалить осколки стекла пинцетом или под сильной струей воды, далее остановить кровотечение 3%-ным раствором перекиси водорода, смазать рану 5%-ным раствором иода и наложить повязку.

При *загрязнении помещения ртутью* необходимо провести демеркуризацию. Для этого механически собрать шарики ртути в склянку, а загрязненное место обработать кашицей FeCl_3 , оставив ее на 3–5 дней. После чего тщательно промыть 20%-ным раствором FeCl_3 , затем мыльным раствором и водой.

При сильных ожогах, ранениях и острых отравлениях к пострадавшему следует немедленно вызвать врача.

Таблица П.1.1

Образец оформления журнала для выписки химической посуды

Наименование	Кол-во	Характеристика	Примечание
1. Колба круглодонная	1	100 мл	
2. Холодильник обратный	1		
3. Термометр	1	до 150°C (или до 250°C)	

Таблица П.1.2

Список реактивов и препаратов и их номера в штативе-лаборатории

1. Вода дистиллированная	19. Этиленгликоль (этан-1,2-диол)
2. Br ₂ + H ₂ O, 1%-ный	20. Этиловый спирт
3. KMnO ₄ , 1%-ный	21. Этилацетат
4. Na ₂ CO ₃ , 5%-ный	22. KOH, 10%-ный
5. NaHCO ₃ , 5%-ный	25. NaHSO ₃ , насыщ. раствор
6. NaOH, 5%-ный	27. AgNO ₃ , 4%-ный
7. CuSO ₄ , 5%-ный	28. NH ₂ OH · HCl, 3%-ный
8. FeCl ₃ , 1%-ный	30. H ₂ SO ₄ , 20%-ная
11. Гексан	41. Альдегид
12. Гекс-1-ен	42. Натрий металлический
13. Гекс-1-ин	43. CuSO ₄ , безводный
14. Толуол	47. Индикаторная бумага (унив.)
15. Бромистый бутил	48. Фуксинсернистая кислота
16. Уксусная кислота	49. Фенолфталеин, 1%-ный
17. Фенол	50. Метиловый оранжевый, 0,2%-ный
18. Ацетон	51. Дибутиловый эфир

Таблица П.1.3

**Список реактивов, помещенных в вытяжном шкафу
в штативах-колодках или эксикаторе**

Название реагента	Формула	Концентрация, %	d_4^{20}
Серная кислота конц.	H ₂ SO ₄	98	1,84
Азотная кислота конц.	HNO ₃	68	1,41
Соляная кислота конц.	HCl	34	1,17
Бромная вода	Br ₂ + H ₂ O	1–3	~1,02

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Обозначения: M_w – молекулярная масса; $T_{\text{кип}}$ – температура кипения; d_4^{20} – относительная плотность, определена при 20°C и отнесена к плотности воды при 4°C; n_D^{20} – показатель преломления жидкости при 20°C.

Таблица П.2.1

Алканы, циклоалканы

Соединение	Формула	M_w	$T_{\text{кип}}$	d_4^{20}	n_D^{20}
Пентан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	72,2	36	0,63	1,3575
Циклопентан		70,1	49	0,75	1,4064
Гексан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	86,2	69	0,66	1,3751
Циклогексан		84,2	80	0,78	1,4266
Гептан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	100,2	98	0,68	1,3878
Изооктан	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	114,2	117	0,70	1,3949
Октан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	114,2	126	0,70	1,3974
Нонан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	128,3	151	0,72	1,4054
Декан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	142,3	174	0,73	1,4102

Таблица П.2.2

Алкены, алкины, циклоалкены

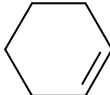
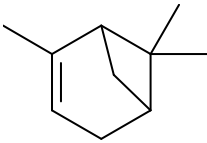
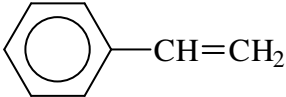
Соединение	Формула	M_w	$T_{\text{кип}}$	d_4^{20}	n_D^{20}
Пент-1-ен	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	70,1	36	0,65	1,3793
Пент-1-ин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}$	68,1	40	0,69	1,3852
Гекс-1-ен	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$	84,2	63	0,67	1,3837
Гекс-1-ин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{CH}$	82,1	71	0,72	1,3989
Циклогексен		82,1	83	0,81	1,4465
Гептен-1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$	98,2	94	0,70	1,3998
Гептин-1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CH}$	96,2	100	0,73	1,4087
α -Пинен		136,2	156	0,86	1,4658
Винилбензол (стирол)		104,2	145	0,91	1,5468

