

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

М.А. КУШНЕР, А.Д. АЛЕКСЕЕВ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лабораторный практикум

для студентов заочного обучения специальностей

- 1-47 02 01 «Технология полиграфических производств»,
1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ,
материалов и изделий», 1-48 01 02 «Химическая технология
органических веществ, материалов и изделий»,
1-48 01 05 «Химическая технология переработки древесины»,
1-48 02 01 «Биотехнология», 1-54 01 03 «Физико-химические
методы и приборы контроля качества продукции»,
1-57 01 01 «Охрана окружающей среды и рациональное
использование природных ресурсов»

УДК 547
ББК 24.2
К 96

Рассмотрен и рекомендован к изданию редакционно-издательским советом университета

Рецензенты:

зав. каф. химии БГУУ доц., канд. хим. наук Ф.Ф. Лахин;
ст. науч. сотрудник ИФХХ НАН Беларуси,
канд. хим. наук С.В. Матвейчук

Кушнер М.А.

К 96 Органическая химия: Лабораторный практикум для студентов заочного обучения специальности 1-47 02 01 «Технология полиграфических производств», 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 05 «Химическая технология переработки древесины», 1-48 02 01 «Биотехнология», 1-54 01 03 «Физико-химические методы и приборы контроля качества продукции», 1-57 01 01 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» / М.А. Кушнер, А.Д. Алексеев. – Мн.: БГУУ, 2004. – 86 с.

ISBN 985-434-371-5.

Практикум содержит требования техники безопасности и правила работы в лаборатории органической химии, описание основных методов разделения и очистки органических веществ, 2 лабораторные работы по перекристаллизации и перегонке органических веществ, 30 синтезов, в основе которых лежат реакции электрофильного ароматического замещения, реакции нуклеофильного замещения и реакции с использованием солей диазония.

УДК 547
ББК 24.2

© Учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет», 2004
© Кушнер М.А., Алексеев А.Д., 2004

ISBN 985-434-371-5

ВВЕДЕНИЕ

Органическая химия в значительной мере представляет собой экспериментальную науку, при изучении которой, кроме достаточно большого объема теоретических знаний, каждый студент должен усвоить методы экспериментальной работы с органическим веществом. Это является задачей лабораторного практикума по органической химии.

В ходе выполнения лабораторного практикума студенты знакомятся с экспериментальными приемами работы в химической лаборатории, становятся участниками «тайнства» химического синтеза, в процессе которого «абстрактная теория» определяет порядок практических действий и операций. Именно на лабораторном практикуме происходит закрепление предварительно полученных теоретических знаний, выработка необходимых экспериментальных навыков работы, способности планировать химический эксперимент и адекватно оценивать полученный результат, т.е. происходит формирование студента как будущего химика-технолога.

Настоящее учебное пособие можно сравнить с путеводителем по лабораторному практикуму по органической химии, задача которого заключается в подготовке студента к осмысленной работе в химической лаборатории. Пособие включает основные правила работы в лаборатории органической химии и требования техники безопасности, описание методов эксперимента, необходимых для выполнения синтетических лабораторных работ, прописи синтезов и краткие теоретические описания использованных реакций и их механизмов.

Согласно рабочим программам, студент в ходе лабораторного практикума должен выполнить 2 лабораторные работы по основным методам разделения и очистки кристаллических (перекристаллизация) и жидких (перегонка) органических веществ и 3 синтеза по темам «Реакции электрофильного ароматического замещения», «Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного и ненасыщенного атома углерода» и «Синтезы с использованием реакций диазотирования и азосочетания».

Все разделы практикума содержат вопросы для самоконтроля и собеседования перед допуском к выполнению работы.

Выполнение лабораторных работ по органической химии студентами заочной формы обучения имеет ряд особенностей. Это прежде всего сжатые сроки, что изначально накладывает временные огра-

1. ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

1.1. Общие правила работы

В химической лаборатории необходимо иметь халат из хлопчатобумажной ткани, рабочий журнал и ручку. Во время работы в лаборатории требуется соблюдать чистоту, тишину, порядок. Запрещается посторонним лицам посещать студентов в лаборатории и отвлекать их.

Лабораторная работа или синтез должны быть оформлены в рабочем журнале и утверждены подписью преподавателя. Приступить к экспериментальной работе можно только с разрешения преподавателя, который проверит у студента знание всех её операций. Выполнение эксперимента не разрешается в отсутствие лаборанта или преподавателя.

Перед сборкой прибора при выполнении синтеза или экспериментальной работы необходимо тщательно осмотреть аппаратуру и посуду. Использовать поврежденную химическую посуду запрещается. После сборки прибора необходимо вместе с преподавателем проверить его исправность. Нельзя оставлять действующий прибор без присмотра.

Рабочее место следует содержать в чистоте и порядке, не загрязнять его посудой, бумагой и материалами.

Перед включением подогреть реакционной смеси или вещества необходимо убедиться, что прибор не закрыт герметически. Нельзя нагревать закупоренными сосуды или аппараты, если работы проводятся при атмосферном давлении.

Запах вещества необходимо определять осторожно направляя к себе его пары легким движением руки. Запрещается пробовать какие-либо вещества на вкус.

Остатки кислот, щелочей и токсичных веществ, следует сливать в специальные склянки, стоящие в вытяжном шкафу. Нельзя бросать в раковины спички, бумагу, песок и другие твердые вещества и предметы.

Запрещается в лаборатории пить воду, принимать пищу, курить. О замеченной неисправности электрической проводки, газовой и водопроводной сети, лабораторной аппаратуры, приборов, весов, т.д. следует немедленно сообщить лаборанту или преподавателю.

ничения на перечень отобранных работ и требует такого четкого сквозного планирования практикума в целом, при котором разнообразие методик трансформации органического вещества было бы связано не только с изучаемыми классами веществ и реакций, но и экспериментальными приемами осуществления химических превращений, выделения и очистки целевого продукта. С учетом этого авторы сгруппировали предлагаемые работы в наборы, инварианты которых представлены в табл. 1 приложения.

Ориентация студента в начале практикума на определённый вариант позволит ему оценить объём планируемой работы и в течение семестра самостоятельно подготовиться к предстоящим лабораторным работам.

Лабораторный практикум предназначен для студентов химического технологического специальностей заочной формы обучения Белорусского государственного технологического университета.

1.2. Правила техники безопасности

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.

К агрессивным веществам, быстро разрушающим кожу и слизистые оболочки глаз, рта, носа, дыхательных путей, относят сильные минеральные и концентрированные органические кислоты, щелочи. В лаборатории это такие вещества, как H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , CH_3COOH , $NaOH$, KOH . Все концентрированные минеральные кислоты, необходимые для выполнения лабораторных работ, хранятся в вытяжном шкафу в прочной посуде на кислотостойрном поддоне, и работа с ними (отмеривание, разбавление, проведение синтеза с участием концентрированных кислот) возможна только в вытяжном шкафу при включенной вытяжной вентиляции и в резиновых перчатках. С растворами кислот 20% и менее разрешается работать на лабораторном столе.

Разбавление серной кислоты – производить в термостойкой посуде, причем приливать необходимо *кислоту к воде* и небольшими порциями при перемешивании. Если же приливать воду к кислоте, то первые порции воды вскипают на поверхности кислоты, т. к. реакция кислот с водой сильно экзотермична, и кислоту выбрасывает паром из сосуда.

Растворение твердой щелочи – производить либо в вытяжном шкафу за стеклом фрамуги, либо на рабочем столе, но в специальных или прозрачной маске для защиты глаз. Резиновые перчатки использовать необязательно, но кусочки щелочи следует брать шпательем или пинцетом, а не руками. Растворять щелочь необходимо плавным перемешиванием стеклянной палочкой, т. к. щелочные растворы обладают поверхностно-активными свойствами, что приводит к вспениванию и выбросу растворов из сосуда при встряхивании.

Особых мер предосторожности требует **работа с бромом**, чрезвычайно агрессивным и ядовитым веществом. Все работы с бромом следует проводить только в активно вентилируемом вытяжном шкафу с приспущенной фрамугой в специально указанном месте, в защитных перчатках, имея рядом заранее приготовленный раствор нейтрализа-

тора молекулярного брома, например, 10–20% водный раствор тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3$). Для восстановления Br_2 до безопасного бромид-аниона (Br^-) следует немедленно залить пролитый бром или его остатки в посуде раствором $Na_2S_2O_3$ до полного обесцвечивания брома.

При подготовке к эксперименту необходимо ознакомиться с опасными свойствами соединений, используемых в работе.

К вредным веществам относят такие, которые при контакте вызывают патологические изменения в организме. Для их характеристики используют в основном два показателя:

- предельно допустимую концентрацию (ПДК), т. е. максимальное количество вещества в единице объема воздуха или воды, которое не нарушает нормальной жизнедеятельности человека;

- летальная доза (LD_{50}), т. е. такое количество вещества (мг на кг веса), которое в 50% случаев при приеме внутрь организма вызывает смерть.

По степени воздействия на человека вредные вещества классифицируют на 4 класса:

1-й класс – **чрезвычайно опасные** – ПДК < 0,1 мг/м³, LD_{50} < 15 мг/кг (например, фосген, цианид калия, яды животных и растений);

2-й класс – **высоко опасные** – ПДК = 0,1–1 мг/м³, LD_{50} = 15–150 мг/кг (например, бром, бензол, анилин, N,N-диметиланилин, пирдин, муравьиная кислота, фенол, бета-нафтол, формальдегид, серная и соляная кислоты);

3-й класс – **умеренно опасные** – ПДК = 1–10 мг/м³, LD_{50} = 151–5000 мг/кг (например, бензальдегид, диоксан, бутан-1-ол, толуол, уксусная кислота, хлорбензол);

4-й класс – **малоопасные** – ПДК > 10 мг/м³, LD_{50} > 5000 мг/кг (например, этанол, циклогексан, скипидар, ацетон, бутилацетат).

В лабораторных работах по органической химии используются вещества 2, 3 и 4-го класса опасности.

По характеру биологического действия вредные вещества практикума можно отнести:

- к **токсичным** (органические растворители, ароматические соединения), влияющим на нервную систему, кровь, печень, почки;

- к **раздражающим** (Br_2 , кислоты, щелочи), действующим на слизистые оболочки дыхательных путей и глаз, на кожные покровы;

- к *аллергическим* (ароматические амины, шпиртосоединения, бензилхлорид), вызывающим отеки, конъюнктивиты, слезотечение, дерматиты, бронхальную астму;

- к *тератогенным и мутагенным* (бензол, галогенпроизводные, фенолы), влияющим на репродуктивную функцию организма и генетический код.

Меры безопасности при работе с вредными веществами направлены на предотвращение случаев проникновения их в организм через рот, легкие или кожу. Наиболее опасны вещества 1-го и 2-го классов, поэтому работают с ними только в вытяжном шкафу, защитив руки резиновыми перчатками.

При случайном попадании токсичного вещества на руки следует вымыть их с мылом, а при попадании внутрь — рекомендовать вызвать рвоту, дав пострадавшему теплой воды с несколькими кашками нашатырного спирта. При первых симптомах отравления следует поставить в известность преподавателя, обратиться к врачу или вызвать «скорую помощь».

Работа с легковоспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ).
Органические растворители представляют собой один из главных источников опасности при работе в лаборатории, т.к. они легко воспламеняются, быстро горят и трудно гасятся. Пары многих ЛВЖ могут образовывать с воздухом взрывоопасные смеси. В зависимости от температуры вспышки в открытом тигле ЛВЖ делят на три группы:

- особо опасные, Т всп. ниже -13°C (ацетон, бензин, бензол, гексан, диэтиловый эфир, петролейный эфир);

- постоянно опасные, Т всп. от -13 до $+27^{\circ}\text{C}$ (метилловый, этиловый и пропиловые спирты, диоксан, гептан, толуол, ксилолы, этилацетат, амилацетат);

- опасные при повышенной температуре, Т всп. от $+27$ до $+66^{\circ}\text{C}$ (бутан-1-ол, уксусный ангидрид, хлорбензол, циклогексанол, скипидар).

Во избежание пожара запрещается нагревать ЛВЖ открытым пламенем или в открытой посуде. Нагревание ЛВЖ необходимо проводить в колбе с обратным холодильником и на электрошпильке или водяных, масляных или песчаных банях. С особо опасными ЛВЖ требуется работать под тягой, вдали от открытого огня. Отходы ЛВЖ следует сливать в специальную емкость под тягой.

ЛВЖ запрещается перегонять досуха, т.к. их остатки могут взрываться в колбе.

При возникновении пожара в лаборатории надо немедленно:

- выключить вентиляцию, газ и все нагревательные приборы;

- удалить с участка загорания все горючие вещества;

- засыпать очаг пожара песком или накрыть противопожарной кошкой. Большое пламя тушить с помощью огнетушителей;

- в случае загорания одежды на человеке — облить пострадавшего водой или закатать его в огнестойкую накидку и оставить в ней, пока не погаснет пламя;

- о сильном пожаре сообщить дежурному пожарной охраны по телефону 01.

Работа с природным газом. При концентрации в воздухе от 5 до 21 об.% природный газ образует смесь, взрывающуюся от малейшей искры. Во избежание образования взрывчатых смесей, нельзя оставлять без надзора горящие газовые горелки.

Во время работы следует поддерживать устойчивое горение газа, не допускать копоти, отрыва или проскока пламени. При проскоке пламени внутрь горелки — закрыть газовый кран горелки, дать ей остыть, а затем зажечь вновь. Если пламя шумит и отрывается от устья горелки, необходимо убавить подачу воздуха или уменьшить подачу газа.

При обнаружении утечки газа (по запаху, шуму или визуально) — немедленно закрыть кран на вводе газопровода и поставить в известность преподавателя.

Первая помощь при несчастных случаях. О травмах, ожогах, отравлениях нужно немедленно сообщить преподавателю и воспользоваться медикаментами и аксессуарами, находящимися в лабораторной аптечке.

При термических ожогах I и II степени (покраснение кожи, боль или появление пузырей) — смочить обожженное место этиловым спиртом или 0,5%-ным водным раствором марганцовки (KMnO_4) и наложить компресс из ваты или марли, пропитанной этим раствором. Ожоги III и IV степени сопровождаются сильным поражением кожи и появлением обнаженных участков тканей. При таких ожогах накладывают стерильную сухую повязку, дают большую дозу анальгетика и транспортируют пострадавшего к врачу.

При ожогах кислотами кожи или глаз необходимо немедленно промыть поврежденное место проточной водой, а затем раствором гидрокарбоната натрия.

При ожогах едкими щелочами кожи или глаз необходимо хорошо промыть обожженное место проточной водой, а затем 1%-ным раствором уксусной кислоты или 1-2%-ным раствором борной кислоты.

При попадании на кожу брома следует быстро вытереть его рывком, промыть кожу спиртом и смазать пораженное место вазелином от ожогов. В случае попадания паров брома в легкие нужно вдыхать пары этилового спирта на протяжении 10-20 минут, затем выйти на свежий воздух.

При ожогах фенолом или крезолами - побелевший участок кожи растереть глицерином до восстановления нормального цвета кожи.

При порезах стеклом - удалить осколки стекла пинцетом или под сильной струей воды, остановить кровотечение 3%-ным раствором пероксида водорода, смазать рану 5%-ным раствором йода и наложить повязку. При слабом кровотечении на рану наложить давящую повязку, при сильном - жгут.

При поражении электрическим током - находящемуся в сознании пострадавшему обеспечить покой и доступ чистого воздуха. В случае прекращения дыхания и остановки сердца до прибытия «скорой помощи» необходимо сделать искусственное дыхание и непрямой массаж сердца.

При загрязнении помещения ртутью из разбитого термометра - провести демеркуризацию. Для этого следует механически собрать шарики ртути в склянку, а загрязненное место обработать химически кашней хлорида железа (III) и тщательно промыть 20%-ным раствором $FeCl_3$, мыльным раствором и чистой водой.

При сильных ранениях, ожогах и отравлениях пострадавшего нужно немедленно направить к врачу.

Лабораторные работы по синтезу органических веществ должны быть оформлены в рабочем журнале в последовательности, описанной ниже.

