

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Южно-Уральский государственный университет  
Кафедра органической химии

**547(07)**  
**Л125**

Д.Г. Ким, Е.А. Вершинина, А.В. Рыбакова, Т.В. Фролова

## **ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Учебное пособие

**Челябинск**  
**Издательский центр ЮУрГУ**  
**2010**

УДК 547(076.5)  
Л125

*Одобрено учебно-методической комиссией  
химического факультета*

*Рецензенты:*

*Д. х. н., профессор Ширяев А.К., Самарский государственный  
технический университет*

*Кафедра органической химии Пермского государственного  
университета (зав, кафедрой, д.х.н., профессор, С.Н. Шуров)*

**Лабораторные работы по органической химии: учебное пособие /**  
Л125 Д.Г. Ким, Е.А. Вершинина, А.В.Рыбакова, Т.В.Фролова. - Челябинск:  
Издательский центр ЮУрГУ, 2010.- 230 с.

Учебное пособие для лабораторных работ по органической химии составлено в соответствии с программой дисциплины «Органическая химия» для подготовки бакалавров по направлениям 020100 «Химия» и 240100 «Химическая технология». Во введении приведены основные правила техники безопасности и организация работы в лаборатории, представлена большая часть лабораторной посуды, описаны основные приемы и методы работы.

Основная часть пособия включает темы: изучение состава органических соединений, их очистка, разделение и определение физических констант; синтез и изучение свойств органических соединений; идентификация органических соединений.

Раздел «Изучение состава органических соединений, их очистка, разделение и определение физических констант» включает качественный элементный анализ, проведение качественных реакций на органические соединения различных классов, тонкослойную и колоночную хроматографии, различные виды перегонки, перекристаллизацию, возгонку, определение температур плавления и кипения, показателя преломления, плотности жидкости.

В следующем разделе студенты осваивают основные методы синтеза важнейших представителей основных классов органических соединений: углеводов, галогенпроизводных углеводов, кислород- и азотсодержащих соединений и гетероциклических соединений. А также изучают свойства полученных соединений, проводят качественные реакции. На практических работах, включенных в этот раздел, студенты приобретают навыки и умения, необходимые для синтеза и разделения органических соединений, а также знания о механизмах реакций радикального, электрофильного и нуклеофильного замещения, электрофильного присоединения и элиминирования.

Завершает пособие часть «Идентификация органических соединений», в которой студенты идентифицируют и устанавливают структуры органических соединений с использованием физических, химических и физико-химических методов анализа (инфракрасная спектроскопия, масс-спектрометрия, тонкослойная хроматография).

В приложении приведены необходимые справочные данные для выполнения лабораторных работ.

УДК 547(076.5)

© Издательский центр ЮУрГУ, 2010

# **1. ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА И ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

## **1.1. Техника безопасности**

### **1. Общие положения**

Работа в лаборатории должна производиться только в халатах; запрещается работать в верхней одежде и головных уборах.

Студенты обязаны соблюдать в лаборатории чистоту и порядок; во время работы следует поддерживать тишину. В лаборатории запрещается принимать пищу или класть продукты на рабочий стол.

В случае какого бы то ни было происшествия необходимо немедленно сообщить об этом преподавателю и лаборанту.

### **2. Перед началом лабораторной работы**

Получив от преподавателя разрешение на выполнение работы, студент должен обратиться к дежурному лаборанту и получить от него инструктаж по правилам работы на используемой установке; после этого с разрешения лаборанта студент может приступать к самостоятельной работе. Без разрешения преподавателя и лаборанта работать на приборах и установках категорически запрещается.

### **3. При выполнении работы**

Категорически запрещается пробовать вещества на вкус, нюхать вещества из горлышек склянок, при растворении веществ в пробирке зажимать отверстие пальцем.

Опыты проводить только с таким количеством веществ, которые обозначены в методическом руководстве по проведению каждого опыта.

Наливать или насыпать вещества можно только над столом или специальным поддоном; просыпанные или случайно пролитые вещества надо немедленно убирать специальной тряпочкой.

Горелку (или спиртовку) зажигать только спичкой или лучиной; спичку зажигают движением от себя (и от соседа). Нельзя ни в коем случае держать голову близко к пламени или наклоняться над ним.

При нагревании вещества в пробирке ее сначала необходимо целиком прогреть над пламенем, нельзя сразу направлять пламя на границу поверхности жидкости в пробирке; отверстие пробирки во время ее нагревания должно быть направлено от себя и соседа. Нельзя ставить горячие пробирки в штатив из пластмассы.

Необходимо соблюдать осторожность при работе со всякого рода электроприборами и электрооборудованием; при обнаружении неисправности следует прекратить работу, отключить прибор от сети и обратиться к преподавателю или лаборанту.

#### **4. По окончании работы**

По окончании работы студенты обязаны: выключить электроприборы, вымыть использованную посуду, закрыть водопроводные краны, убрать свое рабочее место, сдать лаборанту используемую посуду и реактивы и получить разрешение преподавателя покинуть лабораторию.

#### **5. Оказание первой доврачебной помощи**

В случае пореза стеклом необходимо сначала убедиться, что в ранке нет осколков, и затем ватой, смоченной спиртом или раствором перманганата калия, удалить кровь, после чего края раны смазать иодом и забинтовать.

При небольших термических ожогах следует смазать обожженное место глицерином или спиртом; при более значительных ожогах обожженное место следует смазать мазью от ожогов или концентрированным раствором перманганата калия и наложить повязку. Нельзя смазывать рану вазелином или жиром.

При попадании на кожу кислоты необходимо немедленно смыть кислоту большим количеством воды, затем промыть пострадавшее место 3%-ным раствором соды и смазать мазью от ожогов. При ожогах щелочью обожженное место следует промыть водой и затем раствором борной кислоты.

При попадании кислоты или щелочи в глаз необходимо промыть его водой, затем раствором соды или борной кислоты, соответственно, и внести в глаз каплю касторового масла.

В более тяжелых случаях следует вызвать скорую помощь.

## Источники опасности при работе с органическими растворителями

Органические растворители занимают особое место среди применяемых в лабораториях огнеопасных веществ. Они легко воспламеняются, быстро горят и с трудом тушатся. Пары многих органических растворителей даже при комнатной температуре способны образовывать с воздухом пожаро- и взрывоопасные смеси. Опасность применения и хранения органических растворителей зависит от ряда условий - количества и горючести жидкости, температуры, герметичности аппаратуры или тары, наличия источников воспламенения и т. д.

### Классификация ЛВЖ (легковоспламеняющихся жидкостей) по степени опасности

В зависимости от *температуры вспышки* ЛВЖ принято условно относить к одному из трех разрядов, которые представлены в таблице 1.:

Таблица 1

Разряд	Характеристика жидкости	Температура вспышки, °С:	
		в открытом тигле	в закрытом тигле
I	Особо опасные	До -18	до -13
II	Постоянно опасные	от -18 до 23	от -13 до 27
III	Опасные при повышенной температуре	от 23 до 61	от 27 до 66

**К I разряду относятся:** акролеин, аллилхлорид, ацеталь, ацетальдегид, ацетон, бензины, гексан, диметилдихлорсилан, дипропиловый эфир, диэтиламин, диэтиловый эфир, изопропиламин, изопропилхлорид, метилметакрилат, метилформиат, пропиленоксид, петролейный эфир, пропилхлорид, сероуглерод, тетрагидрофуран, фуран, циклогексан, циклогексен, этиламин, этилформиат и др.