Таблица П.2.3

Арены

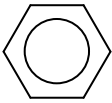
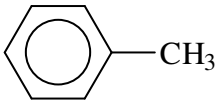
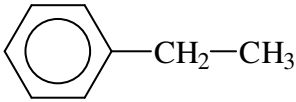
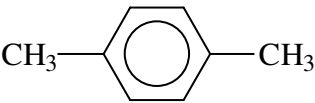
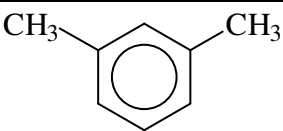
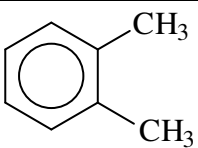
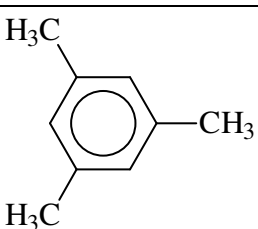
Соединение	Формула	M_w	$T_{\text{кип}}$	d_4^{20}	n_D^{20}
Бензол		78,1	80	1,09	1,5588
Метилбензол (толуол)		92,1	110	0,87	1,4969
Этилбензол		106,2	136	0,87	1,4959
1,4-Диметилбензол (<i>n</i> -ксилол)		106,2	138	0,86	1,4958
1,3-Диметилбензол (<i>m</i> -ксилол)		106,2	139	0,86	1,4972
1,2-Диметилбензол (<i>o</i> -ксилол)		106,2	144	0,80	1,5054
1,3,5-Триметилбензол (мезителен)		120,2	165	0,87	1,4994

Таблица П.2.4

Галогенпроизводные алканов (алкилгалогениды)

Соединение	Формула	M_w	$T_{\text{кип}}$	d_4^{20}	n_D^{20}
Этилбромид	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	109,0	38	1,46	1,4239
Изопропилбромид	$(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$	123,0	60	1,31	1,4251
Пропилбромид	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	123,0	71	1,35	1,4343
<i>трет</i> -Бутилбромид	$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$	137,0	73	1,22	1,4278
Бутилбромид	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Br}$	137,0	91	1,26	1,4366
Изобутилбромид	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$	137,0	91	1,27	1,4334
Пентилбромид	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{Br}$	151,0	129	1,22	1,4443
Изопентилбромид	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	151,0	118	1,21	1,4420
Гексилбромид	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{Br}$	165,1	155	1,17	1,4478

Таблица П.2.5

Арилгалогениды

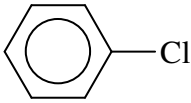
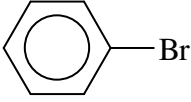
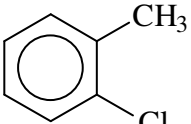
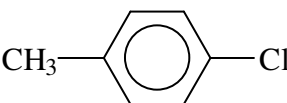
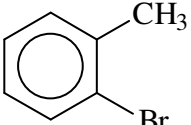
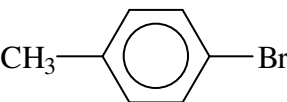
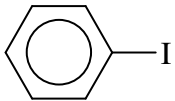
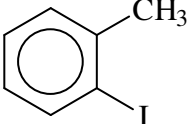
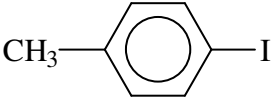
Соединение	Формула	M_w	$T_{\text{кип}}$	d_4^{20}	n_D^{20}
Хлорбензол		112,6	132	1,11	1,5248
Бромбензол		157,0	156	1,50	1,5601
2-Хлортолуол		126,6	159	1,08	1,5268
4-Хлортолуол		126,6	161	1,07	1,5211
2-Бромтолуол		171,0	182	1,42	1,5570
4-Бромтолуол		171,0	185	1,39	1,5477
Иодбензол		204,0	188	1,82	1,6204
2-Иодтолуол		218,0	211	1,71	1,6030
4-Иодтолуол		218,0	211	1,68	—

Таблица П.2.6

Спирты

Соединение	Формула	M_w	$T_{\text{кип}}$	d_4^{20}	n_D^{20}
1	2	3	4	5	6
Метанол	CH_3OH	32,0	65	0,79	1,3312
Этанол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46,1	78	0,79	1,3614
Пропан-1-ол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	60,1	97	0,80	1,3850

Окончание табл. П.1.6

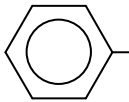
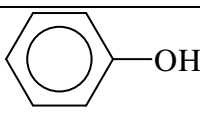
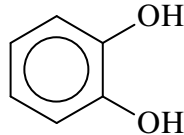
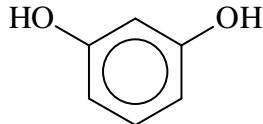
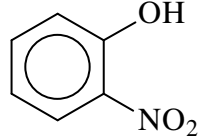
1	2	3	4	5	6
Пропан-2-ол	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	60,1	82	0,78	1,3776
2-Метилпропан-2-ол	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$	74,1	83	0,79	1,3954
Бутан-1-ол	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	74,1	118	0,81	1,3993
Бутан-2-ол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	74,1	100	0,81	1,3949
2-Метилпропан-1-ол	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	74,1	108	0,80	1,3878
Пентан-1-ол	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	88,2	138	0,81	1,4101
Этан-1,2-диол	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	62,1	198	1,11	1,4319
Бензиловый спирт	 $-\text{CH}_2-\text{OH}$	108,1	206	1,04	1,5396
Пропан-1,2,3-триол (глицерин)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	92,1	290	1,26	1,4729

Таблица П.2.7

Фенолы

Соединение	Формула	M_w	$T_{\text{пл}}$	$T_{\text{кип}}$	Растворимость в воде г в-ва/100 г воды
1	2	3	4	5	6
Фенол		94,1	43	182	8,2
1,2-Дигидрокси- бензол (пирокате- хин)		110,1	105	245	45
1,3-Дигидрокси- бензол (резорцин)		110,1	110	281	229
1,4-Дигидрокси- бензол (гидрохи- нон)		110,1	170	285	6,0
2-Нитрофенол		139,1	45	215	0,21