1.3. Форма и порядок оформления синтеза в рабочем журнале

Работа № _____

Дата _____
Название синтеза _____

Коэффициент загрузки _____

Структурная формула синтезируемого вещества:

Пропионный синтез (списывается из указанного преподавателем методического пособия или учебника без изменений).

Уравнение основной реакции:

Механизм основной реакции:

Уравнения побочных реакций:

Физические свойства продукта реакции и исходных веществ
Приступая к работе, студент обязан знать важнейшие физические константы продукта реакции и веществ, используемых в синтезе, которые записывают в табл. 1. Такими константами для кристаллических веществ являются молекулярная масса (M_r), температура плавления ($T_{пл.}$), температура кипения ($T_{кип.}$), растворимость и токсичность. Для жидкостей кроме этих данных следует указать показатель преломления (n_D^{20}) и плотность (d_4^{20}). Необходимые константы студент должен выписать из справочной литературы или таблицы физико-химических свойств органических веществ (табл. 3, прил.). Для неорганических веществ указываются только молярная масса, токсичность, растворимость и плотность (для жидкостей).

Таблица 1
Физические свойства исходных веществ и продукта реакции

Вещество	M_r	$T_{кип.}$, °C	$T_{пл.}$, °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Растворимость		Токсичность
						в органических растворителях	в воде	

Расчет синтеза

При подготовке к выполнению синтеза следует обязательно оценить соотношение реагирующих веществ, выполнив следующий расчет:
1. Расчет количества исходных веществ (n молей) в соответствии с методикой синтеза проводят по формуле

$$n = \frac{m}{M_r}$$

где m – масса вещества, г;

M_r – молекулярная масса вещества.

Чтобы определить количество вещества, находящегося в растворе (например, количество молей минеральной кислоты в водном растворе), следует воспользоваться формулой:

$$n = \frac{V \cdot d_4^{20} \cdot \omega}{100 M_r}$$

где V – объём используемого раствора, мл;

d_4^{20} – плотность раствора;

ω – массовая доля минеральной кислоты, %;

M_r – молекулярная масса.

Результаты расчета количества веществ записывают в табл. 2, в которой также приводят молярные соотношения реагирующих компонентов реакции. Это нужно для того, чтобы определить вещество, взятое в недостатке, и компоненты реакции, используемые в избытке (катализатор в расчет не принимается). Например, для реакции бромирования фенола:

Таблица 2
Молярные соотношения компонентов реакции

Исходное вещество	C_6H_5OH	Br_2
Количество вещества V , молей	0,016	0,05
Молярные соотношения	1	3,12

2. Пересчет количества исходных веществ в соответствии с заданием. Как правило, требуется произвести пересчет массы и (или) объёма реагирующих веществ в соответствии с коэффициентом, выданным студенту. Загрузку всех компонентов реакции (в г или мл) умножают на этот коэффициент.

Если концентрация минеральной кислоты (или другого вещества), указанная в методике синтеза, не соответствует имеющейся в лаборатории, необходимо сделать пересчет объёма данной кислоты. Для этого с использованием количества молей данной кислоты, рассчитанного выше, объём кислоты V (мл) пересчитывают по формуле

$$V = \frac{n \cdot M_r \cdot 100}{\omega \cdot d_4^{20}}$$

где n – число молей кислоты;

M_r – молекулярная масса кислоты, г;

d_4^{20} – плотность кислоты, имеющейся в лаборатории, $г/см^3$;
 ω – массовая доля минеральной кислоты в лаборатории, %.
Результаты перерасчетов записывают в табл. 3.

Таблица 3

Данные по загрузке исходных компонентов реакции
в соответствии с заданием

Вещество	Требуется по методике		Рассчитано в соответствии с заданием	
	г	мл	г	мл

3. Расчет выхода продукта реакции.

Требуется рассчитать теоретический выход продукта реакции (ТВ) с использованием количества молей вещества, взятого в недостатке:

$$ТВ = v \cdot M_r \cdot k,$$

где v – количество молей вещества, взятого в недостатке;

M_r – молярная масса продукта;

k – коэффициент пересчета.

Практический выход продукта реакции (ПВ) обычно указывает в методике синтеза в граммах или процентах от теоретического выхода. В случае изменения загрузки практический выход следует пересчитать (в граммах и процентах).

$$ПВ \text{ (по заданию)} = ПВ \text{ (по методике)} \cdot k.$$

Схемы приборов, используемых в синтезе

Первой приводят схему прибора, используемого для осуществления реакции, затем схемы остальных приборов, необходимых для выделения и окончательной очистки вещества.

Экспериментальная часть

После выполнения синтеза студент оформляет экспериментальную часть, в которой должны быть описаны:

1. Отклонения от методики синтеза с указанием их причины.
2. Состав смеси после реакции. Приводятся структурные формулы всех веществ, содержащихся в реакционной смеси в результате осуществления реакции: целевого и побочных продуктов реакции; веществ, взятых в избытке, растворителя, неорганических кислот и солей и т.д.

2. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

2.1. Перекристаллизация

Широкое применение в лабораторной практике находит очистка органического вещества путем кристаллизации из насыщенного при данной температуре раствора – перекристаллизация. Метод перекристаллизации основан на различии по растворимости данного вещества в холодном и горячем растворителе, а также на различии по растворимости разных веществ в одном и том же растворителе при одинаковой температуре. Для очистки вещества путем перекристаллизации его растворяют при нагревании в подходящем растворителе, охлаждают полученный раствор и отделяют выпавшие кристаллы от маточного раствора, в котором остаются примеси.

Поэтому для процесса перекристаллизации большое значение имеет выбор растворителя.

Растворитель для перекристаллизации должен отвечать следующим требованиям:

- не реагировать с очищаемым веществом;
- обладать значительно большей растворяющей способностью при повышенной температуре;
- способствовать образованию устойчивых кристаллов и легко удаляться с поверхности кристаллов при промывании и высушивании;
- хорошо растворять примеси.

В качестве растворителей для перекристаллизации используют-ся как различные органические жидкости (спирты, ароматические углеводороды, кетоны, эфиры и т.д.), так и вода.

2.1.1. Перекристаллизация из органического растворителя (этанол)

Для приготовления насыщенного раствора очищаемого вещества в этаноле используют прибор, состоящий из круглодонной колбы и обратного холодильника (рис. 1). При сборке данного прибора следует придерживаться следующего порядка:

3. Выделение продукта реакции. Указываются физические и химические методы, с помощью которых целевой продукт выделяют из реакционной смеси и удаляют примеси.

4. Окончательная очистка продукта реакции. Указывается метод – перетонка или перекристаллизация, а при перекристаллизации – использованный растворитель.

5. Результаты синтеза записываются в табл. 4.

Таблица 4

Выход и константы продукта реакции

Данные	Выход		Т пл., °С	Т кип., °С	n _D ²⁰
	г	% от теоретического			
Указано в прописи синтеза			90	90	
Получено					

Подпись студента _____ Дата _____

Подпись преподавателя _____

1) установить нагреватель (газовую горелку, тлену и асбестовую сетку или электрическую плитку), который определит высоту прибора;

2) закрепить круглодонную колбу на штативе за горло с помощью малой лапки (укрепляющие поверхности лапки должны быть снабжены резиновыми прокладками, предотвращающими слишком жесткое закручивание лапки, которое может вызвать повреждение колбы при её нагревании);

3) присоединить к колбе обратный холодильник, закрепить его на штативе с помощью большой лапки и подключить воду.

Для осуществления перекристаллизации сначала отсоединяют холодильник от колбы и помещают в неё очищаемое вещество, затем вносят центры кипения (2-3 штуки) и вливают растворитель в количестве недостаточном для растворения (жидкость должна смочить все вещество и слегка покрыть его). После этого к колбе присоединяют обратный холодильник и нагревают её на водяной бане до кипения растворителя. Затем через верхнее отверстие обратного холодильника с помощью химической воронки добавляют небольшими порциями этанол, добываясь кипения растворителя после добавления каждой новой порции спирта. Процедуру повторяют до полного растворения очищаемого вещества в спирте. Если полученный горячий насыщенный раствор содержит механические примеси или нерастворимую муть, его быстро отфильтровывают на воронке для горячего фильтрования через складчатый фильтр, смоченный горячим спиртом. Если в таком фильтровании нет необходимости, то горячий раствор переливают в химический стакан, следя за тем, чтобы центры кипения остались в колбе. При этом, чтобы не остыл насыщенный раствор, все операции, включающие удаление нагревателя и отсоединение обратного холодильника, осуществляют как можно быстрее. Раствор в стакане накрывают предметным стеклом и оставляют для охлаждения. После частичного остывания стакан можно поместить в холодную воду или баню со льдом для завершения процесса кристаллизации.

Кристаллизация считается законченной, если температура смеси и охладителя выравниваются, и не наблюдается дальнейшего выпадения кристаллов.

Образовавшиеся кристаллы отделяют от маточного раствора фильтрованием: отсасывают на воронке Бюхнера с использованием колбы Бунзена, соединенной через предохранительную склянку с воронкой доструйным или другим вакуумным насосом (рис. 2). Размер воронки

должен соответствовать количеству отфильтровываемого вещества — кристаллы должны полностью покрывать поверхность фильтра. На сетчатую поверхность воронки помещают кружок фильтровальной бумаги, диаметр которого должен быть на 2 мм меньше внутреннего диаметра воронки. Фильтр смачивают растворителем и включают насос, чтобы присосать его ко дну воронки. Затем, не включая насоса, в воронку до половины её высоты выливают взмученную фильтрующую смесь. По мере удаления маточного раствора следует своевременно доливать фильтруемую смесь, чтобы осадок в воронке находился под слоем маточного раствора. После отсасывания жидкости для удаления остатков маточного раствора осадок уплотняют на фильтре отжиманием с помощью плоской стеклянной пробки или дна цилиндра.

Для того чтобы промыть кристаллы на фильтре, отключают насос (снятием шланга с отвода колбы Бунзена) и смачивают осадок минимальным количеством предварительно охлажденного растворителя. Осторожно перемешивают стеклянной палочкой смесь на фильтре (при этом недопустимы разрывы фильтровальной бумаги) и подключают насос для окончательного удаления растворителя.

2.1.2. Перекристаллизация из воды

При проведении перекристаллизации из воды насыщенный раствор очищаемого вещества готовят в химическом стакане. При такой перекристаллизации необходимость в использовании обратного холодильника отпадает, т.к. вода является негорючей жидкостью. В стакан помещают очищаемое вещество, приливают небольшое количество воды и вносят центры кипения. Смесь нагревают на асбестовой сетке при помешивании стеклянной палочкой до кипения. Параллельно в другом стакане нагревают воду, которую приливают небольшими порциями в первый стакан по мере необходимости, добывая полного раствора очищаемого вещества. После получения насыщенного раствора все дальнейшие процедуры выполняют аналогично описанному выше для перекристаллизации с использованием органического растворителя.

Большинство твердых органических продуктов реакции спонтанно кристаллизуются при охлаждении реакционных смесей или после частичного упаривания растворителя. После фильтрования таких реакционных смесей и удаления их жидких компонентов получают так называемые «сырые продукты». Такие продукты, загрязненные

примесей, должны подвергаться дальнейшей очистке с целью выделения чистого вещества. Для этого на практике чаще всего применяют такие способы получения очищенных твердых веществ, как перекристаллизация и возгонка. Последняя предполагает кристаллизацию вещества из газообразного состояния и применяется для веществ, обладающих высокой упругостью пара в твердом состоянии.

2.1.3. Определение температуры плавления

Для твердого вещества температура плавления является его характерной константой. Чистое вещество плавится в узком интервале 1–2 °С. Присутствие примесей понижает температуру плавления и расширяет температурный интервал плавления вещества.

Определяют температуру плавления в приборе (рис. 3), состоящем из длиннорольной круглодонной колбы и вставленной в неё широкой пробирки, в которую помещают термометр с прикрепленным к нему с помощью резинового колечка капилляр с веществом. Кончик капилляра должен быть на уровне или немного выше ртутного шарика термометра. Круглодонную колбу лаборант предварительно заполняет серной кислотой или силиконовым маслом. Пробирку с термометром закрепляют в горле колбы с помощью пробки и вырезом для того, чтобы внутреннее пространство колбы сообщалось с атмосферой.

Стеклоный капилляр с веществом, температуру плавления которого необходимо определить, должен иметь диаметр ~1 мм и высоту 4–5 см. Чтобы заполнить капилляр веществом, один его конец заправляют, осторожно нагревая его в пламени горелки. Перекристаллизованное вещество измельчают на предметном стекле при помощи «ствозлика» или стеклянной палочки. Открытый конец капилляра несколько раз помешают в измельченный порошок. Чтобы переместить вещество на дно капилляра и плотно утрамбовать его, капилляр обрывают запаянным концом вниз через стеклянную трубку длиной 50–70 см, поставленную вертикально на стол. Таким способом вещество плотно набивают столбиком, высота которого должна быть около 3–5 мм, и помещают капилляр внутрь длиннорольной колбы, как указано выше.

Подготовленный прибор нагревают на электрической плитке или асбестовой сетке так, чтобы повышение температуры происходило со скоростью 5–10 °С в минуту, а вблизи температуры плавления 1–2 °С в минуту. В начале плавления наблюдается внезапное размяг-

чение кристаллов, затем они полностью расплавляются с образованием прозрачной жидкости. Следует зафиксировать температурный интервал от появления жидкой фазы до полного расплавления вещества в капилляре.

Лабораторная работа № 1

Перекристаллизация неизвестного вещества

Порядок выполнения работы

Получить от преподавателя неизвестное вещество, взвесить и записать его массу и растворитель, из которого рекомендовано провести перекристаллизацию.

Собрать прибор.

Провести перекристаллизацию.

Высушить вещество и определить его выход.

Определить температуру плавления.

Сообщить преподавателю полученные данные, узнать название вещества и найти по справочнику его физико-химические константы. Оформить результаты работы по образцу.

Образец оформления работы

1. Основные принципы перекристаллизации.

Необходимо сформулировать основные принципы перекристаллизации, ответить на следующие вопросы.

- Различие по какому физическому свойству кристаллических веществ и примесей лежит в основе перекристаллизации как методе очистки твердых веществ?

- Из каких стадий складается процесс перекристаллизации? На какой из них разделяются примеси и основное вещество?

- Какой прибор и почему используется для приготовления насыщенного раствора в кипящем органическом растворителе или в кипящей воде? Представьте схему соответствующего прибора.

- Почему требуется приготовить насыщенный раствор в кипящем растворителе? Как это осуществить практически?

- Каким образом осуществляется кристаллизация насыщенного раствора?

- Как правильно подобрать размер воронки Бюхнера и подготовить бумажный фильтр?

- Каким образом осуществляется промывка кристаллов на фильтре?

- Как по температуре плавления сделать вывод о чистоте вещества?

2. Результаты перекристаллизации вещества представляют в форме табл. 5.

Таблица 5
Результаты перекристаллизации

Исходная масса, г	Растворитель	Получено вещества после перекристаллизации, г	Выход, %	Определяющая $T_{пл.}, ^\circ C$	Название вещества и его формула	$T_{пл.}$ по справочнику, $^\circ C$

Подпись студента _____ Дата _____
Подпись преподавателя _____

2.2. Перегонка

Перегонка — это процесс разделения смеси жидких веществ на компоненты, который основан на разнице их температур кипения. Разделение осуществляется путем нагревания жидкости до кипения, выведения паров из перегонной колбы, конденсации паров в холодильнике и сборе конденсата в приемнике. Поскольку паробразная фаза перегоняемой смеси содержит всегда низкокипящих компонентов, чем жидкая, то конденсат всегда обогащен низкокипящим веществом. Исключение составляют так называемые азеотропные смеси, при перегонке которых состав пара не отличается от состава жидкости.

После перегонки чистоту перегонной жидкости оценивают по показателю преломления жидкости (n_D^{20}), который определяют с помощью рефрактометра (определение выполняется совместно с лабораторном).