**К II разряду относятся:** акрилонитрил, аллилбромид, аллиламин, хлорпентан, ацетонитрил, бензол, бутиламин, 2-метил-2-пропанол, бутилхлорид, винулацетат, гексаметилдисилоксан, гептан, дибутиловый эфир, диоксан, дихлорэтан, диэтилхлорсилан, диэтилкетон, изопропилацетат, 2-пропанол, изопропилформиат, изопропилкарбонат, лигроин, метилацетат, метанол, метилтрихлорсилан, метилхлорформиат, метилэтилкетон, пиперидин, пиридин, толуол, триэтиламин, циклогексиламин, этилакрилат, этилацетат, этилбензол, этанол и др.

**К III разряду относятся:** амилацетат, анизол, ацетилацетон, бензилхлорид, бромбензол, бутанол, гексилхлорид, декан, диамиловый эфир, дикетен, N,N-диметиламиноэтанол, диметилсульфат, N,N-диэтиламиноэтанол, диэтилкарбонат, изоамилацетат, керосины, ксилол, метилакрилат, морфолин, муравьиная кислота, октиламин, пентанол, пропиленбензол, пропанол, скипидар, стирол, уксусная кислота, уксусный ангидрид, хлорбензол, циклогексанон и др.

Жидкие вещества, имеющие температуру вспышки выше 61°C в закрытом тигле или выше 66°C в открытом тигле и способные гореть после удаления источника зажигания, относятся к горючим жидкостям (ГЖ).

### **Работа с легковоспламеняющимися жидкостями**

При работе с ЛВЖ следует придерживаться трех основных принципов:

1. Работать только в вытяжном шкафу
2. Не допускать попадания горючих паров в атмосферу (предотвращать образование пожаровзрывоопасных смесей);
3. Исключать возможность воспламенения при случайном образовании пожаровзрывоопасной концентрации паров (исключать возникновение источников зажигания, работать вдали от открытого пламени и электронагревательных приборов);
4. При перегонке легковоспламеняющихся жидкостей необходимо использовать водяной холодильник и тщательно собирать прибор во избежание утечек жидкости через соединения; во время перегонки следует надевать защитные очки.
5. Запрещается выливать отходы ЛВЖ в канализацию. Выливать органические растворители следует только в склянки, предназначенные для их слива.
6. Хранят ЛВЖ только под тягой в герметично закрытой толстостенной таре.
7. Заранее принимать все возможные меры, чтобы последствия аварии, если она все же произойдет, были минимальными.

**Поэтому любые работы с ЛВЖ, при которых в окружающее пространство могут выделяться горючие пары, следует проводить при выключенных горелках и электрических приборах.**

**Нагревание ЛВЖ можно производить только в приборах и установках, обеспечивающих полную конденсацию образующихся паров.** В качестве нагревательных приборов нельзя использовать электроплитки с открытой спиралью, а также открытое пламя. При необходимости нагревания ЛВЖ, относящихся к I разряду, особенно диэтилового эфира и сероуглерода, следует

либо использовать предварительно нагретые в другом месте жидкостные бани, либо применять бани с нагревательным элементом.

### **Источники опасности при работе со щелочными металлами**

Натрий (плотность  $0,97 \text{ г/см}^3$ , температура плавления  $97,7^\circ\text{C}$ ). Вследствие высокой химической активности натрия работа с ним в лаборатории представляет серьезную опасность. Натрий взаимодействует с **кислородом воздуха** при комнатной температуре с образованием оксида. Реагируя с влагой воздуха, оксид переходит в гидроксид.

#### *Работа с металлическим натрием:*

1. Нельзя допускать соприкосновения щелочных металлов с водой и галогенсодержащими соединениями;
2. Хранят металлические натрий и калий в толстостенной посуде из темного стекла под слоем керосина или трансформаторного масла в вытяжном шкафу;
3. Для работы натрий нужно извлечь пинцетом из-под защитного слоя, остатки керосина промокнуть сухой фильтровальной бумагой, отрезать ножом необходимое количество металла и сразу же использовать его по назначению;
4. Большие обрезки натрия следует собрать под слоем керосина, а небольшие кусочки натрия, посуду и бумагу с остатками металла залить этиловым спиртом. При мытье посуды водой в таких случаях иногда происходят взрывы, которые особенно опасны из-за их неожиданности.

**Во избежание несчастных случаев следует уничтожать остатки натрия сразу после их образования.**

5. Категорически запрещается выбрасывать остатки металлического натрия и калия (а так же необработанную этиловым спиртом бумагу) в мусорное ведро и раковину или оставлять их в пустых пробирках или колбах;
6. При нагревании реакционных смесей, содержащих щелочные металлы, можно использовать только воздушные или песчаные бани.

### **Правила работы с бромом, первая помощь при отравлениях бромом**

Бром - жидкость темно-бурого цвета с плотностью  $d=3,102 \text{ г/см}^3$ , растворимая в эфире, спирте, тетрахлориде углерода и др., выделяет оранжево-красные пары, имеющие резкий запах.

При попадании на кожу бром быстро впитывается и вызывает долго не заживающие ожоги и язвы. Особенно тяжело поражаются не огрубевшие участки кожи (например, между пальцами и под ногтями). Пары брома, соприкасаясь со слизистыми оболочками, вызывают жжение в области носоглотки.

1. Отмеривание необходимого количества брома и выполнение синтезов с его участием обязательно проводятся в вытяжном шкафу с полуопущенными створками с применением резиновых перчаток и защитных очков или маски.

2. Сосуд для хранения брома должен быть достаточно прочным, с притертой пробкой и не превышать одного литра по объему. Хранить сосуды с бромом следует на песчаной бане. При переливании брома в другие емкости вынимать сосуд из бани с песком не разрешается.

3. Бром, предназначенный для синтеза, следует наливать в плоскодонную колбу через коническую воронку, закрепленную над колбой в кольце штатива. Носик воронки должен находиться внутри колбы и быть значительно уже ее горла (чтобы не затруднять выход воздуха при заполнении колбы бромом). В противном случае возможно разбрызгивание брома, находящегося в воронке. Колбу-приемник с бромом следует немедленно закрыть каучуковой или полиэтиленовой пробкой и отнести к рабочему месту, расположенному в вытяжном шкафу.

4. Колбу, после использования брома, надо сразу же вымыть в раковине, находящейся в вытяжном шкафу. Для этого ее ставят в раковину так, чтобы струя воды поступала в сосуд, закрывают створку вытяжного шкафа и полностью вытесняют водой оставшиеся в колбе пары брома. После окончания синтеза все детали прибора, соприкасавшиеся с бромом, моются аналогичным образом.