Окончание табл. П.2.7

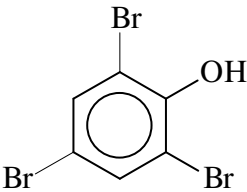
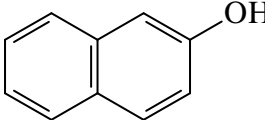
1	2	3	4	5	6
2,4,6-Трибром-фенол		330,8	95	282	н.р.
β-Нафтол		144,2	123	286	0,074

Таблица П.2.8

Альдегиды и кетоны

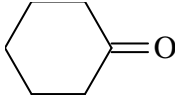
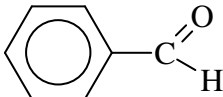
Соединение	Формула	M_w	$T_{\text{кип}}$	d_4^{20}	n_D^{20}
Формальдегид	HCHO	30,0	-19	1,1	—
Этаналь (ацетальдегид)	CH_3CHO	44,1	21	0,78	1,3316
Пропаналь	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	58,1	48	0,81	1,3636
Пропан-2-он (ацетон)	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$	58,1	56	0,79	1,3591
Бутаналь	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$	72,1	75	0,82	
Бутан-2-он (метилэтилкетон)	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	72,1	80	0,81	1,3785
Циклогексанон		98,1	156	0,95	1,4498
Бензальдегид		106,1	179	1,05	1,5455

Таблица П.2.9

Карбоновые кислоты

Соединение	Формула	M_w	$T_{\text{пл}}$	$T_{\text{кип}}$	d_4^{20}
Муравьиная	$\text{H}-\text{COOH}$	46,0	8	100	1,22
Уксусная	CH_3-COOH	60,1	17	118	1,05
Пропионовая	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	74,1	-20	141	0,99
Масляная	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	88,1	-5	163	0,96
Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	122,1	122	Возгоняется	1,27
Коричная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}$	148,2	133	300	1,25
Щавелевая	$\text{HOOC}-\text{COOH}$	90,0	189	Возгоняется	1,90
Малоновая	$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$	104,1	135	Разлагается	1,63

Таблица П.2.10

Сложные эфиры и ангидриды кислот

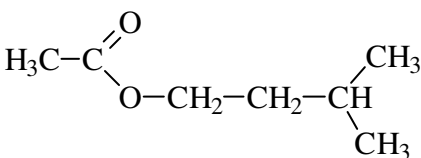
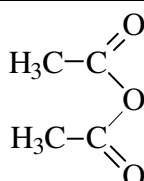
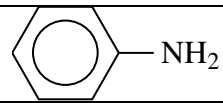
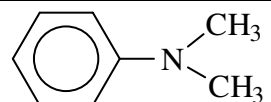
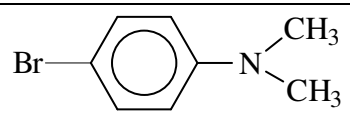
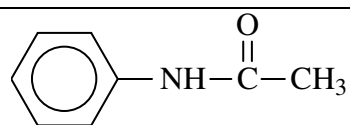
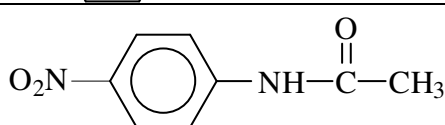
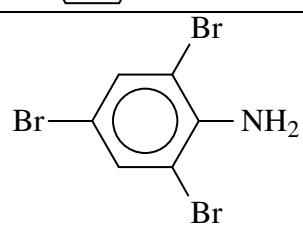
Соединение	Формула	M_w	$T_{\text{кип}}$	d_4^{20}	n_D^{20}
Метилацетат	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	74,1	57	0,93	1,3593
Этилацетат	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	88,1	77	0,90	1,3722
Бутилацетат	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	116,2	126	088	1,3951
Изопентилацетат (изоамилацетат)		130,2	142	0,87	1,4050
Этилбензоат	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	150,2	275	1,07	1,5202
Уксусный ангидрид		102,1	140	1,08	1,3904

Таблица П.2.11

Амины, нирсоединения и полифункциональные соединения

Соединение	Формула	M_w	$T_{\text{пл}}$	$T_{\text{кип}}$	d_4^{20}	n_D^{20}
1	2	3	4	5	6	7
Анилин		93,1	-6	184	1,02	1,5863
N,N-диметил-анилин		121,2	2	194	0,96	1,5582
4-Бром-N,N-диметиланилин		200,1	54	—	—	—
Ацетанилид		135,2	114	304	—	—
4-Нитро-ацетанилид		180,2	207	—	—	—
2,4,6-Трибром-анилин		330	122	300	—	—