По условиям проведения различают три способа перегонки:

- 1) при атмосферном давлении (для веществ, не разлагающихся при температуре кипения);
- 2) при уменьшенном давлении (перегонка в вакууме);

3) с водяным паром.

Перегонокки 2) и 3) применяют для веществ, легко разлагающихся при нагревании до температуры кипения.

2.2.1. Простая перегонка при атмосферном давлении

Эта перегонка применяется при разделении жидкостей, сильно различающихся по температуре кипения (на 80–100 $^\circ C$), а также для отделения жидкости от растворенных в ней твердых или нелетучих веществ. На рис. 4 и 5 показаны схемы приборов для перегонки низкокипящих ($T_{кип.}$ до 150 $^\circ C$, применяется колба Вюрца с высоким отводом) и высококипящих ($T_{кип.}$ выше 150 $^\circ C$, применяется колба Вюрца с низким отводом и воздушный холодильник) жидкостей. При сборке данных приборов следует придерживаться следующего порядка:

1) подбирать такую колбу Вюрца (перегонную колбу), чтобы объем перегоняемой жидкости составил не более $2/3$ вместимости ее сферической части, а положение газоотводной трубки было низким, если температура кипения перегоняемой жидкости выше 150 $^\circ C$, или средним — при $T_{кип.}$ ниже 150 $^\circ C$;

2) закрепить колбу необходимо с помощью малой лапки на высоте 10–15 мм над рассеивающей пламя сеткой, которая помещается на трингоге. Не следует сильно зажимать горло колбы лапкой, во избежание ее растрескивания из-за термического расширения при нагревании;

3) соединить перегонную колбу с холодильником таким образом, чтобы конец ее газоотводной трубки выходил из пробки в холодильник на 2–3 см. При таком положении омывание резиновой пробки парами не происходит и загрязнение продукта компонентами пробки минимизируется;

4) укрепить холодильник с помощью большой лапки; резиновый шланг от нижнего отвода холодильника присоединить к крану подачи воды, а верхний шланг опустить в слив;

5) в колбу поместить предварительно высушенную жидкость, слив ее с осушителя декантацией или отфильтровав на химической воронке через бумажный складчатый фильтр. Для равномерного кипения смеси в колбу поместить кипятильники (2–3 кусочка битого фарфора);

6) при помощи пробки соединить аллонж с холодильником; под аллонж установить приёмник (коническую колбу или склянку для го-

того продукта) так, чтобы конец аллонжа был свободно опущен в приемник, не герметизируя прибор.

7) в горло колбы Вюрца вставить пробку с термометром таким образом, чтобы верхний обрез ртутного шарика находился на 5 мм ниже нижней границы газоотводной трубки;

8) после проверки прибора преподавателем, необходимо включить воду и начать непосредственное нагревание колбы или нагревание на водяной бане, регулируя нагрев таким образом, чтобы скорость поступления дистиллята в приемник не превышала 1-2 капли в секунду.

При очистке вещества простой перегонкой обычно получают три фракции: а) предгон — это примесь с более низкой температурой кипения, чем основное вещество; б) основная фракция — это очищенное вещество и в) кубовый остаток — высококипящие примеси. Граница между ними условная и определяется с помощью термометра по температуре паров отгоняемой фракции. Пока отгоняется низкокипящий компонент смеси, температура перегонки остается примерно постоянной. Резкое повышение температуры свидетельствует о том, что началась перегонка следующего компонента с более высокой температурой кипения.

При резком и значительном повышении температуры перегонку прекращают. Не следует отгонять вещества из перегонной колбы до суха — в колбе должно оставаться 1-2 мл жидкости, иначе она может лопнуть.

2.2.2. Фракционная перегонка

Фракционная перегонка позволяет увеличить эффективность разделения смеси и используется для выделения в чистом виде компонентов гомогенных смесей жидких веществ, различая в температуре кипения которых невелика. Такая перегонка осуществляется в приборе (рис. 6), в состав которого входит дефлегматор. В дефлегматоре паров конденсируется вследствие охлаждения воздухом и конденсат, обогащенный высококипящими компонентами смеси, стекает обратно в перегонную колбу. Пары, проходящие через дефлегматор, обогащены летучими фракциями смеси и конденсируются уже в холодильнике, стекая в приемник.

2.2.3. Перегонка с водяным паром

Для очистки и выделения веществ, которые мало растворимы в воде и химически с ней не взаимодействуют, применяют перегонку с водяным паром. Перегонка с водяным паром используется:

- для выделения из смесей при атмосферном давлении и температуре около 100 °С как твердых, так и жидких высококипящих веществ;

- для очистки веществ, загрязненных большим количеством смолистых примесей;

- для разделения неионных и ионных соединений, т.к. диссоциирующие в воде соединения с паром не перегоняются.

Прибор для перегонки с водяным паром изображен на рис. 7. Парообразователь не более чем на 2/3 объема заполняют водой и соединяют его через тройник с круглодонной длиннотрлдой колбой. В колбу наливают перегоняемую смесь, в которую затем погружают паропроводящую трубку. С помощью другой стеклянной трубки колба соединяется с холодильником, а последний — с аллонжем. Перегонную колбу располагают наклонно, чтобы при перегонке летящие вверх брызги не попали на отводящую пар трубку и в холодильник. Конденсат, поступающий в приемник, разделяется на две фазы — водную и органическую, поэтому конец перегонки можно определить по началу отгонки чистой воды. Чтобы прекратить перегонку с паром, необходимо открыть зажим на тройнике и затем выключить нагрев парообразователя.

Лабораторная работа № 2

Разделение, очистка и измерение температуры кипения жидких органических соединений

Порядок выполнения работы

1. Получить от преподавателя неизвестное вещество (записав его объем) с примесью, от которой его следует очистить.
2. С помощью делительной воронки разделить органическую и неорганическую фазы (правила использования делительной воронки описаны в разделе 2.3).
3. Высушить органическую жидкость (см. раздел 2.4).

3. Название и структурная формула идентифицированного органического вещества.

Дата _____ Подпись студента _____

Подпись преподавателя _____

2.3. Экстракция

Экстракция или экстрагирование является одним из приёмов, применяемых как для очистки веществ от примесей (промывка), так и для выделения вещества из раствора или из смеси твердых веществ. Экстракция, как и перекристаллизация, основана на использовании различия растворимости выделяемых веществ в разных растворителях.

Для выделения органических веществ, находящихся в водном растворе, применяют извлечение несмешивающимися с водой органическими растворителями, в которых данные вещества хорошо растворимы. Обычно в качестве растворителей для экстракции (экстрагентов) используют легколетучие жидкости – диэтиловый эфир, петролейный эфир, бензол, хлороформ и др. Поскольку растворители, применяемые для экстракции, обычно имеют низкие температуры кипения, отгонка растворителя после экстракции производится быстро и не вызывает затруднений.

Экстрагирование органических веществ из водных растворов и разделение несмешивающихся жидкостей осуществляется с помощью делительных воронок шарообразной или цилиндрической формы (рис. 8). Делительная воронка предварительно должна быть проверена на герметичность. Для этого в неё наливают небольшое количество растворителя для экстракции; если кран воронки пропускает растворитель, его следует дополнительно смазать специальной смазкой. Далее воронку закрепляют в штативе следующим образом: нижний отвод воронки вставляется в стационарно закреплённую малую лопку, сведённую до упора, а верхнюю часть удерживают металлическим кольцом (диаметр кольца должен быть таким, чтобы воронку можно было свободно вставлять и вынимать из крепления). При работе с небольшими количествами веществ, для экстракции можно использо-

4. Собрать прибор для перегонки, провести фракционную перегонку и определить температуру кипения и показатель преломления вещества.

5. Измерить массу очищенного вещества, идентифицировать его по табличным данным, найти физико-химические константы и расчитать практический выход.

6. Оформить результаты работы по образцу.

Образец оформления работы

1. Основные принципы перегонки. Сформулируйте их, ответив на следующие вопросы.

- Различие в каком физическом свойстве веществ лежит в основе перегонки как методе очистки жидких веществ? По каким признакам можно отличить перегонку смеси от перегонки индивидуального вещества?

- Какие процедуры предшествуют процессу перегонки? Как высушить вещество и освободить его от осушителя?

- Какой прибор и почему следует использовать для перегонки в вашем случае? Выберите его, исходя из сообщения преподавателем примерной температуры кипения. Представьте схему соответствующего прибора.

- Каково назначение «книпильников», когда их следует вносить в жидкость?

- Как правильно установить термометр при перегонке?

- Что представляет собой «предгон»? Как определить начало и конец перегонки основной фракции смеси?

- С какой скоростью проводится перегонка? Когда ее следует закончить?

2. Результаты перегонки представляют в виде табл. 6.

Таблица 6

Результаты перегонки

Исходный объем, мл	Получено после перегонки, г	Выход, %	Т кип., °С		Показатель преломления (n _D ²⁰)	
			экспериментальная	по справочнику	экспериментальный	по справочнику

вать и капельные воронки такого же устройства, но изготовленные обычно из более тонкого стекла.

В делительную воронку при помощи обычной химической воронки наливают жидкость, которую необходимо экстрагировать, прибавляют небольшое количество эфира или другого экстрагента (1/5 или 1/7 от общего объема раствора). Химическую воронку извлекают, плотно закрывают пробкой делительную воронку и переворачивают её, крепко придерживая при этом пробку и кран. В этом положении необходимо ненадолго открыть кран (для выравнивания давления внутри воронки, которое может возрасти из-за испарения растворителя). Затем, закрыв кран, в течение нескольких минут энергично встряхивают воронку в горизонтальном положении. Время от времени следует повторять процедуру открывания крана для выравнивания давления в воронке. Затем воронку укрепляют в штативе, подставляют внизу колбу или стакан.

После полного отстаивания и расслоения смеси в случае экстракции *диэтиловым эфиром* нижней водной слой сливают через кран, а затем выливают верхний эфирный слой через горло воронки в сухую колбу и закрывают её пробкой. Для полного извлечения экстрагируемого вещества водный слой снова переносят в делительную воронку и повторяют процедуру экстрагирования, сливая эфирный раствор в ту же колбу для объединения эфирных вытяжек. Полученный раствор, называемый экстрактом, высушивают (см. раздел 2.4).

При *экстракции хлороформом* или другим растворителем с плотностью больше плотности воды в сухую колбу через кран сливают нижний органический слой.

Иногда при взбалтывании водных растворов с органическими растворителями образуются очень стойкие эмульсии. Для их разрушения добавляют немного поваренной соли или несколько капель спирта, либо увеличивают продолжительность отстаивания.

Процедуру выделения вещества путем экстракции завершают отгонкой растворителя, которая осуществляется из колбы Вюрца, снабженной холодильником Либиха, аллонжем и приемником для отогнанного растворителя (рис. 4). В верхнее отверстие колбы Вюрца вставляют капельную воронку. Прибор для отгонки растворителя должен быть обязательно размещен под тягой. При отгонке эфира нагревание следует производить предельно медленной нагревой в водяной бане. При этом необходимо следить, чтобы во избежание

для отгонки не было включенных нагревательных приборов или открытого огня!

Объем колбы Вюрца должен соответствовать предполагаемому количеству синтезированного вещества (см. раздел 1.3 «Расчет практического выхода продукта реакции»), а не экстракта. Поскольку объем экстракта значительно превышает объем продукта реакции и, следовательно, не может быть весь сразу помещен в колбу Вюрца, то оставшаяся часть помещают в делительную воронку и по мере отгонки растворителя жидкость в колбе пополняют из воронки. Отгонку ведут до полного удаления растворителя. Отогнанный растворитель сдают лаборанту.

Оставшееся в колбе Вюрца после отгонки растворителя вещество с целью окончательной очистки перегоняют обычным образом, но вместо капельной воронки колбу Вюрца снабжают термометром.

2.4. Высушивание органических веществ

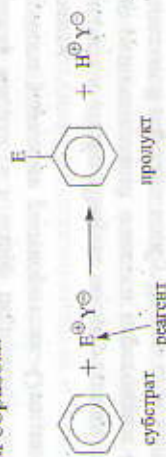
Удаление из органических веществ или их растворов в органических жидкостях остаточных количеств воды называется высушиванием жидкостей. Для этого используют твердые неорганические соединения, способные поглощать воду. Выбранный осушитель должен быстро и эффективно поглощать воду, но не должен химически взаимодействовать с высушиваемым веществом и заметно растворяться в органической жидкости.

Для высушивания жидкость помещают в сухую колбу, добавляя к ней осушитель (1–3% от всей массы), встряхивают содержимое колбы, закрывают колбу пробкой и оставляют стоять около получаса. Если через некоторое время выделяется небольшой слой водного раствора осушителя, его отделяют в делительной воронке, а осушаемую жидкость снова помещают в сухую колбу и добавляют новую порцию осушителя. После такой обработки жидкость обычно становится прозрачной, что, как правило, свидетельствует об окончании высушивания. Перед перегонкой высушенную жидкость чаще всего декантируют с осушителя или отфильтровывают.

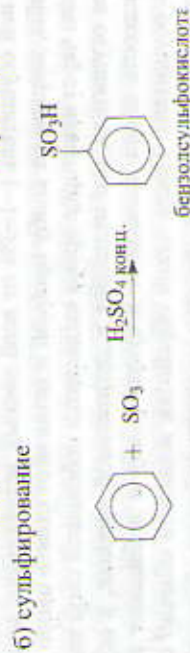
3. СИНТЕЗЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

3.1. Реакции ароматического электрофильного замещения

Реакции электрофильного замещения обозначаются символом S_E . В общем виде уравнение реакции на примере бензола можно представить следующим образом:



К этим реакциям относятся реакции нитрования, сульфирования, галогенирования, алкилирования, и ацилирования ароматических соединений. Ниже представлены соответствующие уравнения реакций для бензола:



г) алкилирование



д) ацилирование



Электрофильными реагентами (E^{\oplus}) являются частицы, обладающие высоким сродством к электронам. Это могут быть как положительно заряженные частицы (катионы NO_2^{\oplus} , Br^{\oplus} , CH_3^{\oplus} и др.), так и нейтральные молекулы, содержащие атомы с вакантными атомными орбиталями (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, механизм которых можно представить следующей схемой:



Первая стадия — образование π -адрдукта, включает взаимодействие между электрофильным реагентом и 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 -адрдукта в карбенильный катион, который называется σ -адрдукт. В σ -адрдукте ароматический

1. Какие реакции называются реакциями электрофильного замещения? Каков символ этих реакций? Охарактеризуйте углеводороды, для которых характерны такие реакции?

2. Какие реагенты могут выступать в роли электрофильных реагентов?

3. Образование каких промежуточных частиц включает механизм S_E -реакций? Что представляет собой π -аддукт? Охарактеризуйте σ -аддукт. Стадия образования какого аддукта является лимитирующей в S_E -реакциях?

4. Перечислите заместители в ароматическом ядре, которые относятся к электронодонорным? Какими электронными эффектами они обладают?

5. Какие заместители в ароматическом ядре являются электроноакцепторными? Какими электронными эффектами они обладают?

6. Какие группы и атомы относятся к заместителям I рода и какое ориентирующее влияние они оказывают на реакции электрофильного замещения? Укажите причины такого влияния.

7. Какие группы и атомы относятся к заместителям II рода и какое ориентирующее влияние они оказывают на реакции электрофильного замещения. Укажите причины такого влияния.

3.2. Реакции нитрования

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:



секстет электронов нарушен: четыре из шести π -электронов делокализованы по p -орбитальям пяти углеродных атомов, а шестой атом углерода образует σ -связь с электрофилом за счет двух электронов и переходит из sp^2 - в sp^3 -гибридное состояние. Образование σ -аддукта является наиболее медленной (лимитирующей) стадией реакции.

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 (активирующие) заместители повышают общую электронную плотность в ядре, стабилизируют σ -аддукт, облегчают и ускоряют реакции электрофильного замещения. К ним относятся следующие следующие атомы и группы атомов (в скобках указаны электронные эффекты, проявляемые этими атомами): алкилы (+I); -OH, -OR, -NH₂, -NHR, -NR₂ (-I < +M), -O⁻ (+I, +M).