5. Колбу, после использования брома, надо сразу же вымыть в раковине, находящейся в вытяжном шкафу. Для этого ее ставят в раковину так, чтобы струя воды поступала в сосуд, закрывают створку вытяжного шкафа и полностью вытесняют водой оставшиеся в колбе пары брома. После окончания синтеза все детали прибора, соприкасавшиеся с бромом, моются аналогичным образом. При отсутствии раковины в вытяжном шкафу посуду после брома оставляют под тягой до полного его испарения, а затем моют водой.

Тяжесть травм, наносимых бромом, в значительной степени зависит от того, насколько своевременно и правильно будет оказана первая помощь. Во избежание тяжелых травм, который может нанести жидкий или парообразный бром при несвоевременном удалении его с пораженного места, необходимо одновременно с реактивами необходимыми для выполнения синтеза, получить флакон с 5-10 мл этилового спирта и ватный тампон.

В случае попадания жидкого брома на кожу, его необходимо немедленно снять с пораженного места сухим ватным тампоном, несколько раз обработать ватным тампоном, смоченным спиртом, и приложить спиртовой компресс. Если болевые ощущения не проходят, а кожа на пораженном месте приобретает розовый цвет, то следует обратиться к врачу. При попадании паров брома в дыхательные пути следует, смочив вату спиртом, в течение некоторого времени вдыхать через нос его пары, а затем выйти на свежий воздух. При этом противопоказаны резкие движения, приводящие к учащенному дыханию. Если

вышеописанные действия не снимают болевых ощущений в носоглотке, следует обратиться к врачу.

**Средства первой помощи.** При легком отравлении - вдыхание паров аммиака (3-5% в воздухе). Промывание глаз, рта и носа 5%-ным раствором бикарбоната натрия или разбавленным этиловым спиртом. При сильном отравлении - свежий воздух (в лежачем положении), покой, вдыхание кислорода.

При попадании брома на плоскость стола или пола необходимо, предварительно приложив ко рту и носу ватный тампон или марлевую повязку, смоченные этиловым спиртом, надев резиновые перчатки, дегазировать загрязненную бромом площадь сухим карбонатом натрия или калия.

### **Правила работы с едкими веществами (кислоты, щелочи)**

1. Едкие (агрессивные, вызывающие химические ожоги) вещества (концентрированные кислоты - соляная, азотная, серная, фтористоводородная и хромовый ангидрид, сухие щелочи - едкий натр, едкое кали и их концентрированные растворы, а также растворы аммиака), попадая на кожу, вызывают ожоги. Особая опасность заключается в возможности поражения глаз.

2. Хранить едкие вещества только в толстостенной стеклянной посуде емкостью не более 2-х литров в вытяжном шкафу.

3. Переливать кислоты только при включенной тяге в вытяжном шкафу. Дверцы шкафа должны быть по возможности, закрыты.

4. Разбавление кислот производить приливанием кислоты в воду и только в жаростойких и фарфоровых стаканах, т.к. при этом происходит значительное выделение тепла. Слянки с концентрированными кислотами, а также бромом переносить только в ведре, а при переливании склянку нельзя держать за горлышко. Растворять едкие щелочи следует путем медленного прибавления к воде небольших кусочков; куски щелочи брать щипцами или шпателем.

5. При работе с дымящей азотной кислотой и олеумом одевать очки.

6. Запрещается применять серную кислоту в вакуум-эксикаторах в качестве водопоглощающего средства.

7. Работа с плавиковой кислотой требует особой осторожности. Обязательно надевать резиновые перчатки, защитные очки и все работы проводить только под тягой.

8. Разлитые кислоты и щелочи следует немедленно нейтрализовать и лишь после этого проводить уборку.

9. Запрещается набирать растворы кислот и щелочей, всасывая их ртом в пипетку.

10. Использованные реактивы следует выливать в специально отведенные склянки.

## **Правила безопасности работы со стеклянной химической посудой и ампулами**

1. При закрывании толстостенного сосуда пробкой следует держать его за верхнюю часть горла ближе к пробке; руки должны быть защищены полотенцем.
2. Нагретый сосуд нельзя закрывать притертой пробкой до тех пор, пока он не охладится.
3. При переливании жидкостей следует пользоваться воронкой.
4. При нагревании жидкости в пробирке отверстие последней должно быть направлено в сторону от себя и соседей.
5. При переносе сосуда с горячей жидкостью нужно пользоваться полотенцем, держа сосуд за дно и горловину.
6. Работы, при которых возможно образование давления в сосуде, перегрев его, поломка и разбрызгивание горячих жидкостей, необходимо вести в вытяжном шкафу и по фронту работ устанавливать предохранительные щитки из оргстекла.
7. Смещение и разбавление веществ, сопровождающееся выделением тепла, следует проводить в термостойкой стеклянной или фарфоровой посуде.

## **Правила безопасной работы с электрооборудованием и электроприборами**

1. При работе с электрооборудованием и электроприборами возможны поражения электрическим током, причинами которых могут быть: а) работа при неисправном электрооборудовании (рубильники, двигатели и т.п.); б) прикосновение к случайно оказавшимся под током металлическим конструкциям, корпусам электрооборудования и к другим незаземленным металлическим предметам; в) контакт с находящимися под током неизолированными проводами или проводами с поврежденной изоляцией; г) нарушение правил применения индивидуальных средств защиты. Электрический ток может вызвать пожары и взрывы, источником которых могут быть искры, нагретые (накаленные) токопроводящие части электроустановки, короткое замыкание.
2. Работы в лаборатории должны проводиться при наличии исправного электрооборудования. При обнаружении дефектов в изоляции проводов, неисправности рубильников, штепселей, розеток, вилок, а также заземления, следует сообщить об этом ответственному за технику безопасности данной лаборатории для принятия им соответствующих мер. Все неисправности электроприборов, электросети и электрооборудования должны устраняться только электромонтером.
3. Запрещается переносить включенные приборы и ремонтировать оборудование, находящееся под током.
4. Шкафы, в которых установлены щитки электрорубильников, должны быть закрыты.

В случае загорания проводов или электроприборов, находящихся под током, необходимо немедленно выключить ток и тушить огонь сухим углекислотным огнетушителем, сухим песком, покрывалом из асбеста и другого негорючего материала.

### **Техника безопасности при работе с термометром и способы демеркуризации**

Хранить термометры необходимо обязательно в футляре. При проведении измерения нужно быть очень аккуратным, избегать резких движений, оберегать термометр от ударов и повреждений.

Механическая очистка от ртути, как бы тщательно она ни была проведена, все же не может считаться достаточной. Мелкие капли, особенно из щелей и трещин, нельзя извлечь полностью, кроме того, невозможно удалить адсорбированные поверхностью пары ртути, поэтому после механической очистки обязательно проводят *химическую обработку загрязненных участков*.

Различные методы химической обработки основаны либо на окислении ртути с превращением ее в оксид или в хлорид, либо на переводе ее в мелкодисперсное состояние, что облегчает уборку. Однако следует иметь в виду, что ртуть в химическом отношении весьма устойчива. По этой причине химические агенты способны окислить только поверхность ртути и, следовательно, эффективны при обработке лишь очень мелких капель. На более крупных каплях образуется защитная пленка, однако эффект снижения концентрации паров ртути в воздухе оказывается лишь временным. При повышении температуры или механическом воздействии оксидная пленка растрескивается и испарение ртути возобновляется.