Окончание табл. П.2.11

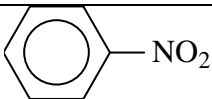
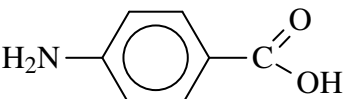
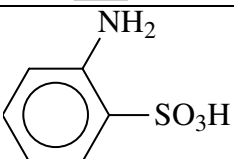
1	2	3	4	5	6	7
Нитробензол		123,1	6	211	1,21	1,5546
4-Бром-нитробензол		202,0	124	–	–	–
4-Нитроанилин		138,1	147	332	–	–
4-Амино-бензойная кислота		137,2	186	–	–	–
Сульфаниловая кислота		173,2	280 (разл.)	–	–	–

Таблица П.2.12

Неорганические соединения

Соединение	Формула	M_w	$T_{пл}$	$T_{кип}$	d_4^{20}	Растворимость в воде г в-ва/100 г во- ды
Бром	Br_2	159,8	–7	59	3,10	3,58
Иод	I_2	253,8	114	185	–	0,028
Тиосульфат натрия (гидрат)	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	248,2	48	разл.	–	70,1
Гидроксид натрия	$NaOH$	40,0	320	1378	–	108,7
Нитрит натрия	$NaNO_2$	69,0	271	разл.	–	82,9
Бромид натрия	$NaBr$	102,9	755	1390	–	90,8
Бромид калия	KBr	119,0	730	1380	–	65,2
Соляная кислота (34%-ная)	HCl	36,5	–31	71	1,17	∞
Серная кислота (98%-ная)	H_2SO_4	98,1	0	339	1,84	∞
Азотная кислота (68%-ная)	HNO_3	63,0	–	121	1,41	∞

Таблица П.2.14

Плотности и массовые доли сильных неорганических кислот

d_4^{20}	Массовая доля (ω), %			d_4^{20}	Массовая доля (ω), %		d_4^{20}	Массовая
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄		HNO ₃	H ₂ SO ₄		доля (ω), %
1,00	0,16	0,10	0,09	1,29	45,95	38,03	1,58	66,71
1,01	2,14	1,90	1,57	1,30	47,49	39,19	1,59	67,61
1,02	4,13	3,70	3,03	1,31	49,07	40,35	1,60	68,51
1,03	6,15	5,50	4,49	1,32	50,71	41,50	1,61	68,43
1,04	9,16	7,26	5,96	1,33	52,37	42,66	1,62	70,32
1,05	10,17	9,99	7,37	1,34	54,07	43,74	1,63	71,16
1,06	12,18	10,68	8,77	1,35	55,79	44,82	1,64	71,99
1,07	14,17	12,33	10,19	1,36	57,57	45,88	1,65	72,82
1,08	16,15	13,95	11,60	1,37	59,39	45,94	1,66	73,64
1,09	18,11	15,53	12,99	1,38	61,27	48,03	1,67	74,51
1,10	20,01	17,11	14,35	1,39	63,23	49,06	1,68	75,42
1,11	21,92	18,67	15,71	1,40	65,30	50,11	1,69	76,30
1,12	23,82	20,23	17,01	1,41	67,50	51,15	1,70	77,17
1,13	25,75	21,77	18,31	1,42	69,80	52,15	1,71	78,04
1,14	27,66	23,31	19,61	1,43	72,17	53,11	1,72	78,92
1,15	29,57	24,84	20,91	1,44	74,68	54,07	1,73	79,80
1,16	31,52	26,36	22,19	1,45	77,29	55,03	1,74	80,68
1,17	33,46	27,80	23,47	1,46	79,98	55,97	1,75	81,52
1,18	35,39	29,38	24,76	1,47	82,90	56,90	1,76	82,44
1,19	37,22	30,88	26,04	1,48	86,05	57,83	1,77	83,51
1,20	39,11	32,36	27,32	1,49	89,60	58,74	1,78	84,50
1,21	–	33,82	28,58	1,50	94,09	59,70	1,79	85,70
1,22	–	35,28	29,84	1,51	98,10	60,65	1,80	86,92
1,23	–	36,78	31,11	1,52	99,67	61,59	1,81	88,30
1,24	–	38,29	32,28	1,53	–	62,53	1,82	90,05
1,25	–	39,82	33,43	1,54	–	63,43	1,83	92,10
1,26	–	41,34	34,57	1,55	–	64,26	1,84	95,60
1,27	–	42,87	35,71	1,56	–	65,08	1,84	98,00
1,28	–	44,41	36,87	1,57	–	66,09	1,83	100,00

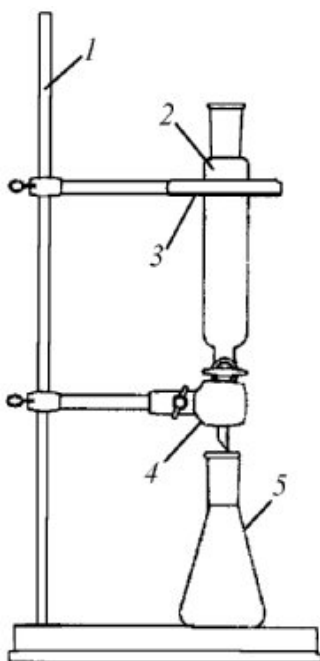


Рис. П.1. Прибор для экстракции:
1 – штатив; 2 – делительная воронка; 3 – кольцо;
4 – малая лапка; 5 – колба коническая