Электроноакцепторные (деактивирующие) заместители понижают электронную плотность в кольце, дестабилизируют σ -аддукт, вследствие чего реакция электрофильного замещения затрудняется и протекает более медленно. К ним относятся: -NO₂, -SO₃H, -COH, -COR, -COOH, -COOR, -CN (-I, -M); -F, -Cl, -Br, -I (-I > +M).

Активирующее или дезактивирующее действие заместителя в ароматическом кольце распространяется на остальные пять атомов углерода неравномерно, вследствие чего вступление нового заместителя также зависит от природы уже имеющегося в ароматическом кольце заместителя.

По своему ориентирующему действию на направление атаки следующего электрофильного реагента в ароматическое кольцо все заместители подразделяются на направляющие реакцию в *орто*- и *пара*-положения ароматического кольца (заместители I рода), направляющие в *мета*-положение (заместители II рода). К первой группе относятся все электронодонорные заместители и галогениды. Ко второй группе относятся электроноакцепторные заместители, за исключением галогенидов.

Подробнее о реакциях электрофильного замещения следует прочитать в [1].

си, которая не должна превышать 50 °С. В случае необходимости смесь охлаждают на водяной бане. Затем колбу закрепляют в штативе и присоединяют обратный воздушный холодильник. Смесь нагревают на водяной бане, температура которой должна быть около 60 °С. Во время нагревания требуется постоянное встряхивание реакционной смеси для увеличения поверхности соприкосновения реагента и бензола, т.к. бензол не растворяется в нитрующей смеси. Нагревание продолжают до тех пор, пока капля реакционной смеси, помещенная в пробирку с холодной водой, полностью не опустится на дно пробирки (продолжительность нагревания не менее 30 минут).

Выделение продукта: реакционную смесь охлаждают и переливают в делительную воронку для отделения верхнего органического слоя от нижнего кислотного, который выливают. Затем промывают органический слой в делительной воронке сначала водой, затем 5%-ным раствором NaOH, снова водой (техника промывки описана в разделе 2.3), после чего высушивают жидкость с помощью безводного CaCl₂. Для этого выливают жидкость в сухую колическую колбу, добавляют осушитель и закрывают пробкой. Для ускорения сушки смесь нитробензола с осушителем можно подогреть на горячей водяной бане до получения прозрачной жидкости.

Окончательная очистка продукта осуществляется перегонкой при атмосферном давлении. Собирают фракцию, кипящую при 204–211 °С. Не следует перегонять нитробензол досуха, чтобы предотвратить взрыв при разложении динитробензола – возможного побочного продукта реакции.

Выход 25 г (80% от теоретического), Т кип. 210,9 °С, d_4^{20} 1,5530.

Синтез № 2

1,3-Динитробензол

Реакция проводится в вытяжном шкафу!

Осущительные реакции: в двугорлую или трехгорлую колбу вместимостью 100 мл помещают 10 г нитробензола и 25 мл серной кислоты (d_4^{20} 1,84). В жидкость погружают термометр и нагревают смесь на асбестовой сетке (рис. 10). К полученной смеси небольшими порциями добавляют 12,5 г NaNO₂, тщательно перемешивая смесь при добавлении очередной порции. Температура смеси не должна превышать 130 °С. Соль растворяется и образующийся динитробензол всплывает в виде масляного слоя. Реакционную смесь нагревают ещё в течение 30 минут.

Затем проводят пробу на окончание реакции: несколько капель реакционной смеси помещают в пробирку с холодной водой и, если в воде застывают кристаллы динитробензола, реакцию считают законченной.

Выделение продукта: смесь охлаждают до 70 °С, затем при перемешивании стеклянной палочкой выливают в стакан со 120–140 г толченого льда. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, (рис. 2) промывают водой до нейтральной реакции (рН ≈ 7) промывных вод по лакмусовой бумаге и отжимают стеклянной пробкой.

Окончательная очистка: продукт перекристаллизовывают из этилового спирта.

Выход 10 г, Т пл. 90 °С.

Синтез № 3

4-Бромнитробензол

Приготовление нитрующей смеси: в трехгорлой колбе (рис. 10) смешивают 30 г азотной кислоты (d_4^{20} 1,42) и 45 мл серной кислоты (d_4^{20} 1,82). Колбу охлаждают смесью льда и соли до 0 °С.

Осущительные реакции: в колбу с нитрующей смесью из капельной воронки при перемешивании прибавляют 32 г бромбензола с такой скоростью, чтобы температура не превышала 20 °С. После прибавления всего бромбензола реакционную массу перемешивают при комнатной температуре в течение 1,5–2 ч до положительной пробы на окончание реакции (см. синтез № 2).

Выделение продукта: выливают реакционную смесь в стакан с 300 мл холодной воды при интенсивном перемешивании стеклянной палочкой. Выделившийся «сырой продукт» отфильтровывают на воронке Бюхнера (рис. 2) и промывают до нейтральной реакции промывных вод рН ≈ 7 по лакмусовой бумаге.

Окончательная очистка: перекристаллизация из 80%-ного водного спирта.

Выход 21 г, Т пл. 124–126 °С.

Синтез № 4

2-Нитрофенол

Приготовление нитрующей смеси: в конической колбе вместимостью 100 мл смешивают 15 г уксусной кислоты и 20,5 г азотной кислоты (d_4^{20} 1,37).

Приготовление раствора фенола: в химическом стакане вместимостью 100 мл растворяют 15 г фенола в 40 г уксусной кислоты.

Осуществление реакции: раствор фенола в уксусной кислоте охлаждают до 0 °С в охлаждающей бане, заполненной льдом с водой. К нему при перемешивании (рис. 9) из капельной воронки прибавляют раствор азотной кислоты в уксусной. В процессе прибавления температура реакционной смеси не должна превышать 20 °С. Затем смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 1 ч.

Выделение продукта: смесь переливают в колбу для перегонки с паром (рис. 7), добавляют в неё 6 мл концентрированного (~ 50%) раствора щелочи и отгоняют с паром 2-нитрофенол. Если в процессе перегонки холодильник Либиха заполняется кристаллами 2-нитрофенола, то периодически отключают приток воды в холодильник, для того чтобы расплавить кристаллы паром и переместить весь продукт в приёмник. Перегонку ведут до тех пор, пока не станет перегоняться чистая вода. Приемник со смесью воды и 2-нитрофенола после перегонки охлаждают, кристаллы отфильтровывают при помощи воронки Бюхнера (рис. 2).

Окончательная очистка: перекристаллизация из этанола.

Выход 6 г, Т пл. 45 °С.

Синтез № 5

3-Нитробензойная кислота

Работа проводится в вытяжном шкафу!

Осуществление реакции: предварительно в фарфоровой ступке тщательно измельчают 6 г бензойной кислоты и 12,5 г порошкообразного KNO_3 . В фарфоровый стакан помещают 34 г серной кислоты (d_4^{20} 1,84) и нагревают до 70 °С. Затем нагревание прекращают и, хорошо перемешивая, постепенно вносят смесь бензойной кислоты и KNO_3 , следя за тем, чтобы температура смеси не превышала 80 °С. Затем смесь нагревают при постоянном перемешивании до 90 °С и выдерживают при этой температуре в течение 1 ч.

Выделение продукта: реакционную массу выливают в стакан с 250 мл холодной воды, осадок отфильтровывают с помощью воронки Бюхнера (рис. 2) и промывают на фильтре водой до pH 3 промывных вод по лакмусовой бумаге. Осадок с фильтра переносят в колбу для перегонки с водяным паром (рис. 7) и отгоняют не прореагировавшую бензойную кислоту. К остатку в перегонной колбе добавляют 16,5 г кристаллического гидроксида бария (до слабощелочной реакции по

лакмусовой бумаге), затем 250 мл горячей воды, кипятят в течение получаса, фильтруют через складчатый фильтр (для ускорения фильтруют в два стакана). Фильтрат охлаждают, выделившуюся бариевую соль *m*-нитробензойной кислоты отфильтровывают на воронке Бюхнера, помещают в стакан вместимостью 250 мл, добавляют 85 мл 10%-ной HCl и кипятят в течение 10 мин. Смесь охлаждают, осадок отсасывают и промывают водой.

Окончательная очистка: перекристаллизация из воды.

Выход 9 г, Т пл. 140–141 °С.

Синтез № 6

4-Нитроацетанилд

Осуществление реакции: 15 г ацетанилида растворяют в 15 г горячей уксусной кислоты, раствор охлаждают до начала кристаллизации и при помешивании к нему добавляют 60 г серной кислоты (d_4^{20} 1,83). При этом температура смеси не должна превышать 30 °С. Полученную смесь охлаждают до 0 °С и при перемешивании по каплям приливают к ней 15 г азотной кислоты (d_4^{20} 1,4) (рис. 9). Во время приливания азотной кислоты температура не должна подниматься выше 15 °С. Смесь оставляют стоять в течение 1 ч.

Выделение продукта реакции: реакционную смесь выливают в стакан с 500 мл ледяной воды. Выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера (рис. 2) промывают водой. Далее осадок переносят в химический стакан вместимостью 200 мл, приливают к нему 60 мл воды и добавляют Na_2CO_3 до щелочной реакции по лакмусовой бумаге. Полученную смесь нагревают до кипения для того, чтобы перевести в раствор побочно образующийся 2-нитроацетанилд путем его омыления. После закипания смесь немедленно охлаждают до 50 °С и отфильтровывают ещё горячей «сырой продукт», промывают его водой на фильтре до pH 6-7 промывных вод по лакмусовой бумаге.

Окончательная очистка: перекристаллизация из спирта.

Выход 16 г, Т пл. 207 °С.

Вопросы к собеседованию по синтезам (реакции нитрования)

1. Объясните природу активирующего или дезактивирующего влияния заместителя (если таковой имеется) в ароматическом кольце соединения, которое нитруется в Вашем синтезе?

2. Какой нитрующей агент используется в синтезе? Объясните его выбор. Сопоставьте условия нитрования бензола и соединения, которое нитруется в Вашем синтезе.

3. При какой температуре проводится реакция нитрования (сравните с нитрованием бензола). К каким нежелательным последствиям может привести превышение указанной в методике температуры?

4. Назовите способ осуществления реакции. По каким внешним признакам можно судить о протекании данной реакции?

5. Приведите предположительный состав смеси (структурные формулы всех компонентов смесей: основного и побочных продуктов реакции, растворителя, катализатора, веществ, взятых в излишних количествах, минеральных солей и т.д.).

6. Каким образом осуществляется выделение «сырого продукта» реакции? Почему применяются те или иные физические и химические методы? Приведите при необходимости уравнения реакций, лежащих в основе выделения сырого продукта.

7. Укажите, какой метод используется для окончательной очистки полученного вещества? На чем основана очистка вещества данным способом? Опишите прибор, который следует использовать и правила его сборки и эксплуатации.

8. Какие физические константы используются для установления идентичности и степени чистоты полученного продукта?

3.4. Реакции галогенирования

Галогенированием называют реакцию замещения одного или нескольких атомов водорода в органическом соединении на атом галогена.

Среди реакций галогенирования ароматических соединений чаще всего используют хлорирование и бромирование. Взаимодействие бензола и его гомологов с хлором и бромом происходит в присутствии кислот Льюиса, таких как $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$ и др. Электрофилами в этих реакциях являются положительно заряженные атомы галогенов (или положительно поляризованные концы диполей $X^{\oplus} \cdots \cdots X^{\ominus}$). Роль катализатора в этих реакциях состоит в поляризации молекулы галогена:



Далее S_E -реакция идет обычным путем через последовательные стадии образования π - и σ -алдуков и образование галогенопроизводного путем выброса протона (см. раздел 3.1).

Наличие в ароматическом кольце электронодонорных заместителей, таких как $-NH_2$ и $-OH$ -группы, значительно облегчает галогенирование и реакция может быть осуществлена в более мягких условиях в отсутствие катализатора бромной водой ($Br_2 + H_2O$). При этом взаимодействие анилина и фенола с бромной водой сразу приводит к получению соответствующих трибромпроизводных — 2,4,6-трибромфенола и 2,4,6-триброманилина.

Ацетанилид содержит группу $-NHCOCH_3$, которая активирует кольцо в меньшей степени, что позволяет осуществить монобромирование этого соединения, причем преимущественно образуется 4-бром-ацетанилид, т.е. образованию его изомера (2-бром-ацетанилида) препятствуют стерические условия (заместитель является объемным, мешающим атаке электрофилом положению 2 в ароматическом кольце). Иодирование ароматических соединений используется значительно реже. Катион иода (I^{\oplus}) является самым слабым электрофилом среди галогенов и прямое иодирование возможно только для соединений, содержащих сильные электронодонорные заместители, например, фенола или анилина. Иодирование осуществляется в отсутствие катализатора в водной среде с добавлением гидрокарбоната натрия. Необходимость использования гидрокарбоната натрия связана с тем, что требуется связать за счет солеобразования иодоводородную кислоту HI, выделяющуюся в ходе реакции, чтобы воспрепятствовать проявлению этой кислотой восстановительных свойств этой кислоты.

3.5. Синтезы с использованием реакции галогенирования

Синтез № 7

2,4,6-Триброманилин

Реакцию проводят в вытяжном шкафу!

Приготовление растворов реагирующих веществ: в широкогорлой конической колбе емкостью 200 мл смешивают 75 мл воды, 2,5 мл соляной кислоты (d_4^{20} 1,14) и 2,5 г анилина. В другой колбе на 100 мл растворяют 9 г KBr в 50 мл воды и к полученному раствору добавля-

ют 4,8 мл брома. Если при этом весь бром не растворяется, к раствору добавляют дополнительно небольшое количество КВг.

Осуществление реакции: к раствору анилина в подкисленной воде из капельной воронки при перемешивании добавляют бромную воду. Окраска брома исчезает, выпадает белый осадок 2,4,6-триброманилина.

Выделение «сырого продукта»: реакционную смесь отфильтровывают на воронке Бюхнера (рис. 2), промывают 10%-ным раствором NaOH до нейтральной реакции промывных вод по лакмусовой бумаге и большим количеством воды.

Окончательная очистка: перекристаллизация из спирта.
Выход 7 г, Т пл. 118–119 °С.

Синтез № 8

4-Бром-N,N-диметиланилин

Реакцию проводят под тягой!

Приготовление растворов реагирующих веществ: в конической колбе вместимостью 200 мл растворяют 5 г N,N-диметиланилина в 10 мл уксусной кислоты. В другой конической колбе растворяют 3,5 г брома в 10 мл уксусной кислоты.

Осуществление реакции: раствор брома приливают из капельной воронки при перемешивании к раствору N,N-диметиланилина.

Выделение продукта: колбу с реакционной смесью охлаждают в ледяной воде, содержимое выливают в стакан с 500 мл холодной воды и хорошо перемешивают. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера (рис. 2), промывают до реакции промывных вод по лакмусовой бумаге pH 5-6 и хорошо отжимают стеклянной пробкой.

Окончательная очистка: перекристаллизация из 10 мл спирта.
Выход – 4 г, Т пл. 55 °С.

Синтез № 9

4-Иоданилин

Осуществление реакции: в химический стакан вместимостью 200 мл помещают 4,4 г анилина, 6 г NaHCO₃ и 40 мл воды. Смесью охлаждают до 12–15 °С добавлением небольшого количества измельченного льда. При механическом перемешивании в течение полчаса небольшими порциями по 1–1,2 г через 3–5 мин прибавляют к получен-

ной смеси 10 г истолченного в порошок иода. Затем реакционную смесь перемешивают ещё в течение получаса. За это время окраска иода должна практически исчезнуть.

Выделение продукта: сырой 4-иоданилин, выпавший в виде темной кристаллической массы, отфильтровывают на воронке Бюхнера (рис. 2).

Для очистки 4-иоданилин подвергают перетонке с водяным паром. Дистиллят хорошо охлаждают, выпавший 4-иоданилин отсаживают на воронке Бюхнера (рис. 2) и сушат на воздухе.
Выход 50 %, Т пл. 62–64 °С.

Синтез № 10

2,4,6-Трибромфенол

Реакцию проводят в вытяжном шкафу!