Также совершенно бесполезно засыпать ртуть серным цветом, так как при комнатной температуре и даже при нагревании до 100°C ртуть и ее пары практически не взаимодействуют с измельченной серой. Нельзя применять для обработки металлические порошки, образующие амальгамы, во всяком случае без дальнейшей тщательной уборки, поскольку этот прием не уменьшает, а может даже увеличить скорость испарения ртути.

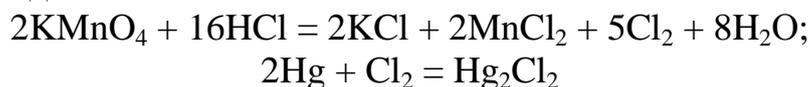
Не рекомендуется также применять газообразный сероводород. В безвредных для здоровья концентрациях сероводород неэффективен. Применение высоких концентраций (1 г/м<sup>3</sup> и выше) в лабораторном помещении связано с серьезными техническими трудностями, к тому же образующаяся защитная пленка сульфида ртути не отличается прочностью, и через некоторое время после демеркуризации концентрация паров ртути в воздухе может восстановиться до опасного уровня.

**Демеркуризация раствором хлорида железа (III).** Метод демеркуризации, основанный на взаимодействии ртути с раствором FeCl<sub>3</sub>, считается одним из наиболее простых и надежных. В результате химической реакции мелкие капли ртути превращаются в оксиды и хлориды, более крупные при механическом перемешивании с раствором переходят в мелкодисперсное состояние, что увеличивает их реакционную способность и облегчает последующую уборку.

Для демеркуризации рекомендуется использовать 20% водный раствор  $\text{FeCl}_3$ . Более разбавленные растворы менее устойчивы вследствие гидролиза. Раствор готовят из расчета 10 л на 25-30 кв.м. площади помещения. Небольшие порции хлорида железа растворяют в холодной воде при перемешивании. Обрабатываемую поверхность обильно смачивают раствором, затем несколько раз протирают щеткой для лучшего эмульгирования ртути и оставляют до полного высыхания. Через 1-2 суток поверхность тщательно промывают сначала мыльным раствором, затем чистой водой для удаления продуктов реакции и непрореагировавшей ртути.

Следует иметь в виду, что раствор хлорида железа вызывает сильную коррозию металлического оборудования и приборов, а также порчу деревянной мебели и некоторых пластиков. Металлические части приборов рекомендуется защищать, смазывая их перед обработкой вазелином.

**Демеркуризации раствором перманганата калия.** Метод основан на взаимодействии ртути со свободным хлором, образующимся при реакции перманганата калия с соляной кислотой. В результате образуется малотоксичная нерастворимая в воде каломель:



Каломель, оставленная на воздухе, со временем разлагается с выделением металлической ртути, поэтому после демеркуризации обработанные поверхности тщательно промывают.

Рекомендуется использовать раствор, содержащий в 1 л 1-2 г  $\text{KMnO}_4$  и 5 мл конц.  $\text{HCl}$ . Обработку удобно проводить с помощью пульверизатора. Через 1-2 ч можно приступить к уборке. Раствор вызывает коррозию металлического оборудования, хотя и в меньшей степени по сравнению с раствором хлорида железа. В случае образования бурых пятен на полу и мебели их можно удалить 3% раствором пероксида водорода.

**Демеркуризация хлорной известью и полисульфидом натрия.** Метод достаточно эффективен, хотя несколько более трудоемок, так как включает последовательную обработку двумя растворами. При обработке хлорной известью образуется каломель, которая при взаимодействии с раствором полисульфида натрия превращается в сульфид ртути.

Хлорную известь употребляют в виде 20% суспензии в воде. Для получения полисульфида натрия нагревают 1 кг кристаллического сульфида натрия до  $105^\circ\text{C}$  и при перемешивании постепенно добавляют 100-150 г молотой серы до получения однородной массы, которую затем растворяют в 10-12 л воды.

Подлежащие демеркуризации поверхности вначале обрабатывают хлорной известью, через 2-3 ч известь смывают, после чего наносят раствор полисульфида натрия. Помещение закрывают и через сутки промывают обработанные места теплой мыльной водой.

## 1.2. Правила оформления, ведения рабочего (лабораторного) журнала и составление отчета

Перед тем, как приступить к лабораторной работе, каждый студент должен получить допуск. При допуске студенту необходимо знать основные принципы используемых методов и основные свойства исследуемых соединений. А также студент должен иметь представление о ходе проведения каждого опыта и знать технику безопасности.

При выполнении лабораторной работы студент обязан вести рабочий (лабораторный) журнал, который предназначен для всех наблюдений за ходом эксперимента и полученных результатов. Делая записи в журнале, необходимо четко излагать суть проведенного опыта или синтеза. Такие записи проводят или в процессе выполнения работы, или сразу же после ее окончания. Необходимо указывать продолжительность некоторых операций, а также все изменения или возможные отступления от методики, описанной в руководстве к лабораторному практикуму.

Отчеты ко всем проделанным лабораторным работам оформляются вместе (в одной тетради) последовательно. Первый лист тетради - титульный лист оформляется, как показано в Приложении 1. Каждая лабораторная работа начинается с ее номера и названия и оформляется с нового листа.

В отчете по каждой лабораторной работе обязательно пишется:

1. Краткое теоретическое введение (описывается объект исследования и применяемые методы);
2. Практическая часть (номер и название опыта; методика опыта со всеми ее изменениями, если таковые имеются; полученные результаты или наблюдения, уравнение реакции, если проводилось какое-либо взаимодействие). В уравнении реакций необходимо называть исходные и конечные соединения. В некоторых случаях описывается механизм. При необходимости в практической части зарисовывают схему установки или прибора данного опыта;
3. Выводы о проделанной работе (анализируются полученные результаты).

При защите отчета студенту необходимо объяснить полученные результаты, сделать выводы, ответить на вопросы, представленные в конце каждой работы в лабораторном практикуме, а также ответить на дополнительные вопросы.

## 2. ЛАБОРАТОРНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА

### 2.1. Перечень и краткое описание лабораторной посуды

В химических лабораториях обычно используют стеклянную посуду. Она изготавливается, как правило, из специального стекла, которое устойчиво к кислотам, щелочам и большинству химических реагентов, и обладает сравнительно небольшим коэффициентом линейного расширения (что очень важно при переменных температурах химического эксперимента). Посуда из стекла очень удобна - она прозрачна, хорошо моется, сушится и легко поддается термической обработке. Основным ее недостатком является хрупкость.

**Стаканы** обычно изготавливаются из термостойкого стекла и бывают различной вместимости (от 50 до 1000 мл). Они служат для вспомогательных работ с органическими жидкостями и водными растворами.

**Пробирки** бывают различной величины и диаметра. Обычные лабораторные пробирки изготавливают из легкоплавкого стекла, но для особых работ, например, при высоких температурах, применяют пробирки из тугоплавкого стекла или кварца.