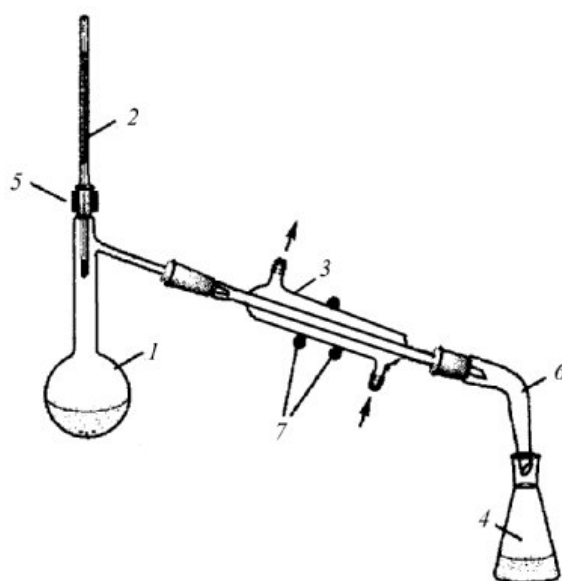


Рис. П.2. Прибор для простой перегонки
низкокипящих жидкостей при атмосферном давлении:
1 – колба Вюрца; 2 – термометр; 3 – холодильник Либиха;
4 – колба плоскодонная (приемник); 5 – малая лапка;
6 – алонж; 7 – большая лапка

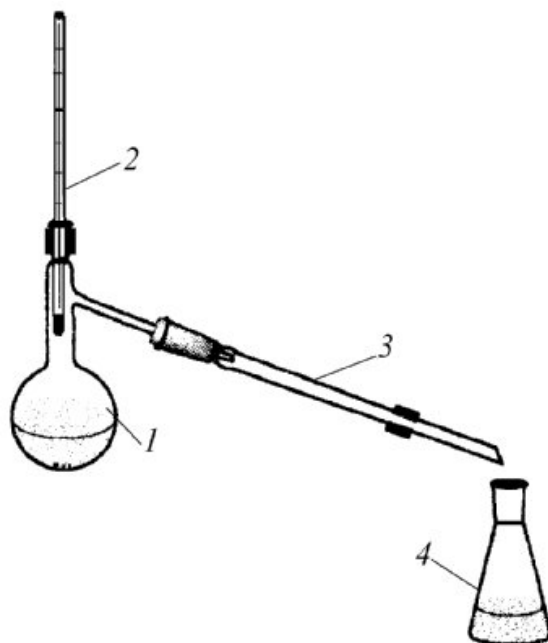


Рис. П.3. Прибор для простой перегонки высококипящих жидкостей при атмосферном давлении:

1 – колба Вюрца; 2 – термометр; 3 – воздушный холодильник;
4 – колба плоскодонная (приемник); 5 – малая лапка

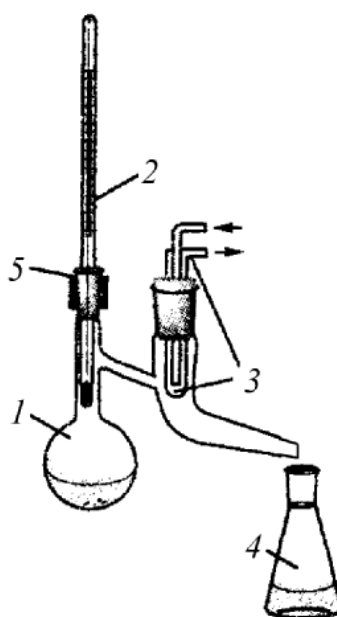


Рис. П.4. Прибор для перегонки полумикроколичеств веществ:

1 – перегонная колба с алонжем; 2 – термометр; 3 – «пальчиковый» холодильник;
4 – колба коническая; 5 – малая лапка

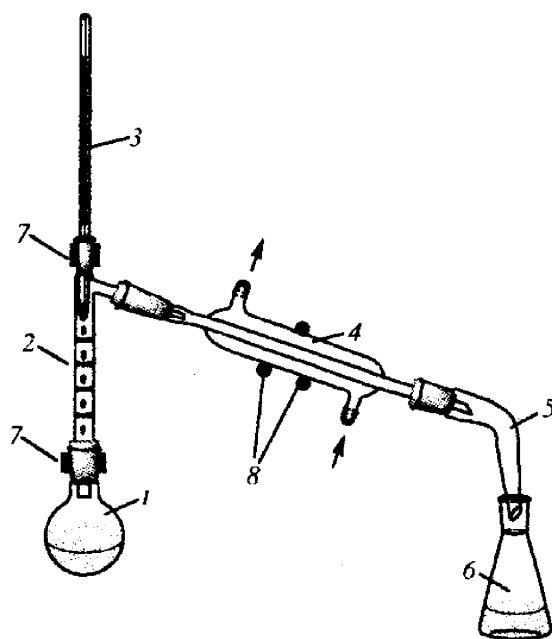


Рис. П.5. Прибор для фракционной перегонки
низкокипящих жидкостей при атмосферном давлении:
1 – круглодонная колба; 2 – насадка с дефлегматором; 3 – термометр;
4 – холодильник Либиха; 5 – алонж; 6 – колба плоскодонная (приемник);
7 – малая лапка; 8 – большая лапка