Приготовление растворов реагирующих веществ: в химическом стакане вместимостью 200 мл растворяют 1,5 г фенола в 80 мл воды. В конической колбе на 100 мл готовят бромную воду: к 9 г брома добавляют 40 мл воды и постепенно небольшими порциями при перемешивании вносят твердый бромид калия до полного растворения брома.

Осуществление реакции: к раствору фенола при перемешивании по каплям добавляют бромную воду до появления неисчезающей желтой окраски реакционной смеси, после чего прибавляют бромной воды прекращают (остаток бромной воды следует дезактивировать с помощью раствора бисульфита или тиосульфата натрия).

Выделение продукта: к реакционной смеси добавляют раствор бисульфита натрия до исчезновения окраски. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера (рис. 2) и промывают на фильтре водой.

Окончательная очистка: перекристаллизация из этанола.
Выход 96% от теоретического, Т пл. 95 °С.

Вопросы к собеседованию по синтезам (реакции бромирования)

1. Опишите меры предосторожности при работе с бромом.
2. Объясните природу активирующего или дезактивирующего влияния заместителя (если таковой имеется) в ароматическом кольце

соединения, которое вступает в реакцию галогенирования в Вашем синтезе?

3. Какой реагент для галогенирования используется в синтезе? Объясните его выбор. Сопоставьте условия галогенирования бензола и соединения, которое галогенируется в Вашем синтезе.

4. Используется ли катализатор в Вашем синтезе? Какой реагент применяется в синтезе и какова его роль?

5. При какой температуре проводится реакция бромирования исходного соединения в синтезе (сравните с бромированием бензола).

6. Назовите способ осуществления реакции. По каким внешним приметам можно судить о протекании данной реакции?

7. Приведите предположительный состав смеси (структурные формулы всех компонентов смесей: основного и побочных продуктов реакции, растворителя, катализатора, веществ, взятых в излишних количествах, минеральных солей и т.д.).

8. Каким образом осуществляется выделение «сырого продукта» реакции? Почему применяются те или иные физические и химические методы? Приведите при необходимости уравнения реакций, лежащих в основе выделения сырого продукта.

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

10. Какие физические константы используются для установления идентичности и степени чистоты полученного продукта?

4. РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

4.1. Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода

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 -OH, -OSO₂H и другие.

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

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 этого процесса участвует только молекула субстрата, и такой стадией является диссоциация молекулы RX на ионы.



При этом заместитель X[⊖] отрывается от sp³-гибридного атома углерода вместе со связующей электронной парой. В результате обра-

зается плоский карбокатион, т.к. атом углерода переходит в состояние sp^2 -гибридизации. В следующей стадии происходит быстрое взаимодействие такого катиона с нуклеофильным реагентом Y, приводящее к образованию конечного продукта:

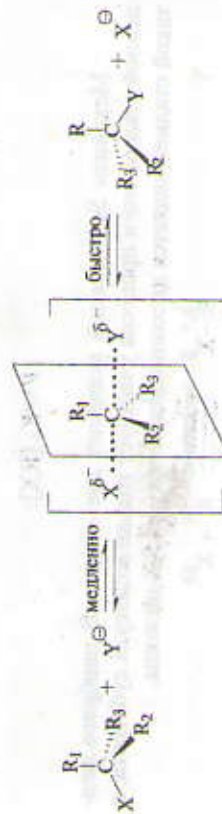


Атака реагента равновероятна с обеих сторон плоскости, в которой лежат σ -связи карбокатиона. Поэтому, если в исходном соединении атом углерода, связанный с X был ассиметричным и соединенные являлись оптически активным, то в результате реакции будет наблюдаться *рацемизация* – исчезновение оптической активности вследствие образования эквимолярных количеств энантиомерных продуктов.

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

$$V = K_2 [RX] [Y^{\ominus}]$$

Лимитирующая стадия этого процесса представляет собой процесс синхронного разрыва связи C-X и образования связи C-Y. В переходном состоянии атом углерода проходит через состояние sp^2 -гибридизации, причем p -орбиталь этого атома осуществляет одностороннюю связь, как с уходящей группой X[⊖], так и с нуклеофилом Y[⊖]. Механизм S_N2 -реакций является одностадийным и может быть представлен в общем виде следующим образом:



В результате S_N2 -реакций оптическая активность 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 реагента – нуклеофила и др.

Остановимся конкретнее на некоторых из них.

1. Влияние структуры субстрата. Преимущественное течение реакции замещения существенно зависит от характера 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 той же последовательности.

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

2. Влияние растворителя. Для реакций нуклеофильного замещения большое значение имеет выбор растворителя. Диссоциация соединений на ионы (реакция S_N1) возможна только в том случае, если

образующиеся частицы могут быть сольватированы. От растворителя в данном случае требуются одновременно нуклеофильные и электрофильные свойства. Такими растворителями являются *протонодonorные 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 также способствовать устойчивости анионов. Поэтому в тех случаях, когда желательно сдвинуть реакцию в сторону S_N1 -механизма, следует применять растворители именно такого рода.

Эфир, ацетон, диоксан, диметилформамид, диметилсульфоксид, тетрагидрофуран, ацетонитрил и другие *апротонные растворители*, неспособные к образованию водородных связей, не могут стабилизировать анион и поэтому не благоприятствуют реакциям S_N1 . При S_N2 -реакциях в лимитирующей стадии анионы не возникают, и поэтому такие реакции могут протекать в апротонных растворителях, перечисленных выше.

3. Природа уходящей группы. Характер замещаемой группы (нуклеофуга) X мало сказывается на соотношении реакций S_N1 и S_N2 : в обоих случаях реакция протекает тем легче, чем слабее его связь с атомом углерода и чем сильнее соответствующий ион X^- . Стабильность аниона в первом приближении определяется его основностью: чем менее анион основен, тем сильнее соответствующая ему кислота HX , тем устойчивее сам анион и тем легче он отщепляется.

4. Природа нуклеофила. Природа атакующего агента имеет значение главным образом для S_N2 -реакций. Атака реагента на положительно поляризованный атом углерода будет идти тем успешнее, чем больше нуклеофильность реагента.

4.2. Нуклеофильное замещение гидроксильной группы в спиртах

Важное значение в органической химии имеют реакции замещения гидроксильной группы спиртов. В результате таких реакций образуются галогенопроизводные углеводородов, простые эфиры и др. Формально уходящей группой в S_N -реакциях спиртов должен быть анион HO^- :



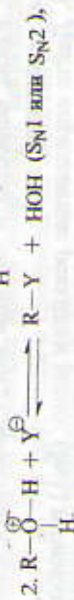
Однако гидроксильный анион (HO^-) является невыгодной уходящей группой, т.к. это частица с большой энергией. Поэтому непосредственно вытеснение этой группы нуклеофильным реагентом энергетически невыгодно.

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 оксоний-катионе создаются более благоприятные условия для S_N -реакций, т.к. в роли уходящей группы выступает бедная энергией молекула воды. Увеличение частичного положительного 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 и вторичных спиртов характерен S_N2 -механизм, а спирты бензильного и аллилового типа, а также третичные алифатические спирты реагируют по мономолекулярному механизму S_N1 .

Реакции нуклеофильного замещения гидроксильной группы у спиртов сопровождаются рядом побочных реакций, таких как отщепление молекулы воды с образованием алкенов (реакция элиминирования), образование простых диалкиловых эфиров и сложных эфиров хлоридсодержащих минеральных кислот, применяемых в качестве катализаторов. Например:

4.3. Синтезы с использованием реакций нуклеофильного замещения гидроксильной группы спиртов

Синтезы № 11-13

Этилбромид, пропилбромид, изопропилбромид

Осуществление реакции: в круглодонную колбу вместимостью 250 мл вливают спирт (0,73 моля) и добавляют 35 мл воды с целью воспрепятствовать вспениванию реакционной массы, уменьшить течение побочных процессов и потери HBr (за счет улетучивания). К полученному раствору при постоянном помешивании и охлаждении постепенно приливают 75 мл серной кислоты. Смесь охлаждают до комнатной температуры и при перемешивании прибавляют тонкоразстертый KBr (60 г). Колбу соединяют с насадкой Вюрца и длинным эффективным холодильником Либиха, к которому присоединен аллонж. Приёмником служит коническая колба на 200 мл, в которую налито 100 мл воды со льдом. Кончик аллонжа должен быть погружен в воду. Приёмник можно для дополнительного наружного охлаждения поместить в водяную баню со льдом. Реакционную смесь осторожно нагревают, следя за тем, чтобы не происходило сильного вспенивания (при необходимости на короткое время прерывают нагревание). Нагревание ведут до тех пор, пока в приёмник не перестанут поступать масляные капли, опускающиеся на дно.

Выделение «сырого продукта»: содержимое приёмника переносят в делительную воронку и отделяют продукт реакции от воды (аллилатогенид в воронке находится снизу). Выливают продукт в коническую колбу (50 мл), добавляют несколько кусочков CaCl₂ для осушения продукта и закрывают пробкой. Через некоторое время жидкость становится прозрачной (в обратном случае добавляют ещё несколько кристаллов хлористого кальция).

Окончательная очистка: продукт реакции перегоняют с дегидратором и собирают в сухой приёмник, помещённый в холодную воду. В качестве нагревателя при очистке этилбромида используют водяную баню.

Выход 70%, ρ_D^{20} этилбромида 1,4239, пропилбромида 1,4344, изопропилбромида 1,4285.



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

Для подготовки к выполнению синтезов с использованием реакций нуклеофильного замещения спиртов следует дополнительно прочитать в [1].

Вопросы для самопроверки

1. Какие реакции называются реакциями нуклеофильного замещения? Для каких субстратов характерны такие реакции?
2. Какие вещества и частицы могут выступать в роли нуклеофильных реагентов?
3. Дайте определение реакциям моно- (S_N1) и бимолекулярного (S_N2) нуклеофильного замещения. Какие факторы влияют на осуществление реакции предпочтительно по S_N1 или S_N2-механизмам?
4. Почему реакции нуклеофильного замещения гидроксильной группы спиртов чаще всего осуществляются в присутствии кислотного катализатора? В чем состоит роль протонной кислоты?
5. Является ли обратной реакция нуклеофильного замещения гидроксильной группы спиртов? Опишите способы смещения равновесия.
6. Какие побочные реакции сопровождают реакцию нуклеофильного замещения гидроксильной группы спиртов?

Синтез № 14 Бутилбромид

Осуществление реакции: в круглодонную колбу вместимостью 500 мл помещают 70 мл воды, 75 г тонкорастертого в фарфоровой ступке KBr и 46 мл бутилового спирта. При перемешивании приливают через верхнее отверстие холодильника тонкой струей 50 мл (d_4^{20} 1,84) серной кислоты. Затем нагревают колбу на сетке в течение двух часов на небольшом пламени так, чтобы реакционная смесь слабо кипела.

Выделение «сырого продукта»: после окончания нагревания снимают обратный холодильник, к колбе с помощью насадки Вюрца присоединяют холодильник Либиха и отгоняют бутилбромид. «Сырой продукт» содержит примесь воды, бутилового эфира, бутилового спирта, немного бутилена и следы брома. Его промывают в делительной воронке водой, содержащей немного (~3–5%) $NaHSO_3$ или $Na_2S_2O_3$. Отделив водный слой, бутилбромид переливают в сухую делительную воронку и для удаления эфира и спирта промывают равным объёмом охлажденной до $0^\circ C$ концентрированной серной кислоты, хорошо ветряхиная. Кислоту отделяют, промывают бромистый бутыл последовательно водой, разбавленным раствором Na_2CO_3 и снова водой, переливают в сухую колбочку и сушат $CaCl_2$.

Окончательная очистка: высушенный продукт перегоняют с использованием колбы Вюрца с высоким отводом, собирая фракцию, кипящую в пределах $98-103^\circ C$.
Выход 50 г, n_D^{20} 1,4398.

Синтез № 15 Дибутиловый эфир

Осуществление реакции: реакцию осуществляют в круглодонной колбе ёмкостью 100 мл, соединённой с помощью дурногого форштоса с ловушкой для воды, в которую вставлен холодильник Либиха (рис. 11).

В круглодонную колбу помещают 50 г бутилового спирта и 7 мл концентрированной серной кислоты. Смесь тщательно перемешивают и собирают описанный выше прибор. Реакцию проводят при слабом кипячении реакционной смеси до тех пор, пока в ловушке не соберётся не менее 6 мл воды.

Выделение «сырого продукта»: реакционную массу переносят в колбу для перегонки с водяным паром, прибавляют 100 мл воды и отгоняют эфир с водяным паром (рис. 7). В делительной воронке отделивают эфир от воды и промывают его 30 мл 40%-ного раствора $CaCl_2$ для удаления избытка спирта. Продукт высушивают $CaCl_2$, как описано в синтезе № 1.

Окончательная очистка: высушенный эфир перегоняют из колбы Вюрца с высоким отводом (не досуха, т.к. эфиры образуют взрывчатые перекиси), собирая фракцию дибутилового эфира с T кип. $141-144^\circ C$.

Выход эфира 57%, n_D^{20} 1,3992.

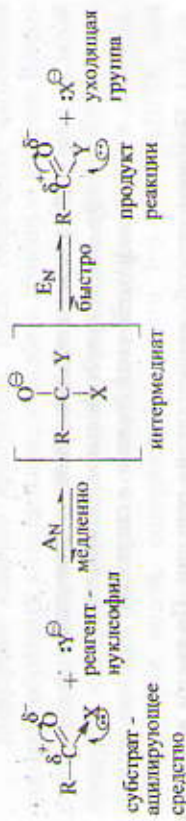
Вопросы к собеседованию по синтезам (реакции нуклеофильного замещения гидроксильной группы в спиртах)

1. Назовите способ осуществления реакции. По каким внешним приметам можно судить о протекании данной реакции?
2. Приведите предположительный состав смеси (структурные формулы всех компонентов смесей: основного и побочных продуктов реакции, растворителя, катализатора, веществ, взятых в излишних количествах, минеральных солей и т.д.) в реакционной колбе и в приёмнике (для синтезов алкилгалогенидов). Обратите внимание, где находится основной продукт реакции.
3. Каким образом осуществляется выделение «сырого продукта» реакции? Почему применяются те или иные физические и химические методы? Приведите при необходимости уравнения реакций, лежащих в основе выделения «сырого продукта».
4. Укажите, какой метод используется для окончательной очистки полученного вещества. На чем основана очистка вещества данным способом? Опишите прибор, который следует использовать и правила его сборки и эксплуатации.
5. Какие физические константы используются для установления идентичности и степени чистоты полученного продукта?

4.4. Нуклеофильное замещение у C_{sp^2} -атома (реакции ацилирования)

Реакцией ацилирования называют реакцию введения ацильного остатка ($R-\overset{O}{\parallel}C-$) в молекулу соединения с подвижным атомом водорода.

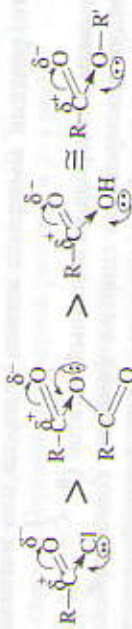
В общем виде механизм реакции ацилирования можно представить следующим образом:



В качестве ацилирующих средств используют карбоновые кислоты и такие их функциональные производные, как галогенангидриды, ангидриды, сложные эфиры.

Реакция ацилирования протекает в две стадии: на 1-й происходит присоединение нуклеофила к карбонильному C-атому, что сопровождается гетеролизом π -связи (A_N -реакция). Эта стадия протекает медленно и, следовательно, является лимитирующей. На 2-ой стадии отщепляется уходящая группа (E_N) – это требует меньших затрат энергии, т.к. происходит восстановление сопряженной системы. По конечному результату реакция ацилирования может быть отнесена к реакциям нуклеофильного замещения (S_N2), но в отличие от реакций S_N2 у насыщенного C-атома она протекает в две стадии и с большей скоростью.