При перемешивании реактивов пробирку держат за верхнюю часть большим, указательным и средним пальцами левой руки, а указательным пальцем правой руки ударяют косым скользящим движением по ее нижней части несколько раз. Нельзя встряхивать пробирку, закрывая ее пальцем, так как при этом загрязняются перемешиваемые вещества, а при проведении опытов с едкими веществами может быть травмирована кожа руки. Если пробирку необходимо нагреть, то ее закрепляют в держателе или в лапке штатива.

**Колбы** бывают плоскодонные, конические, круглодонные и грушевидные. Плоскодонные и конические колбы обычно используют в качестве приемников при перегонке жидкости, для приготовления растворов и кристаллизации. Их нельзя применять при нагревании веществ до высоких температур и использовать в условиях пониженного давления (из-за опасности разрушения колб). Круглодонные колбы используют для перегонки веществ, в том числе и под вакуумом. Длина и диаметр горла круглодонных колб могут варьироваться. Эти колбы бывают двух-, трехгорлыми и т.д. Круглодонные колбы с отводной трубкой называют *колбами Вюрца*. Они предназначены для перегонки веществ при атмосферном давлении. Колбы Кляйзена применяют для перегонки жидкостей при пониженном давлении. *Колба Бунзена* вместе с *воронкой Бюхнера* (рис.1) используется для фильтрования под вакуумом.

**Холодильники** служат для охлаждения и конденсации паров, образующихся при кипении органических жидкостей. Чтобы избежать потерь низкокипящих компонентов, колбы снабжают *обратными холодильниками*, где пары охлаждаются и конденсат возвращается в реакционную смесь. При перегонке вещество конденсируется в холодильнике и отводится в приемную колбу. Такие

холодильники называются *нисходящими* (они крепятся под углом к столу в сторону приемника).

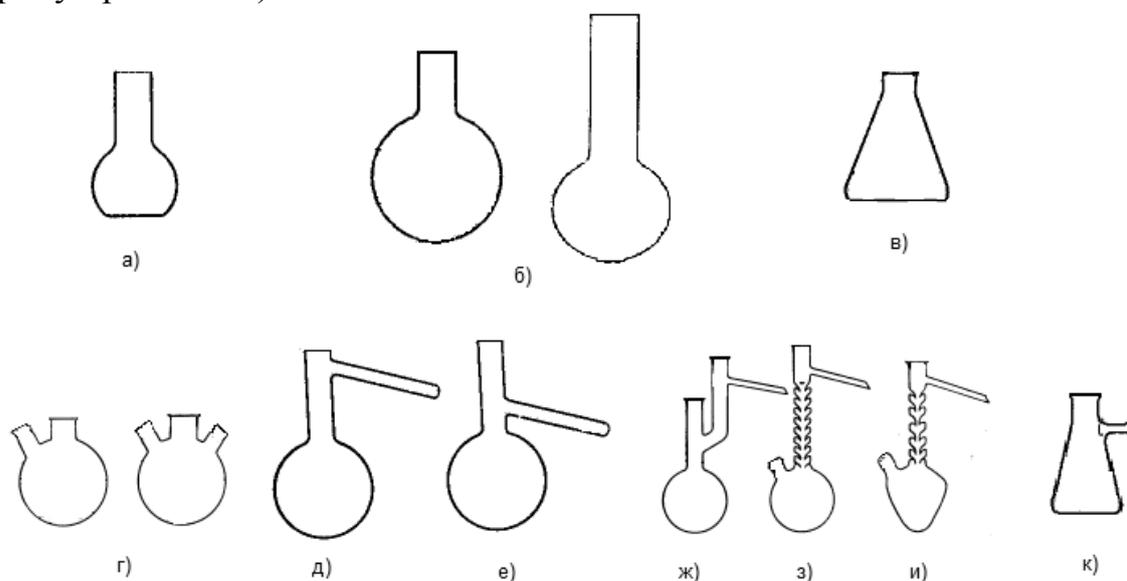


Рис. 1. Колбы:

а – плоскодонная; б – круглодонные; в – коническая; г – двух- и трехгорлые; д – Вюрца для жидкостей с низкой температурой кипения; е - Вюрца для жидкостей с высокой температурой кипения; ж – Кляйзена; з – Фаворского (с дефлегматором); и – грушевидная с дефлегматором; к – Бунзена

Простейшим является *воздушный холодильник* (рис. 2 а), который представляет собой длинную стеклянную трубку. Он предназначен только для работы с высококипящими жидкостями, поскольку эффективность воздуха как охлаждающего средства невелика. Воздушный холодильник можно использовать и как нисходящий, но при не слишком большой скорости перегонки, для жидкостей с температурой кипения больше  $150^{\circ}\text{C}$ .

В *холодильнике Либиха* (рис. 2 б) для охлаждения и конденсации пара используется проточная вода. Его применяют в качестве нисходящего для перегонки жидкостей с температурой кипения меньше  $160^{\circ}\text{C}$ . В качестве обратного холодильника он мало эффективен, так как имеет небольшую охлаждающую поверхность.

*Шариковый холодильник* (рис. 2 в) используют только как обратный, поскольку его охлаждающая поверхность значительно больше, чем у холодильника Либиха.

*Змеевиковый холодильник* (рис. 2 г) никогда не следует использовать как обратный, потому что конденсат, который недостаточно хорошо стекает по изгибам змеевика, может быть выброшен из холодильника и послужить причиной несчастного случая. Змеевиковый холодильник, установленный вертикально, является наиболее эффективным нисходящим холодильником, особенно для низкокипящих веществ. Его нельзя устанавливать наклонно, так как конденсат может скапливаться внутри холодильника и не доходить до приемника.

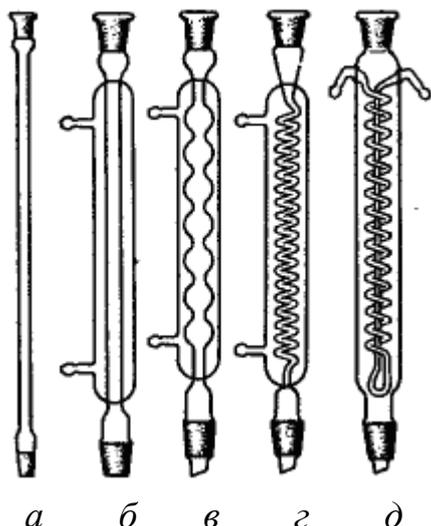


Рис. 2. Холодильники:  
 а – воздушный;  
 б – Либиха;  
 в – шариковый;  
 г – змеевиковый;  
 д – Димрота

*Холодильник Димрота* (рис. 2 д) - очень эффективный обратный холодильник, но иногда он может быть использован как нисходящий, хотя в этом случае будут наблюдаться большие потери дистиллата на змеевике.

При работе с холодильниками, в которых охлаждающим средством является вода, необходимо помнить, что к водопроводному крану всегда присоединяется нижний отвод «рубашки» холодильника, а через верхний вода отводится в раковину. При этом холодильник должен быть полностью заполнен водой, и ее циркуляция через «рубашку» не должна прекращаться, так как отключение холодильника может привести к пожару или взрыву.