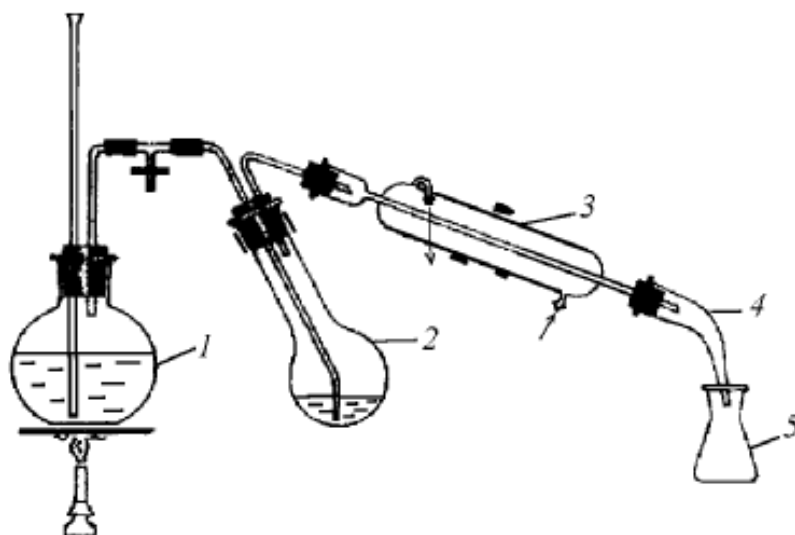


Рис. П.6. Прибор для перегонки с водяным паром:
1 – парообразователь; 2 – колба для перегонки с водяным паром;
3 – холодильник Либиха; 4 – алонж; 5 – приемник (плоскодонная колба)

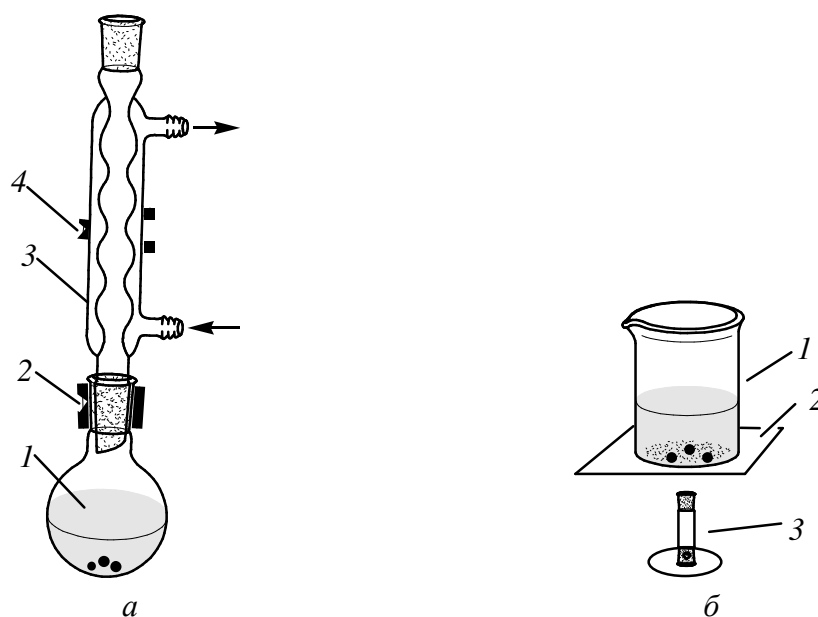


Рис. П.7. Прибор для приготовления насыщенного раствора:
а – в органическом растворителе: 1 – круглодонная колба; 2 – малая лапка;
 3 – обратный холодильник; 4 – большая лапка;
б – в воде: 1 – стакан; 2 – рассекаль пламени; 3 – газовая горелка

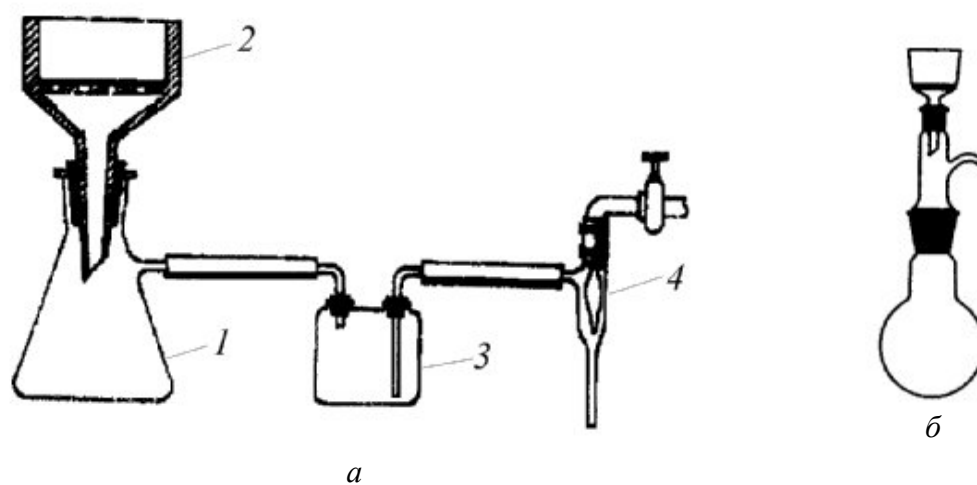


Рис. П.8. Прибор для фильтрования в вакууме:
а – обычный прибор: 1 – колба Бунзена; 2 – воронка Бюхнера;
 3 – предохранительная склянка; 4 – водоструйный насос с краном;
б – прибор для фильтрования на шлифах