Поскольку скорость ацилирования лимитирует A_N -стадия, то активность ацилирующего средства будет определять величина частичного положительного заряда (δ^+) на ненасыщенном C-атоме. Следовательно, чем выше электроно-акцепторное действие заместителя X, тем больше δ^+ 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 основный катализ. В присутствии кислотного катализатора активируется субстрат – ацилирующее средство – за счет увеличения частичного положительного заряда на карбонильном атоме углерода ($\delta^{++} > \delta^+$):



В присутствии оснований активируется нуклеофильный реагент:



4.4.1. Реакции O-ацилирования

Это реакции замещения атомов водорода или металла, связанных с атомом кислорода, на ацильный остаток ($R-\overset{O}{\parallel}C-$). К ним относятся реакции ацилирования спиртов, фенолов, солей карбоновых кислот, гидролиза. Подробнее описание таких реакций приведено в [1, с. 489-492].

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



Равновесие этой реакции достигается, когда прореагируют 2/3 исходных веществ. Для смещения равновесия берут большой избыток (3-19-кратный) одного из исходных веществ (более дешевого), либо удаляют из сферы реакции один из образующихся продуктов (наиболее летучий).

Поскольку спирт - слабый нуклеофил, а карбоновая кислота - слабое ацилирующее средство, реакция этерификации протекает медленно и нуждается в катализе. Основным катализ невозможен, т.к. карбоновая кислота в щелочной среде превратится в соль, которая не является ацилирующим средством. Поэтому используют катализ кистатами, при котором активируется ацилирующее средство - карбоновая кислота.

Механизм реакции этерификации следующий:



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

4.4.2. Реакции N-ацилирования

К этим реакциям относятся реакции замещения на ацильный остаток атома водорода или металла, связанного с атомом азота. Например, ацилирование аминов хлорангидридом карбоновой кислоты:



Благодаря наличию электронной пары на атоме азота, все амины являются нуклеофильными реагентами, но ацилироваться могут только первичные и вторичные амины.

Для ацилирования аминов наиболее популярны сильные ацилирующие средства - хлорангидриды и ангидриды карбоновых кислот, которые реагируют в мягких условиях и, как правило, не требуют катализатора. Часто эту реакцию для ароматических аминов используют с целью защиты аминогруппы от окисления и/или снижения активности бензольного кольца аминов в S_E -реакциях:



Механизм этой реакции будет следующим:

4.5. Синтезы с использованием реакции ацилирования

Синтезы № 16-18

Бутилацетат, изобутилацетат, изоамилацетат

Приготовление смеси реагирующих веществ: в круглодонной колбе вместимостью 100 мл смешивают 0,34 моль соответствующего спирта, 25 г ледяной уксусной кислоты и 2 мл конц. H_2SO_4 . Колбу соединяют через двурогий форштос и «ловушку» для воды с холодильником Либиха (рис. 11), который выполняет роль обратного. В вертикальный отвод форштоса вставляют капельную воронку.

Проведение реакции этерификации: смесь нагревают на сетке до сильного кипения так, чтобы пары достигали холодильника и там конденсировались. В «ловушке» конденсат расслаивается. Нижний (водный) слой собирают в мерный цилиндр, а верхний (органический) через капельную воронку возвращают в реакционную смесь. Смесь кипятят до тех пор, пока не выделится рассчитанное по уравнению количество воды или пока слой воды не перестанет увеличиваться.

Выделение «сырого продукта»: после сбора расчетного количества воды смесь охлаждают, помещают в делительную воронку и промывают: сначала водой (8-10 мл), затем раствором Na_2CO_3 до нейтральной среды промывных вод и снова водой (5-6 мл). Сырой эфир сушат прокаленным Na_2SO_4 .

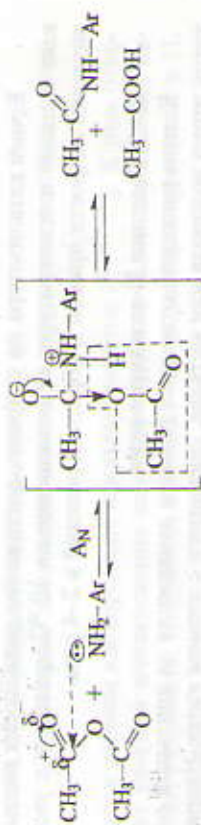
Окончательная очистка: перегонка с дефлегматором (рис. 6), собирают фракции бутилацетата с T кип. 124-126 °C (n_D^{20} 1,3961), изобутилацетата с T кип. 116-119 °C (n_D^{20} 1,3900), изоамилацетата с T кип. 138-142 °C (n_D^{20} 1,3999).

Выход 70%.

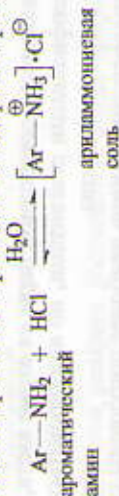
Синтез № 19

Ацетанилид

Приготовление реакционной смеси реагирующих веществ: в химический стакан вместимостью 1000 мл помещают 500 мл воды, 17 мл конц. HCl , 18,6 г анилина, и тщательно перемешивают. Если раствор получается окрашенным, прибавляют 3-4 г активированного угля, перемешивают в течение 5 мин и фильтруют.



Обычно амины и ангидриды не смешиваются и реакция протекает в гетерогенной среде. Это требует энергичного перемешивания, чтобы увеличить поверхность раздела фаз. Чтобы осуществить реакцию в гомогенной среде, используют растворитель, который растворяет как амин, так и ацилирующее средство (например, кислый водный раствор). Амин при этом переходит в водорастворимую соль:



Для растворения ацилирующего средства водный раствор аммиа слегка подогревают, чтобы не вызвать гидролиза ангидрида. Поскольку соль аммиа не может ацилироваться, т.к. не обладает нуклеофильными свойствами, ее разрушают, добавляя слабые основания, например, ацетат натрия:



Выделившийся из соли амин тут же подвергается ацилированию под действием уксусного ангидрида или ацетилалогенида.

Вопросы для самопроверки (реакции ацилирования)

1. Какая реакция называется реакцией ацилирования? К какому типу реакций она относится?
2. Какой ацилирующий реагент используется в вашем синтезе? Сравните его активность с другими ацилирующими средствами.
3. Является ли обратной реакция, лежащая в основе вашего синтеза? Какие способы смещения равновесия вы знаете? Какой из них реализуется в данном синтезе?

Проведение реакции ацилирования: бесцветный раствор нагревают до 50 °С, приливают 20,0 мл уксусного ангидрида и перемешивают до полного его растворения. Затем без промедления добавляют раствор 30 г безводного CH_3COONa в 100 мл воды, перемешивают и охлаждают в ледяной бане. Начинается выпадение кристаллов ацетанилида.

Выделение «сырого продукта»: после того как реакционная смесь охладится до температуры ледяной бани, выпавшие кристаллы ацетанилида отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством ледяной воды.

Окончательная очистка: продукт перекристаллизовывают из горячей воды.

Выход 80%, Т пл. 114 °С.

Синтез № 20 4-Нитроанилин

Приготовление смеси реагирующих веществ: в круглодонную колбу вместимостью 200 мл помещают 16 г 4-нитроацетанилида, добавляют 80 мл 25%-ной H_2SO_4 и перемешивают.

Проведение реакции гидролиза: к колбе присоединяют обратный холодильник, нагревают реакционную смесь до кипения и кипятят до полного растворения 4-нитроацетанилида. После чего раствор охлаждают и добавляют 20%-ный раствор NaOH до щелочной реакции (при этом выпадает осадок 4-нитроанилина).

Выделение продукта: выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством холодной воды.

Окончательная очистка: продукт перекристаллизовывают из горячей воды.

Выход 85%, Т пл. 147 °С.

Вопросы к собеседованию по синтезам (реакции ацилирования)

1. При какой температуре и почему проводится реакция в вашем синтезе? К каким последствиям приведет отклонение от неё?
2. Укажите состав смеси после реакции. Приведите структурные формулы всех веществ, какие находятся в реакционной смеси: основ-

ного и побочного продуктов реакции; веществ, взятых в избытке; растворителя, неорганических кислот и солей и т.д.

3. Какие операции, в какой последовательности и почему проводятся для выделения полученного основного продукта из реакционной смеси? Укажите химические и физические методы, с помощью которых выделяется «сырой продукт» и отделяются примеси. Приведите уравнения реакций, которые лежат в основе удаления примесей, и объясните, каким образом при этом они отделяются.

4. Укажите метод, с помощью которого осуществляется окончательная очистка основного продукта. Объясните, каким образом при этом достигается его очистка.

5. Какие физические константы используются для установления степени очистки полученного продукта?

5. ДИАЗОТИРОВАНИЕ И РЕАКЦИИ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ

5.1. Общая характеристика реакций диазотирования

Взаимодействие *первичных ароматических аминов* с азотистой кислотой, в результате которого образуются соли *дiazония*, называют *дiazотированием*.

Уравнение реакции *дiazотирования* в общем виде может быть записано следующим образом:



При взаимодействии *первичных алифатических аминов* с азотистой кислотой образующаяся соль *дiazония* неустойчива и тут же разлагается с выделением азота и образованием спирта.



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



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

Механизм реакции *дiazотирования* подробно рассмотрен в [1, с. 342-344].

При *дiazотировании* возможен ряд побочных реакций. Соль *дiazония* образуется только при избытке *минеральной кислоты* (рН 1-2), т.к. при недостатке ее (рН 5-7) образующаяся соль *дiazония* взаимодействует с амином, образуя *нерастворимый* в воде *дiazоминобензол*.



Для предотвращения этой реакции следует поддерживать избыток *минеральной кислоты*.

Дiazотирование почти всегда проводят в водной среде, поэтому возможна еще одна побочная реакция: *гидролиз соли diaзония* с образованием *фенола*.



Эту реакцию можно свести к минимуму, тщательно соблюдая температурный режим *дiazотирования* (0-5 °C).

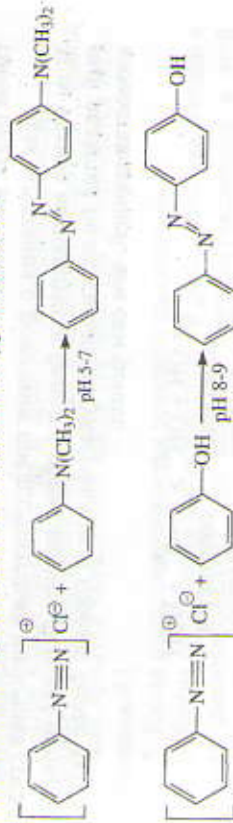
Повышение температуры способствует протеканию и реакции разложения азотистой кислоты.



Из-за неустойчивости азотистой кислоты эту реакцию не удаётся предотвратить даже при низкой температуре, поэтому *NaNO₂* всегда берется на 10-20% больше.

5.2. Реакции азосочетания

Реакции азосочетания – это реакции взаимодействия солей *дiazония* с *ароматическими аминами* или *фенолами*, в результате которых получаются *азосоединения*. Последние окрашены и широко используются на практике как *красители*. При получении азокрасителей субстрат (*амин* или *фенол*) называют азосоставляющей, а реагент (*соль diaзония*) – азосоставляющей. 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 (объяснение см. в [1]). 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 в положение 4 (пара-положение) к активирующей гидроксильной или аминогруппе. И только когда пара-положение занято, реакция азосочетания протекает по положению 2 (орто-положение) субстрата.

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



Если азосоединение – амин, то в сильнокислой 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 (pH 5–7), при котором 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 щелочной среде теряется электрофильность диазотийона, который медленно превращается в диазотат-анион, не способный к сочетанию. Поэтому азосочетание с фенолами проводят в слабощелочной среде (pH 8–9), в которой концентрация диазотийона еще достаточна для реакции.

5.3. Реакции замещения диазогруппы

В сравнительно мягких условиях диазогруппа может быть замещена на H, HO, RO, NaI, Ag, NO₂ и CN-группы.

Замещение диазогруппы на нуклеофилы может протекать по механизму S_N1 (например, замещение на F, HO и RO-группы), как окислительно-восстановительная реакция (замещение на H и CH₃O-группы), при фотохимическом разложении (бессеребряная фотография – диазотипия), по свободнорадикальному механизму с переносом электронов иодид-анионом, ионами меди в условиях реакции Запдейера (замещение на Cl, Br, CN, NO₂-группы) или ртути в реакции Несмеянова (образование ртутиорганических соединений). Механизм этих реакций подробно рассмотрен в [1, с. 347–353].

Вопросы для самопроверки (диазотирование и реакции солей диазония)

1. Какую реакцию называют реакцией диазотирования? Какие амины способны вступать в нее и почему? Какие диазотирующие агенты вы знаете, и какие будете использовать в данном синтезе?
2. Объясните роль кислоты в реакции диазотирования. Сколько моль кислоты берут на 1 моль амина? Какая побочная реакция протекает при недостатке кислоты?
3. В какой форме – молекулярной или солевой – амин способен диазотироваться?
4. При какой температуре и почему проводится реакция диазотирования? Как поддерживается необходимая температура? Какой побочный продукт образуется, когда температура поднимается выше необходимой?
5. Какая реакция называется реакцией азосочетания?
6. Какие соединения могут выступать в роли азосоставляющей в этой реакции диазотирования? Что является азосоставляющей в этой реакции?

7. В какой среде (указать диапазон pH) и почему осуществляют реакции азосочетания с фенолами и третичными жирноароматическими аминами?

5.4. Синтезы с использованием реакций диазотирования и азосочетания

Синтез № 21

Фенол

$K = 0,45 - 1,00$ } *6 мл анилина - Навески*

Приготовление раствора ароматического амина: в стакан вместимостью 200 см³ наливают 50 мл воды и при тщательном перемешивании добавляют 10 мл концентрированной H₂SO₄. Не охлаждая раствор, прибавляют 9,3 г анилина и тщательно перемешивают. К полученному раствору соли анилина добавляют 75 г льда и погружают стакан в ледяную баню (при этом труднорастворимый гидросульфат фениламина частично выпадает в осадок).

Проведение реакции диазотирования: к охлажденному до 1–3 °С раствору из капельной воронки «прикапывают» раствор 7 г NaNO₂ в 30 мл воды при постоянном перемешивании термометром или механической мешалкой. Скорость «прикапывания» должна быть такой, чтобы температура раствора в стакане не превышала 5 °С. После того как осадок гидросульфата фениламина перейдет в раствор, делают пробу подкрахмальной бумажкой на присутствие свободной азотистой кислоты. Реакцию диазотирования можно считать законченной, если по истечении 5 мин после прибавления очередной порции NaNO₂ в реакционной смеси обнаруживается свободная азотистая кислота (подкрахмальная бумажка синест).

Гидролиз соли диазония: разложение сернистого фенилдиазония протекает уже при комнатной температуре с образованием фенола. Но выход фенола при этом невелик вследствие образования азосоединения – продукта азосочетания фенола с неразложившейся солью диазония. Чтобы избежать этой побочной реакции, следует порциями при помешивании приливать раствор соли диазония к 100 мл горячей (50–60 °С) 10%-ной серной кислоты. Как только прекратится выделение азота (жидкость при этом становится темной), реакцию считают законченной.

Выделение «сырого продукта» и его очистка: реакционную смесь переносят в колбу для перегонки с паром. Фенол отгоняют с во-

дяным паром до тех пор, пока проба дистиллята не будет давать осадок с бромной водой, т.е. до отрицательной реакции на фенол. Собранный дистиллят экстрагируют дихлорметаном порциями по 7–8 мл растворителя. Экстракт фенола сушат над прокаленным CaCl₂ или Na₂SO₄ до полной прозрачности раствора. Раствор фенола в хлористом метиле отделяют от осушителя декантацией и отгоняют на водистой метиле колбы Вюрца с высоким отводом, используя холодильник Либиха. После полного удаления растворителя нагрев прерывают, холодильник меняют на воздушный, добавляют новые центры кипения и отгоняют фенол при нагревании на асбестовой сетке, собирая фракцию с T кип. 175–183 °С. При появлении кристаллов в холодильнике следует нагреть трубку слабым пламенем горелки до плавления фенола.

Выход 6 г (65%).