**Воронки.** Воронки для фильтрации выпускают различных размеров - диаметром от 35 до 300 мм. Обычные воронки имеют ровную внутреннюю поверхность, но для ускоренного фильтрации иногда применяют воронки с ребристой внутренней поверхностью. Кроме того, некоторые воронки имеют удлиненный конец, внутренний диаметр которого в верхней части меньше, чем в нижней (рис. 3). Такая конструкция также ускоряет фильтрацию.

*Воронки Бюхнера* отличаются от обычных воронок тем, что они сделаны из фарфора и имеют перегородку с отверстиями, на которую помещают фильтр (рис. 4). Воронку присоединяют к колбе в колбу Бунзена, из которой затем откачивают воздух.



Рис. 3. Воронка

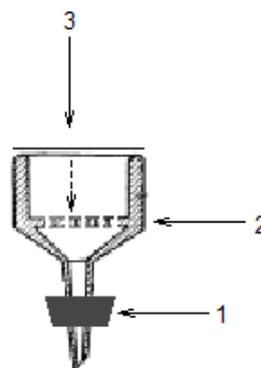


Рис. 4. Воронка Бюхнера:

- 1 – резиновая пробка под колбу Бунзена;
- 2 – перегородка с отверстиями;
- 3 – бумажный фильтр

*Делительные воронки* применяют для разделения несмешивающихся жидкостей и экстракции. Они бывают цилиндрической, шаровидной или грушевидной формы, с пробкой в верхней части и с притертым стеклянным краном в верхней части отводной трубки (рис. 5).

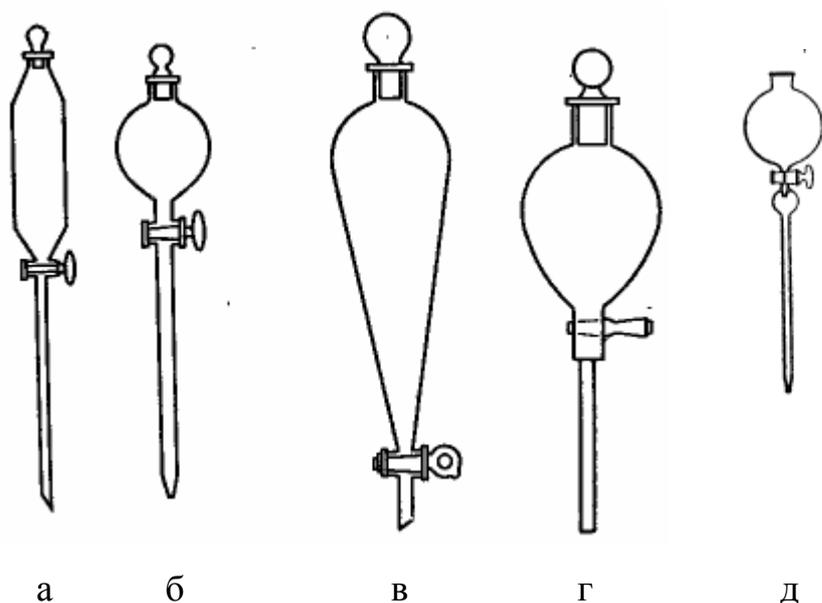


Рис. 5. Делительные воронки:

- а – цилиндрическая;
- б – шарообразная;
- в, г – грушевидные.
- д – капельная воронка

*Капельные воронки* (рис. 5) предназначены для медленного прибавления жидкости в реакционную смесь во время проведения синтеза вещества. Они похожи на делительные, но у них более тонкие стенки и более длинные отводные трубки. Капельные воронки составляют часть прибора и крепятся к горлу колбы на шлифе или при помощи резиновой пробки. Перед работой с капельной или делительной воронкой шлиф стеклянного крана нужно смазать вазелином или специальной смазкой.

**Дефлегматоры** применяют для более тщательной фракционной перегонки жидких веществ. В верхнее отверстие дефлегматора вставляют термометр, а отводную трубку соединяют с нисходящим холодильником (рис. 6).

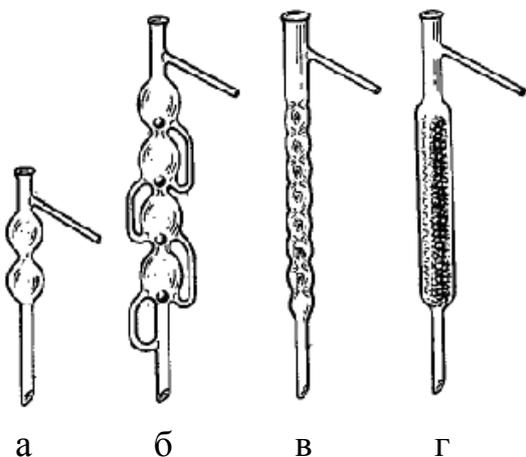


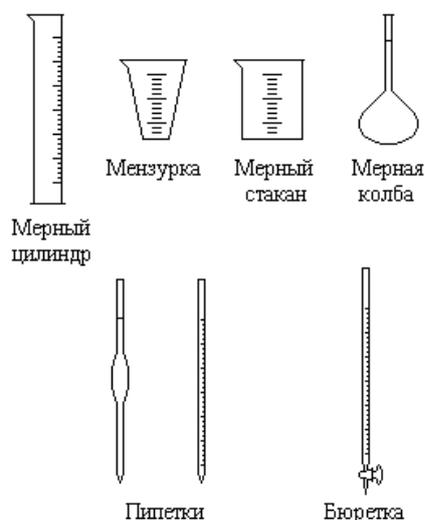
Рис. 6. Дефлегматоры:

- а, б – шариковые;
- в – елочный;
- г – с насадкой

**Хлоркальциевые трубки** применяют для защиты реакционной смеси от попадания в нее нежелательных примесей из воздуха (паров воды, оксида

углерода IV), а также от попадания в окружающую среду вредных веществ, образующихся в ходе химической реакции.

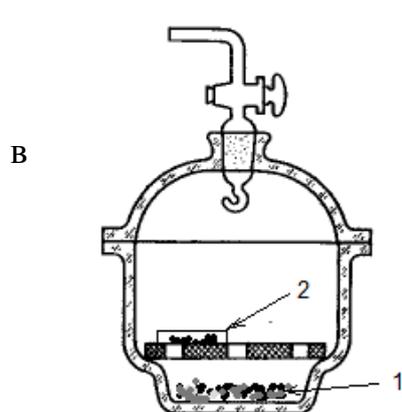
**Мерная посуда** служит для измерения объема жидкости. *Мерные цилиндры и мензурки* (рис. 7) служат для измерения больших объемов - от 5 до 2000 мл. *Бюретки* - приборы для измерения точных объемов жидкости, применяемые преимущественно при титровании. Пипетками отмеряют наиболее точные объемы - от 0,005 мл (для микропипеток) до 10-25 мл (для градуированных пипеток и пипеток Мора). *Мерные колбы* предназначены для приготовления растворов точных концентраций. Они имеют длинную шейку, на которой нанесена метка, шлиф и притертую пробку. При приготовлении раствора уровень жидкости доводят до метки.