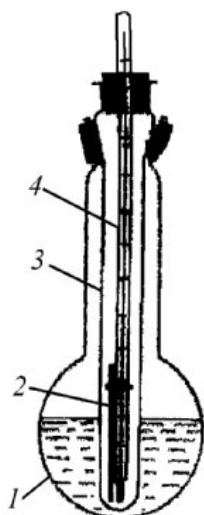


Рис. П.9. Прибор Сиволобова для определения температуры плавления:
1 – внешняя колба с теплоносителем; 2 – капилляр с веществом;
3 – пробирка;
4 – термометр

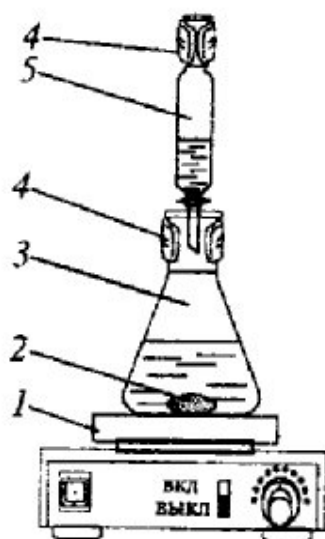


Рис. П.10. Прибор для проведения реакции при комнатной температуре и перемешивании:
1 – магнитная мешалка;
2 – якорь; 3 – колба с реакционной смесью;
4 – малая лапка;
5 – капельная воронка

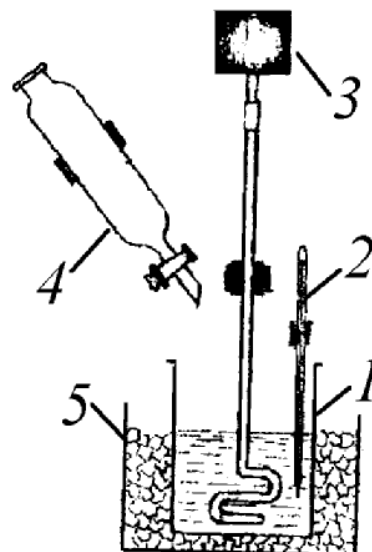


Рис. П.11. Прибор для проведения реакции при перемешивании и охлаждении:
1 – стакан; 2 – термометр; 3 – перемешивающее устройство с мешалкой;
4 – капельная воронка;
5 – ледяная баня