Синтез № 22

4-Метилфенол (п-крезол)

Приготовление раствора ароматического амина: в химическом стакане вместимостью 300 см³ смешивают 75 мл воды с 10 мл конц. серной кислоты и при перемешивании вносят 10,8 г п-толуидина (4-метиланилина). Смесь охлаждают, прибавляя к ней 120 г льда.

Проведение реакции диазотирования: полученный раствор соли сернистого п-толуидина диазотируют раствором 7,5 г NaNO₂ в 40 мл воды как и при получении фенола (см. предыдущий синтез).

Гидролиз соли диазония, выделение «сырого» п-крезола и его окончательная очистка: проводят так же, как и при получении фенола. Собирают фракцию п-крезола с T кип. 195–200 °С.

Выход 5 г (45%).

Синтез № 23

Иodobензол

Приготовление раствора ароматического амина: в стакан вместимостью 250 см³, помещенный в ледяную баню, наливают 25 мл концентрированной HCl, 50 мл воды и 9,3 г анилина. Смесь тщательно перемешивают и охлаждают до 1–5 °С.

Проведение реакции диазотирования: к раствору соли анилина из капельной воронки приливают раствор 8 г NaNO₂ в 40 мл воды, следя за тем, чтобы температура раствора не превышала 5 °С. После

введения всего NaNO_2 смесь перемешивают 1 ч, при этом реакция на свободную HNO_2 по подкрахмальной бумажке должна оставаться положительной (бумажка синеет).

Замещение диазониевой группы. по окончании диазотирования (контроль по времени и полному растворению солянокислого ангидрида) избыток HNO_2 разлагают, добавляя сухую мочевины до прекращения выделения газов. Затем раствор соли диазония порциями приливают к раствору 20 г KI в 25 мл воды, не допуская выделения оксидов азота, и оставляют на 1 ч при комнатной температуре. Конец реакции наблюдают по прекращению выделения азота и появлению на дне темного слоя иодбензола.

Выделение «сырого продукта»: образованную смесь нейтрализуют 30%-ным раствором NaOH до явно щелочной реакции (контр-роль лакмусовой бумажкой), помещают в колбу для перегонки с водяным паром и отгоняют иодбензол. Конец отгонки контролируют визуально по отсутствию в дистилляте окрашенного продукта.

Окончательная очистка: дистиллят от перегонки с паром помещают в делительную воронку и отделяют иодбензол (нижний слой). «Сырой продукт» разбавляют вдвое дихлорметаном, сушат над CaCl_2 или Na_2SO_4 и подвергают фракционной перегонке из колбы Вюрца с низким отводом, добавив ~1 г цинковой пыли. Собирают фракцию с $T_{\text{кип.}}$ 184–188°C.

Выход около 18 г (90%).

Синтез № 24-25

2- и 4-Иодтолуолы

Приготовление раствора ароматического амина: в стакан вместимостью 100 мл вносят 12,5 мл концентрированной HCl , 35 мл воды и 4,7 г 2- или 4-метиламина (*o*- или *n*-толуидина) соответственно названию синтеза. Смесь охлаждают в ледяной бане при перемешивании до 2–3°C, добавив в стакан 3–4 кусочка льда.

Проведение реакции диазотирования: к раствору солянокислого толуидина из капельной воронки приливают при помешивании раствор 3,2 г NaNO_2 в 20 мл воды, следя за тем, чтобы температура смеси в стакане не превышала 5°C. Полученный раствор соли диазония оставляют на 15 мин, после чего проверяют наличие свободной HNO_2 подкрахмальной бумажкой (см. синтез № 23).

Замещение диазониевой группы: прежде чем проводить замещение диазо-группы на иод, необходимо удалить остатки HNO_2 . Для этого сначала в раствор соли диазония добавляют сухую мочевины до прекращения выделения азота и только после этого вносят туда охлажденный раствор 10 г KI в 15 мл воды. Стакан с реакционной смесью вынимают из ледяной бани и оставляют на 30 мин при комнатной температуре. Конец реакции наблюдают по прекращению выделения азота и появлению твердого продукта.

Выделение и окончательная очистка «сырого продукта»: реакционную массу обрабатывают 15 мл 30%-ного NaOH до сильнокислотной среды, переносят в длинногорлую колбу емкостью 500 см³ и перегоняют иодтолуол с водяным паром. При появления кристаллов в холодильнике – перекрыть охлаждающую воду, расплавить их паром и снова включить охлаждение. Дистиллят 2–3 раза экстрагируют дихлорметаном порциями по 7–8 мл, сушат экстракт CaCl_2 и отгоняют растворитель из колбы Вюрца с высоким отводом с холодильником Либиха на водяной бане. После полного удаления растворителя нагревание прерывают, холодильник меняют на воздушный, добавляют новые центры кипения и отгоняют иодтолуол при нагревании на асбестовой сетке.

Выход 4-иодтолуола 9 г (95%), $T_{\text{кип.}}$ 207–210°C (при стоянии препарат закристаллизовывается, $T_{\text{пл.}}$ 36–37°C). Выход 2-иодтолуола ~8,7 г (90%), $T_{\text{кип.}}$ 203–211°C.

Синтез № 26

Метилоранж

Приготовление раствора азосоставляющей компоненты реакции: в химическом стакане на 50 мл (№ 1) смешивают 1 г концентрированной HCl с 10 мл воды, добавляют 1 г диметиланилина, тщательно перемешивают и охлаждают.

Приготовление диазосоставляющей: в другом стакане такой же емкости (№ 2) растворяют 1 г сульфаниловой кислоты в 2,5 мл раствора щелочи (готовят раствором 0,1 г NaOH в 2,5 мл воды). В полученный раствор соли добавляют предварительно приговоренный раствор 0,4 г NaNO_2 в 5 мл воды, перемешивают и охлаждают в ледяной бане до 2–3°C. В стакане № 3 готовят 2,5 мл разбавленной кислоты, смешивая 0,5 мл концентрированной HCl с 2,0 мл воды, и охлаждают. Охлажденную смесь из стакана № 2 постепенно при помешивании добавляют к кислоте (стакан № 3).

Реакция азосочетания: проводится на холоде при быстром смешении содержимого стаканов № 1 и № 3. После чего смесь подщелачивают, добавляя раствор 0,4 г NaOH в 2,5 мл воды и оставляют на 1–2 ч для кристаллизации.

Выделение и очистка: выпавший краситель отделяют фильтрованием под вакуумом, перекристаллизовывают из воды и сушат.

Выход 1,5 г (80%). Метилоранж имеет красный цвет в кислой среде и оранжево-желтый – в щелочной.

Синтез № 27

β-Нафтолоранж

Приготовление раствора азосоставляющей компоненты реакции: в химическом стакане (№ 1) на 50 мл смешивают 0,4 г NaOH с 5 мл воды, добавляют 0,4 г β-нафтола, тщательно перемешивают и охлаждают.

Приготовление диазосоставляющей: в другом стакане такой же ёмкости (№ 2) растворяют 0,5 г сульфаниловой кислоты в 1,5 мл раствора щелочи (готовят раствором 0,1 г NaOH в 1,5 мл воды). В полученный раствор соли добавляют предварительно приготовленный в конической колбе ёмкостью 50 мл раствор 0,2 г NaNO₂ в 2,5 мл воды, перемешивают и охлаждают в ледяной бане до 2–3 °С. В стакане № 3 готовят 2,5 мл разбавленной кислоты, смешивая 1,0 мл концентрированной HCl с 1,5 мл воды, и охлаждают. Охлажденную смесь из стакана № 2 постепенно при помешивании добавляют к кислоте (стакан № 3).

Реакция азосочетания: проводится на холоде при быстром смешении содержимого стаканов № 1 и № 3. Через некоторое время начинается кристаллизация натриевой соли красителя. Чтобы понизить растворимость продукта в воде, раствор насыщают хлоридом натрия.

Выделение и очистка: выпавший краситель отделяют фильтрованием под вакуумом и сушат.

Выход 0,8 г (80%). Краситель имеет оранжевый цвет в щелочной среде и красный – в кислой.

Синтез № 28

4-Нитроанилиновый красный

Приготовление раствора азосоставляющей компоненты реакции: в химическом стакане на 50 мл (№ 1) смешивают 0,5 г β-нафтола

с 2 мл щелочи (0,5 г NaOH в 2 мл воды), добавляют еще 30 мл горячей воды, тщательно перемешивают до полного растворения нафтаола и охлаждают.

Приготовление диазосоставляющей: в другом стакане такой же ёмкости (№ 2) растворяют 0,5 г *n*-нитроанилина в 6 мл горячей соляной кислоты (готовят раствором 1,0 мл концентрированной HCl в 5 мл воды). Раствор соли нитроанилина охлаждают до 2–3 °С в ледяной бане и добавляют при помешивании предварительно приготовленный в конической колбе ёмкостью 50 мл раствор 0,3 г NaNO₂ в 2 мл воды. После смешения и при положительной пробе на иодкрахмальную бумажку (см. синтез № 21) соль диазония оставляют стоять на полчаса, далее фильтруют и вносят 1 г ацетата натрия в 3,5 мл воды, приготовленный в отдельной конической колбе.

Реакция азосочетания: проводится на холоде при быстром смешении содержимого первого и второго стаканов. Спустя полчаса выпадает краситель. Чтобы понизить растворимость продукта в воде, раствор насыщают хлоридом натрия.

Выделение и очистка: выпавший краситель отделяют фильтрованием под вакуумом, промывают насыщенным раствором NaCl и сушат. Выход ~1,0 г (90%).

Синтез № 29

Метилловый красный (метилрот)

Приготовление азосоставляющей: в химическом стакане на 50 мл (№ 1) смешивают 1 мл концентрированной HCl с 9 мл воды, добавляют 1,2 г N,N-диметиламина, тщательно перемешивают и охлаждают.

Приготовление диазосоставляющей: в другом стакане такой же ёмкости (№ 2), растворяют 1,4 г антралиловой кислоты в 5 мл соляной кислоты (готовят раствором 2,5 мл концентрированной HCl в 2,5 мл воды). Раствор охлаждают до 2–3 °С в ледяной бане. Затем постепенно при помешивании добавляют предварительно приготовленный в конической колбе ёмкостью 50 мл раствор 0,7 г NaNO₂ в 4 мл воды с такой скоростью, чтобы температура смеси не превышала 5 °С. По окончании диазотирования (проба на иодкрахмальную бумажку положительна, см. синтез № 21), избыток HNO₂ разлагают мочевиной.

Реакция азосочетания проводится на холоде при быстром смешении содержимого стаканов № 1 и № 2. Краситель выпадает в

осадок после нейтрализации раствора добавлением Na_2CO_3 и насыщения полученного раствора NaCl .

Выделение и очистка: выпавший краситель отделяют фильтрованием под вакуумом, промывают насыщенным раствором NaCl и сушат.

Выход ~2,3 г (90%). Метилрот в кислой среде имеет красный цвет, а в щелочной – желтый.

Синтез № 30

Диазоаминобензол

Приготовление раствора ароматического амина: в химический стакан емкостью 100 мл помещают 5 мл воды, добавляют 7 мл концентрированной HCl и 2,5 г анилина. Раствор охлаждают льдом до 2–3 °С.

Проведение реакции диазотирования: к охлажденному раствору солянокислого анилина из капельной воронки приливают при перемешивании раствор 2 г NaNO_2 в 10 мл воды. Температура смеси не должна превышать 5 °С. После прикармливания всего раствора NaNO_2 делают пробу на свободную азотистую кислоту с помощью индикаторной бумажки (сине-фиолетовый цвет).

Получение диазоаминобензола: к полученному раствору соли диазония при перемешивании приливают раствор 2,5 г анилина в смеси 4,5 мл концентрированной HCl и 15 мл воды. Затем к образовавшейся смеси для связывания минеральной кислоты добавляют раствор 12,5 г ацетата натрия в 50 мл воды. Выпадает желтый осадок диазоаминобензола.

Выделение и очистка продукта: осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой и перекристаллизовывают из этилового спирта.

Выход ~4,6 г (65%), Т пл. 98 °С.

Вопросы к собеседованию по синтезам, основанным на реакциях диазотирования и азосочетания

1. Каким образом получают раствор или суспензию амина и проводят диазотирование в Вашем синтезе?

2. По каким приметам судят об окончании реакции диазотирования? Каким образом можно установить наличие свободной азотистой кислоты в реакционной смеси? Напишите уравнение соответ-

ствующей реакции. Влияет ли избыток азотистой кислоты на выход основного продукта реакции в вашем синтезе? Если так, то почему? Каким образом удаляется из реакционной смеси избыток HNO_2 ? Напишите уравнение реакции.

3. Объясните: а) почему соли диазония не выделяют из растворов? б) почему работают только со свежеприготовленными растворами солей диазония? в) каким образом влияет природа заместителя в бензольном кольце и природа аниона на стабильность солей диазония?

4. В каких условиях проводят реакцию замещения диазогруппы в вашем синтезе? По какой внешнему признаку будете судить об окончании реакции замещения диазогруппы?

5. Укажите состав смеси после реакции. Приведите структурные формулы всех веществ, находящихся в реакционной смеси: основного и побочного продуктов реакции; реагентов, взятых в избытке; растворителя, неорганических кислот и солей и т.д.

6. Какие операции, в какой последовательности и почему проводятся для выделения «сырого продукта» из реакционной смеси? Приведите уравнения реакций, лежащих в основе отделения примесей, и объясните, как при этом они удаляются.

7. Укажите метод, с помощью которого осуществляется окончательная очистка основного продукта. Объясните, как при этом достигается его очистка.

8. Какие физические константы используются для установления степени чистоты полученного продукта?

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Рекомендуемые наборы лабораторных работ и синтезов

№ варианта	Лабораторная работа № 1	Лабораторная работа № 2	Синтезы	
			реакции Sn	реакции Se
1.	1,3-Динитробензол	Изобутилациetat	Нитробензол	Пропилбромид
2.	3-Нитробензилалдегид	Изобутилациetat	2,4,6-Трибромфенол	Этилбромид
3.	Бензойная кислота	Бензилалдегид	2,4,6-Триброманилин	Изобутилациetat
4.	3-Нитробензойная кислота	n-Октан	4-Бромнитробензол	Бутилбромид
5.	4-Бромнитробензол	Толуол	3-Нитробензойная кислота	Ацетанилин
6.	Ацетанилин	4-Ксилол	1,3-Динитробензол	Дибутилловый эфир
7.	4-Нитроацетанилин	Бутилбромид	2-Нитрофенол	Изопропилбромид
8.	2-Нитрофенол	2-Ксилол	3-Нитробензилалдегид	Диэтиламин
9.	2,4,6-Триброманилин	3-Ксилол	4-Бромацетанилин	Изобутилациetat
10.	2,4,6-Трибромфенол	Бутил-1	4-Нитроацетанилин	4-Нитроанилин