**Кристаллизаторы** - это низкоборотные сосуды, предназначенные для охлаждения веществ при их получении или кристаллизации. Иногда в кристаллизаторах можно проводить выпаривание, но следует помнить, что нагревать их можно только на водяной бане.

**Эксикаторы** - это емкости из толстостенного стекла, состоящие из массивного корпуса и притертой к нему стеклянной крышки. Они предназначены для высушивания твердых и жестких веществ. Различают простые и вакуум-эксикаторы.

Рис. 7. Мерная посуда



Из вакуум-эксикаторов (рис. 8) через трубку с краном при помощи водоструйного насоса откачивают воздух. Вещество помещают в эксикатор чашке Петри. В качестве осушителя применяют прокаленный хлорид кальция, оксид фосфора (V), силикагель, натронную известь, гидроксид натрия, сульфат магния или натрия.

Рис. 8 . Вакуум-эксикатор:  
1 – осушающее вещество;  
2 – высушиваемое вещество

**Фарфоровая посуда** позволяет вести прямой обогрев веществ до температуры 1200°С. Недостатком этой посуды является ее большая масса и непрозрачность.

*Чашки для выпаривания* применяют для нагревания и выпаривания различных растворов. Этот процесс можно вести на открытом пламени, но равномерное выпаривание растворов обычно происходит на асбестовой сетке или водяной бане. *Тигли* применяют для прокаливания различных веществ и для сжигания органических соединений. Из фарфоровой посуды в химической лаборатории часто применяют стаканы, ложки, шпатели и ступки.

**Нагревательные приборы.** Выбор нагревательного прибора зависит от целей и задач эксперимента.

**Газовые горелки** являются одним из основных видов нагреваемых приборов в лаборатории, хотя в последнее время используются электронагревательные приборы как более пожаробезопасные. Наибольшее распространение имеют *горелка Бунзена* и *горелка Теклю* (рис. 9 а,б). Горелка Бунзена представляет собой металлическую трубку, укрепленную на массивной подставке. Через боковой отвод в нижней части трубки в горелку - поступает газ. Кроме того, в трубке имеются два отверстия, через которые засасывается в горелку воздух и смешивается с газом. На выходе из горелки горит газозвоздушная смесь. Подача воздуха регулируется муфтой с отверстиями, свободно вращающейся на трубке. При совмещении отверстий муфты с отверстиями на трубке подача воздуха максимальна. В момент зажигания горелки подача воздуха должна быть минимальной. После того как горелка зажжена, подачу воздуха регулируют так, чтобы получить прозрачное пламя голубоватого цвета.

*В момент зажигания горелки нельзя полностью открывать газовый кран.*

Горелка Теклю имеет трубку, расширяющуюся книзу на конус. В дне конуса имеются отверстия: центральное служит для подачи газа, остальные - воздуха. Подачу воздуха регулируют вращением диска, расположенного под трубкой. Когда диск прижат к основанию конуса, воздух в горелку не поступает. В подставке горелки имеется вентиль тонкой регулировки подачи газа. Этим горелка Теклю выгодно отличается от горелки Бунзена, где регулировать подачу газа можно только поворотом газового крана.

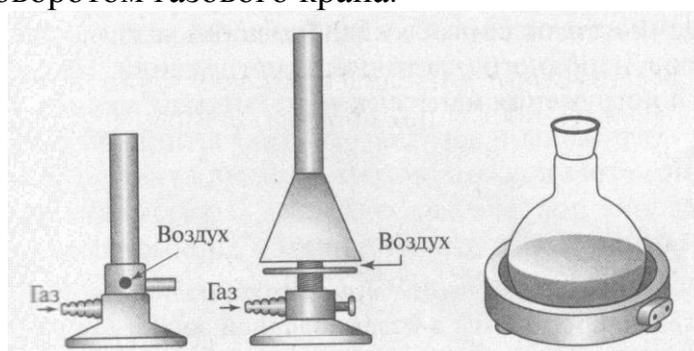


Рис. 9. Нагревательные приборы:  
а) - горелка Бунзена; б) – горелка Теклю; в) - колбонагреватель

При неправильном пользовании горелкой газ может гореть внутри горелки (происходит «проскок» пламени). Сама горелка при этом сильно нагревается. Обнаружить проскок можно по «хрипящему» звуку и характерному неприятному запаху. В этом случае горелку необходимо погасить, дать ей остыть, и лишь после этого ею вновь можно пользоваться.

**Электроплитки** бывают с открытой и закрытой спиралью, с терморегулятором и без него. В химической лаборатории используют плитки с закрытой спиралью и терморегулятором. Закрытая спираль обеспечивает безопасность в работе.

**Колбонагреватели** представляют собой разновидность электроплиток (рис. 9в). Наиболее удобны мягкие колбонагреватели, представляющие собой кусок токопроводящей ткани, сшитый в виде мешка по размеру колбы. Они обеспечивают равномерный нагрев. В сеть колбонагреватели включают только через лабораторный автотрансформатор.

*Перед началом работы с электронагревательным прибором следует убедиться в его исправности (проверяют исправность электрошнура, вилки, наличие заземления, если оно необходимо).*

**Термометры.** Применяемые в лаборатории ртутные термометры бывают двух типов: массивные (палочные) и трубчатые с впаянной шкалой из белого стекла. Последние более точны, так как возможность визуальной ошибки при считывании значений в них меньше. Учитывая, что ртуть замерзает при  $-39^{\circ}\text{C}$ , для измерения более низких температур применяют термометры с другой жидкостью (толуолом, пентаном или спиртом, иногда подкрашенным). Для измерения температуры выше  $500^{\circ}\text{C}$  пользуются термопарами.

В зависимости от способа калибрования различают термометры полного и неполного (частичного) погружения. На термометрах частичного погружения нанесена черта, показывающая, насколько они были погружены в зону нагрева при калибровке. При работе такие термометры должны погружаться на ту же глубину. В этом случае введение поправки не требуется. Термометры полного погружения обычно более точные и поэтому применяются шире.

При обычном использовании термометров полного погружения часть ртутного столбика находится в более холодной зоне и для получения истинного значения температуры необходимо вводить поправку на выступающий столбик термометра. Поправка может быть рассчитана по формуле:  $K = an(t - t_1)$ , где  $a$ -коэффициент, зависящий от сорта стекла, принимаемый обычно равным 0,0016;  $n$ -число градусных делений в выступающей части столбика ртути;  $t$ -наблюдаемая температура;  $t_1$ -средняя температура выступающего столбика ртути (определяемая вспомогательным термометром, резервуар которого укреплен на середине высоты выступающего столбика ртути).

## 2.2. Правила сборки установок для выполнения органических синтезов

Выбор установки (прибора) для синтеза определяется, в первую очередь, задачей, стоящей перед экспериментатором, условиями проведения реакции, а также свойствами исходных веществ и конечных продуктов.