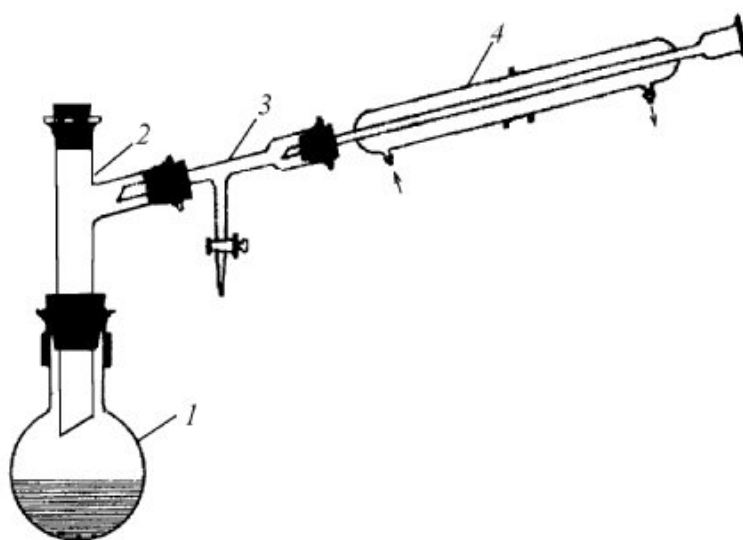


Рис. П.12 Установка для проведения синтеза с отбором воды во время реакции:
1 – колба круглодонная; 2 – форштосс двурогий;
3 – ловушка для воды; 4 – холодильник Либиха.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щербина, А. Э. Органическая химия. Реакционная способность основных классов органических соединений / А. Э. Щербина [и др.]. – Минск: БГТУ, 2000. – 612 с.
2. Органическая химия. Лабораторный практикум по органическому синтезу: учеб. пособие для студентов химико-технологических специальностей / А. Э. Щербина [и др.]. – Минск: БГТУ, 2006. – 412 с.
3. Практикум па арганічнай хіміі / Я. Г. Міляшкевіч [і інш.]. Мінск: БДТУ, 2005. – 350 с.
4. Руководство к лабораторным занятиям по органической химии: учеб. пособие для вузов / Н. Н. Артемьева [и др.]; под общ. ред. Н. А. Тюкавкиной. – М.: Дрофа, 2003. – 384 с.
5. Щербина, А. Э. Органическая химия. Идентификация и системный структурный анализ органических соединений / А. Э. Щербина, И. П. Антоневиц, О. Я. Толкач. – Минск: БГТУ, 2005. – 256 с.
6. Кузьменок, Н. М. Органическая химия. Тесты, задачи, упражнения / Н. М. Кузьменок, Т. С. Селиверстова. – Минск: БГТУ, 2007. – 225 с.
7. Инструкция № 01/05 по охране труда при работе в химических лабораториях. – Минск: БГТУ, 2005. – 18 с.
8. Инструкция № 01/09 по охране труда при эксплуатации оборудования и установок, питающихся от электрической сети. – Минск: БГТУ, 2005. – 13 с.
9. Волков, А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2005. – 608 с.
10. Свойства органических соединений. Справочник / под ред. Потехина А. А. – Л.: Химия, 1984. – 520 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
Часть 1. Методы очистки и определения физических кон- стант.....	5
1. Лабораторная работа № 1. Перегонка при атмосферном давлении неизвестного жидкого вещества.....	5
1.1. Порядок выполнения работы.....	5
1.2. Образец оформления работы.....	5
1.3. Экстракция.....	7
1.4. Высушивание жидких органических веществ.....	9
1.5. Перегонка.....	10
1.6. Определение температуры кипения.....	14
1.7. Определение показателя преломления.....	15
2. Лабораторная работа № 2. Перекристаллизация неизвестного ве- щества.....	16
2.1. Порядок выполнения работы.....	16
2.2. Образец оформления работы.....	16
2.3. Перекристаллизация.....	18
2.4. Перекристаллизация из органического растворителя.....	19
2.5. Перекристаллизация из воды.....	21
2.6. Определение температуры плавления.....	21
Часть 2. Идентификация углеводов, галоген- и кислородсодер- жащих производных углеводов.....	24
3. Лабораторная работа № 3. Качественные реакции углеводов и галогенпроизводных углеводов.....	24
3.1. Порядок выполнения работы.....	24
3.2. Оформление работы.....	26
3.3. Контрольное задание.....	31
3.4. Пример решения контрольного задания.....	32
4. Лабораторная работа № 4. Качественные реакции кислородсо- держащих производных углеводов.....	33
4.1. Порядок выполнения работы.....	33
4.2. Оформление работы.....	35
4.3. Контрольное задание.....	40
Часть 3. Синтезы органических соединений	42
5. Подготовка к выполнению синтеза.....	42
5.1. Порядок выполнения синтеза.....	42
5.2. Образец оформления синтеза.....	42
6. Синтезы с использованием реакций электрофильного замещения	

в ароматических соединениях.....	46
6.1. Общая характеристика S _E -реакций.....	46
6.2. Галогенирование аренов.....	48
6.3. Контрольные вопросы	49
Синтез № 1. 2,4,6-Триброманилин.....	49
Синтез № 2. 2,4,6-Трибромфенол.....	50
Синтез № 3. 4-Бром-N,N-диметиланилин.....	51
Синтез № 4. 4-Иодланилин.....	52
6.4. Нитрование аренов.....	52
6.5. Контрольные вопросы	54
Синтез № 5. 2-Нитрофенол.....	55
Синтез № 6. 1,3-Динитробензол.....	56
Синтезы № 7,8. 4-Бромнитробензол, 4-иоднитробензол.....	57
Синтез № 9. 4-Нитроацетанилид.....	57
7. Синтезы с использованием реакций диазотирования и азосочетания .	58
7.1. Общая характеристика диазотирования.....	58
7.2. Реакции азосочетания.....	60
7.3. Контрольные вопросы	61
Синтез № 10. Метилловый оранжевый (гелиантин).....	62
Синтез № 11. β-Нафтолоранж.....	63
Синтезы № 12. 4-Нитроанилиновый красный.....	64
Синтез № 13. Метилловый красный (метилрот).....	65
Синтез № 14. Диазоаминобензол.....	66
8. Синтезы с использованием реакций нуклеофильного замещения...	66
8.1. Нуклеофильное замещение у C _{sp} ³ -атома.....	67
8.2. Контрольные вопросы	72
Синтезы № 15–20. Этилбромид, пропилбромид, изопропилбромид, <i>n</i> -бутилбромид, изоамилбромид, гексилбромид.....	72
8.3. Нуклеофильное замещение у C _{sp} ² -атома.....	74
8.4. Контрольные вопросы	76
Синтез № 21–23. <i>n</i> -Бутилацетат, изобутилацетат, изоамилацетат (ацилирование уксусной кислотой).....	77
Синтезы № 24–26. <i>n</i> -Бутилацетат, изобутилацетат, изоамилацетат (ацилирование уксусным ангидридом).....	78
Приложение 1.....	79
Приложение 2.....	83
Приложение 3.....	91
Список рекомендуемой литературы.....	96

Учебное издание

Алексеев Анатолий Дмитриевич
Антоневич Инесса Петровна
Михаленок Сергей Георгиевич

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Редактор *М. А. Юрасова*
Компьютерная верстка *М. А. Юрасова*

Подписано в печать 30.03.2010. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 5,8. Уч.-изд. л. 6,0.
Тираж 150 экз. Заказ .

Отпечатано в Центре издательско-полиграфических
и информационных технологий учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.