Таблица 2
Плотности и массовые доли сильных неорганических кислот

Плотность d_4^{20}	Массовая доля, %			Плотность d_4^{20}	Массовая доля, %		Плотность d_4^{20}	Массовая доля, %	Плотность d_4^{20}	Массовая доля, %
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄		HNO ₃	H ₂ SO ₄				
1,00	0,16	0,10	0,09	1,30	47,49	39,19	1,60	68,51		
1,01	2,14	1,90	1,57	1,31	49,07	40,35	1,61	68,43		
1,02	4,13	3,70	3,03	1,32	50,71	41,50	1,62	70,32		
1,03	6,15	5,50	4,49	1,33	52,37	42,66	1,63	71,16		
1,04	9,16	7,26	5,96	1,34	54,07	43,74	1,64	71,99		
1,05	10,17	9,99	7,37	1,35	55,79	44,82	1,65	72,82		
1,06	12,18	10,68	8,77	1,36	57,57	45,88	1,66	73,64		
1,07	14,17	12,33	10,19	1,37	59,39	45,94	1,67	74,51		
1,08	16,15	13,95	11,60	1,38	61,27	48,03	1,68	75,42		
1,09	18,11	15,53	12,99	1,39	63,23	49,06	1,69	76,30		
1,10	20,01	17,11	14,35	1,40	65,30	50,11	1,70	77,17		
1,11	21,92	18,67	15,71	1,41	67,50	51,15	1,71	78,04		
1,12	23,82	20,23	17,01	1,42	69,80	52,15	1,72	78,92		
1,13	25,75	21,77	18,31	1,43	72,17	53,11	1,73	79,80		
1,14	27,66	23,31	19,61	1,44	74,68	54,07	1,74	80,68		
1,15	29,57	24,84	20,91	1,45	77,29	55,03	1,75	81,52		
1,16	31,52	26,36	22,19	1,46	79,98	55,97	1,76	82,44		
1,17	33,46	27,80	23,47	1,47	82,90	56,90	1,77	83,51		
1,18	35,39	29,38	24,76	1,48	86,05	57,83	1,78	84,50		
1,19	37,22	30,88	26,04	1,49	89,60	58,74	1,79	85,70		
1,20	39,11	32,36	27,32	1,50	94,09	59,70	1,80	86,92		
1,21		33,82	28,58	1,51	98,10	60,65	1,81	88,30		
1,22		35,28	29,84	1,52	99,67	61,59	1,82	90,05		
1,23		36,78	31,11	1,53		62,53	1,83	92,10		
1,24		38,29	32,28	1,54		63,43	1,84	95,60		
1,25		39,82	33,43	1,55		64,26	1,842	97,70		
1,26		41,34	34,57	1,56		65,08				
1,27		42,87	35,71	1,57		66,09				
1,28		44,41	36,87	1,58		66,71				


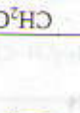
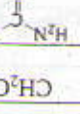

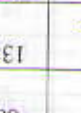
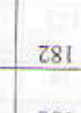
Вещество	Структурная формула	M _r	T пл., °C	T кип., °C	D ₂₀ ⁴	D ₂₀ ²⁰	Растворимость		Степень опасности
							в орг. р-ле	в воде	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Анилин		93	-6	184	1,5863	1,02	3,4	эт, эф, хл	T, PД
Ацетанилин		135	114	304	-	1,22	гор	эт, эф, эф	НП
Бензол		78	6	80	1,5011	0,88	0,2	эт	ПО, Т, К
Бензальдегид		106	-26	179	1,5455	1,04	мп	эт, эф	НТ
Бензойная кислота		122	122	250	-	-	гор	гор	НТ
Бром	Br ₂	160	-7,2	60	-	3,1	3,6	эт, эф	ОТ, Е, PД
Бромбензол		157	-31	156	1,5604	1,50	мп	эт, эф, эф	Т
1-бром-4-нитробензол		202	125	пар.	-	-	мп	эт, эф	Т

Физические характеристики органических веществ, используемых в синтезах

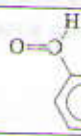

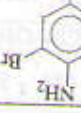
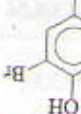

Таблица 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1-бром-ипропан	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ Br	123	-110	71	1,4343	1,35	мп	эт, эф, эф	MT
2-бром-ипропан	CH ₃ -CHBr-CH ₃	123	-89	59	1,4251	1,31	мп	эт, эф	MT
Бутан-1-ол		74	-89	117	1,3993	0,81	9	эт, эф	ПО, VT
Бутан		137	-112	101	-	1,27	мп	эт, эф	VT
Диэтиловый эфир	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -O-(CH ₂) ₂ CH ₃	158	-	172	1,4085	0,78	мп	эт, эф	ПО, ЛВЖ
1,3-Динитробензол		168	92	291	-	1,58	мп	эт, эф, хл	ВО, Т
Диэтиловый эфир		74	-116	34	1,3542	0,71	7,5	эт, хл, эф	ПО, Т
Изоамиловый спирт		88	-117	132	1,4058	0,81	2,6	эт, эф, эф	ЛВЖ, VT
Изоамиловый спирт (3-метилбутан-1-ол)		88	-117	132	1,4058	0,81	2,6	эт, эф, эф	ЛВЖ, VT
Изобутилалкоголь	CH ₃ -COO-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	116	-99	116	1,3901	0,87	мп	эт, эф	НТ
Изобутилалкоголь	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -OH	74	-108	108	1,3970	0,80	11	эт, эф	MT

Продолжение табл. 3

1	Иодбензол		204	-31	188	1,6204	1,84	нр	ст, эф	VT	10
2	o-Нодтолуол		218	-37	211	1,6030	1,71	нр	ст, эф	VT	
	m-Нодтолуол		218	36	211	-	1,68	нр	ст, эф	VT	
	метилбен- (1-нод-4-ол)										
	Мети- ленхлорид	CH_2Cl_2	85	-97	40	1,4237	1,33	2	ст, эф	OP, T, PÄ	
	Мочевина (карбамид)		60	133	разм.	-	-	108	ст	HT	
	4-Нитро-анилин		138	147	>260	-	-	0,1	ст, эф	T	
	4-Нитро-ацетанилин		182	216	-	-	-	нр	ст, бз, эф	HP	

Продолжение табл. 3

1	3-Нитро-бензальде-гид		151	58	разм.	-	-	гор	ст, эф	T	10
2	Нитробен-зол		123	6	211	1,5562	1,20	0,2	ст, эф, бз	T, PÄ	
	Пиропан-1-ол	$CH_3-CH_2-CH_2-OH$	60	-126	97	1,4502	0,80	хр	ст, бз	PO, MT	
	Пиропан-2-ол	$CH_3-CH(OH)-CH_3$	60	-89	82	1,3786	0,79	хр	ст, бз	PO, MT	
	2,4,6-Три-амин-лини		330	120	300	-	-	нр	бз, эф	T	
	2,4,6-Три-бромфенол		331	96	282	-	-	нр	ст, эф, хл	T	
	o-Толуидин (1-амино-2-метилбен-зол)		107	-16	200	1,5728	1,04	1,5	ст, эф	T	

Продолжение табл. 3

Рис. 7. Прибор для перегонки с паром:
 1 - паропроводящий;
 2 - колба для перегонки с водяным паром;
 3 - холодильный Либиха;
 4 - аллонж;
 5 - коническая колба.

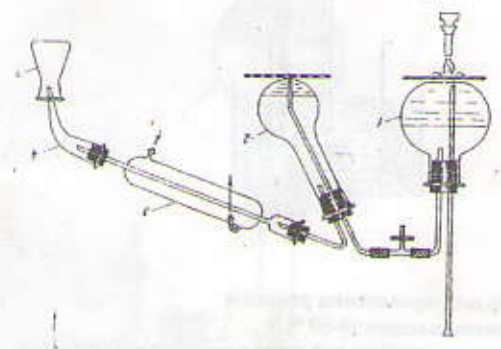


Рис. 8. Дегазирующие воронки и способ их крепления:
 1 - дегазирующая воронка;
 2 - кольцо;
 3 - штатив;
 4 - малая ланка, зажатая до упора;
 5 - коническая колба.

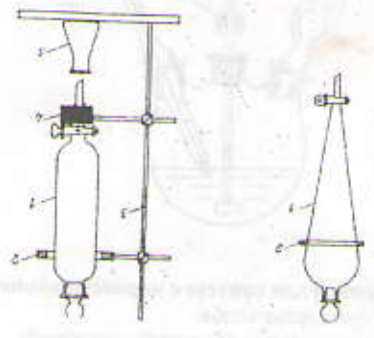


Рис. 5. Прибор для простой перегонки высококипящих жидкостей:
 1 - колба Бюрса с нижним отводом;
 2 - термометр;
 3 - холодильный воздушный;
 4 - коническая колба (приемник);
 5 - аллонж;

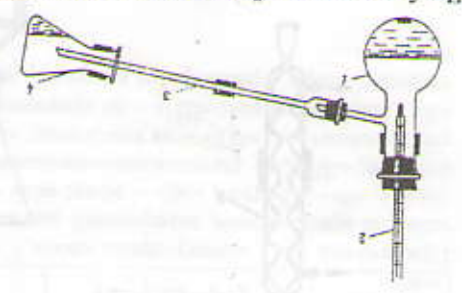


Рис. 6. Прибор для фракционной перегонки:
 1 - колба круглодонная;
 2 - дефлегматор;
 3 - термометр;
 4 - холодильный Либиха;
 5 - аллонж;
 6 - коническая колба (приемник).

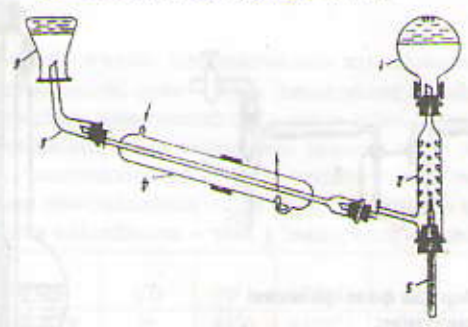
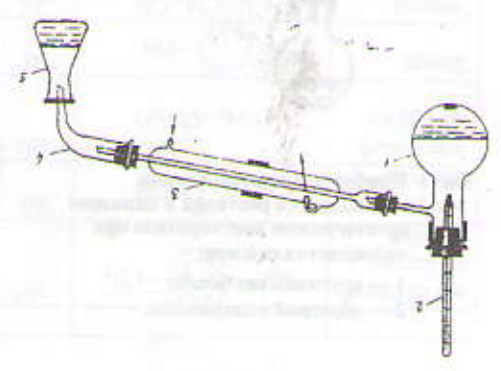
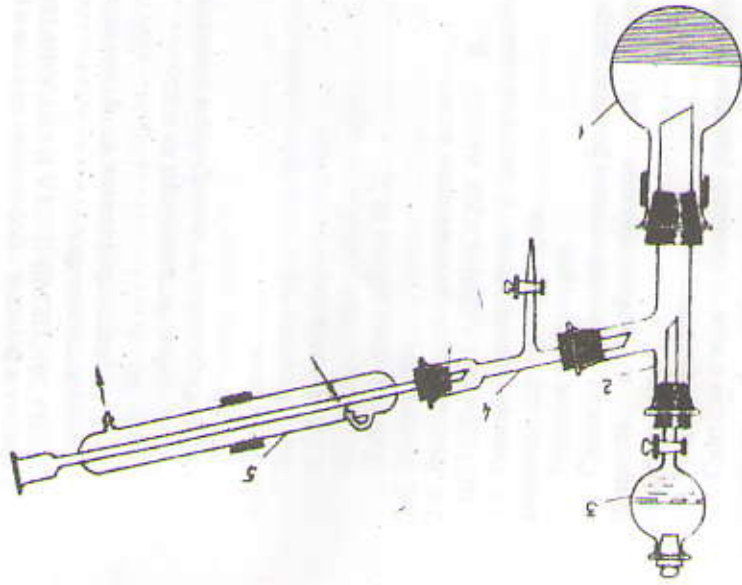


Рис. 4. Прибор для простой перегонки низкокипящих жидкостей:
 1 - колба Бюрса с высоким отводом;
 2 - термометр;
 3 - холодильный Либиха;
 4 - аллонж;
 5 - коническая колба (приемник).



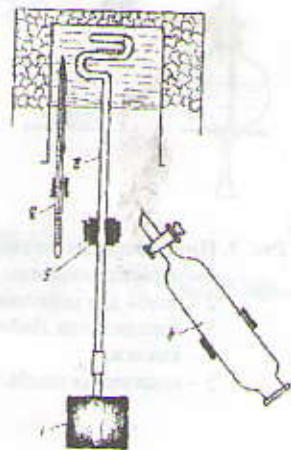
- 5 - холодильник Либиха
- 4 - ловушка для влаги
- 3 - воронка капельная
- 2 - формосе дьюртин
- 1 - колба круглодонная

Рис. 11. Установка для проведения синтеза с отбором воды во время реакции:



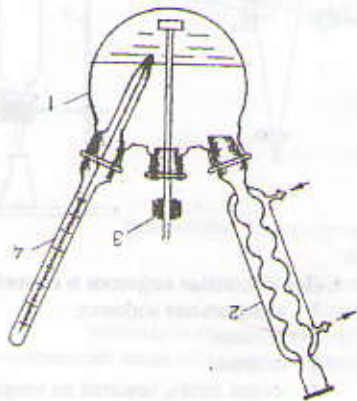
- 5 - каучуковая пробка для фиксации мешалки
- 4 - капельная воронка
- 3 - термометр
- 2 - мешалка
- 1 - мотор, подключаемый через релектор напряжения

Рис. 9. Прибор для проведения реакции с перемешиванием (0-50 °С):



- 1 - трехлопастная кофта
- 2 - холодильный обратный циркуляр
- 3 - резиновая пробка с отверстием для фиксации мешалки
- 4 - термометр

Рис. 10. Прибор для синтеза с перемешиванием (30-100 °С):



ЛИТЕРАТУРА

1. Щербина А.Э., Матусевич Л.Г., Сенько И.В., Звонок А.М. Органическая химия. Реакционная способность основных классов органических соединений. – Мн.: БГТУ, 2000. – 624 с.
2. Щербина А.Э., Матусевич Л.Г., Сенько И.В. Органическая химия: Задачи и упражнения. – Мн.: БГТУ, 2003. – 305 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА.....	5
1.1. Общие правила работы.....	5
1.2. Правила техники безопасности.....	6
1.3. Форма и порядок оформления синтеза в рабочем журнале.....	10
2. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....	15
2.1. Перекристаллизация.....	15
2.1.1. Перекристаллизация из органического растворителя (этанол).....	15
2.1.2. Перекристаллизация из воды.....	17
2.1.3. Определение температуры плавления.....	18
Лабораторная работа № 1.....	19
2.2. Перегонка.....	20
2.2.1. Простая перегонка при атмосферном давлении.....	21
2.2.2. Фракционная перегонка.....	22
2.2.3. Перегонка с водяным паром.....	23
Лабораторная работа № 2.....	23
2.3. Экстракция.....	25
2.4. Высушивание органических веществ.....	27
3. СИНТЕЗЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ.....	28
3.1. Реакции ароматического электрофильного замещения.....	28
Вопросы для самопроверки.....	31
3.2. Реакции нитрования.....	31
3.3. Синтезы с использованием реакции нитрования.....	33
Вопросы к собеседованию по синтезам (реакции нитрования).....	37
3.4. Реакции галогенирования.....	38
3.5. Синтезы с использованием реакции галогенирования.....	39
Вопросы к собеседованию по синтезам (реакции бромирования).....	41
4. РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ.....	43
4.1. Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода.....	43
4.2. Нуклеофильное замещение гидроксильной группы в спиртах.....	46

Вопросы для самопроверки.....	48
4.3. Синтезы с использованием реакций нуклеофильного замещения гидроксильной группы спиртов.....	49
Вопросы к собеседованию по синтезам (реакции нуклеофильного замещения гидроксильной группы в спиртах)	51
4.4. Нуклеофильное замещение у C_{sp^2} -атома (реакции ацилирования.....	52
4.4.1. Реакции O-ацилирования.....	54
4.4.2. Реакции N-ацилирования.....	55
Вопросы для самопроверки (реакции ацилирования).....	56
4.5. Синтезы с использованием реакции ацилирования.....	57
Вопросы к собеседованию по синтезам (реакции ацилирования).....	58
5. ДИАЗОТИРОВАНИЕ И РЕАКЦИИ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ.....	60
5.1. Общая характеристика реакций диазотирования.....	60
5.2. Реакции азосочетания.....	61
5.3. Реакции замещения диазогруппы.....	63
Вопросы для самопроверки.....	63
5.4. Синтезы с использованием реакций диазотирования и азосочетания.....	64
Вопросы к собеседованию по синтезам (диазотирование и азосочетание).....	70
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	72
ЛИТЕРАТУРА.....	84

Учебное издание

Кушнер Марина Александровна
Алексеев Анатолий Дмитриевич

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лабораторный практикум

Редактор Ю.В.Крацова

Подписано в печать 31.08.2004. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 6,0. Уч.-изд. л. 5,1.
Тираж 400 экз. Заказ 479.

Учреждение образования

«Белорусский государственный технологический университет»
220050, Минск, Свердлова, 13а.

Лицензия ЛП № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет»
220050, Минск, Свердлова, 13.