Сборка установки должна проводиться с большой тщательностью и аккуратностью, так как это является непременным условием успешной и безопасной работы. Собранные установки должны быть не только грамотными конструкционно, но и иметь привлекательный вид.

*Общие правила сборки приборов.* Отдельные части установки необходимо соединять друг с другом осторожно, подбирая пробки, трубки и другие детали еще до закрепления прибора на штативе. Если прибор собирают на шлифах, то их следует предварительно смазать. Посуду подбирают такого размера, чтобы реагирующие вещества занимали не более половины объема (или не более  $2/3$  объема). Если реакционная смесь будет нагреваться, то обязательно применяют круглодонную колбу соответствующего размера. После того как собраны отдельные части установки, их закрепляют в лапках штатива. Установку всегда собирают, начиная с ее предполагаемого «верха» или с основного блока. Например, при сборке установки для простой перегонки следует вначале укрепить на штативе колбу Вюрца, затем к ней присоединить нисходящий холодильник, потом аллонж и, наконец, подвести под него приемник. Вся установка должна быть собрана в одной плоскости или по одной линии (за исключением некоторых случаев), без перекосов или напряжения стеклянных частей прибора. Это особенно важно при работе со стандартными шлифами, когда они должны присоединяться друг к другу без особых усилий со стороны экспериментатора. В то же время нужно следить, чтобы при соединении отдельных частей прибора выполнялись условия герметичности. Если стеклянные части установки достаточно тяжелые (например, колба с обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой, термометром и т. д.), то крепить их к штативу следует несколькими лапками. При этом дефлегматоры, мешалки, обратные холодильники крепят строго вертикально, а нисходящие холодильники - наклонно, чтобы жидкость стекала в приемник, не попадая на пробки. Если установка предназначена для работы при атмосферном давлении, то необходимо, чтобы она свободно сообщалась с атмосферой во избежание повышения давления в системе. Для защиты реагирующих веществ от действия влаги воздуха (если это нужно) используют хлоркальциевые трубки.

Приступая к работе, следует еще раз внимательно осмотреть прибор и убедиться в правильности его сборки.

## 3. ОСНОВНЫЕ ПРИЕМЫ И МЕТОДЫ РАБОТЫ

### 3.1. Перемешивание

К числу общеупотребительных приемов лабораторной техники относится перемешивание, которое используется при проведении реакций как в гетерогенной, так и гомогенной средах.

Перемешивание осуществляется с помощью мешалок различных форм (рис. 10). Для перемешивания в открытых сосудах пользуются мешалками, согнутыми из стеклянной палочки. Они удобны тем, что им можно придать требуемую форму в соответствии с формой и размером сосуда. Для перемешивания в узкогорлых сосудах используют мешалки с двумя кольцами, лопастные, якорные или проволочные.

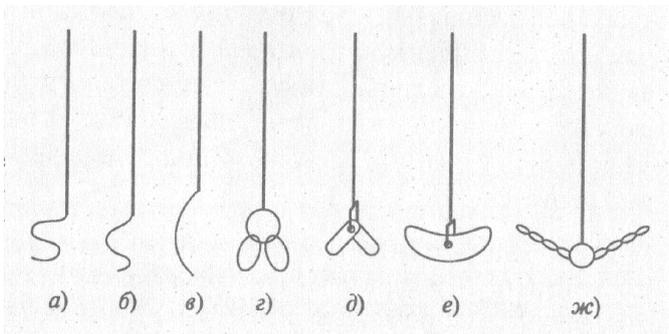


Рис.10. Мешалки:

*а, б, в* – стеклянные (различной формы);  
*г* – с двумя кольцами; *д* – лопастная;  
*е* – якорная;  
*жс* – проволочная (Хершберга)

При выполнении работ по синтезу органических соединений бывает необходимо исключить утечку из реакционного сосуда паров растворителя или, наоборот, проникновение в реакционную среду воздуха и паров воды. В этих случаях мешалку герметизируют с помощью затворов различной конструкции (рис. 11). В качестве обычного затвора (рис. 11 а) используют кусок резинового шланга, надетого на направляющую трубку. Для облегчения вращения мешалки шланг смазывают глицерином или силиконовой жидкостью. Более эффективная герметизация обеспечивается с помощью ртутного затвора (рис. 11 б). Запирающей жидкостью в нем служит ртуть (отсюда и его название), глицерин или вазелиновое масло. В последнее время все чаще используются затворы с цилиндрическим шлифом (рис. 11 в).

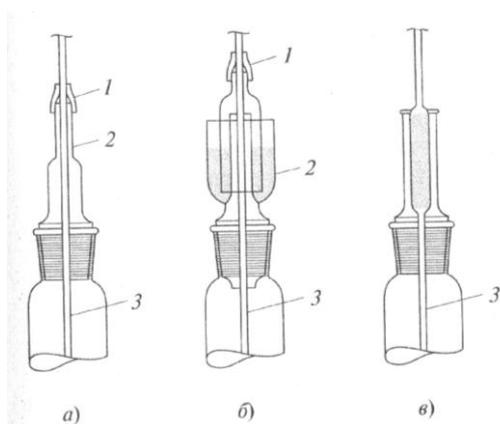


Рис. 11. Затворы для мешалок:

*а* - обычный (*1* - резиновый шланг, *2* - направляющая трубка, *3* - мешалка);  
*б* - ртутный (*1* - резиновый шланг, *2* - запирающая жидкость, *3* - мешалка);  
*в* - с цилиндрическим шлифом

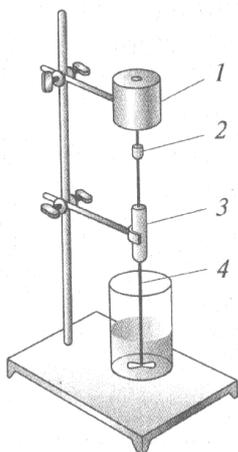


Рис. 12. Прибор для перемешивания:

- 1 - мотор;
- 2 - резиновый шланг, соединяющий вал мотора с мешалкой;
- 3 - трубка, фиксирующая положение мешалки;
- 4 - мешалка

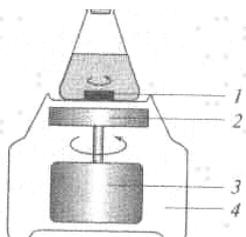


Рис.13.

Магнитная мешалка:

- 1- железный стержень в капсуле;
- 2- вращающийся магнит;
- 3- электромотор;
- 4- корпус

Вращение мешалки обеспечивается электромотором, вал которого соединяется со стержнем мешалки коротким отрезком вакуумного шланга (рис. 12). Скорость вращения регулируют лабораторным автотрансформатором. Для равномерной и бесшумной работы мешалки положение ее оси фиксируют. Если перемешивание осуществляется в открытом сосуде, достаточно пропустить стержень мешалки через отрезок стеклянной или металлической трубки, закрепленной в лапке штатива и имеющей несколько больший диаметр по сравнению со стержнем мешалки. Для этой же цели можно использовать резиновую пробку с отверстием по центру. При использовании затвора дополнительная фиксация мешалки не требуется.

*При работе с ЛВЖ или взрывоопасными газами во избежание их контакта с искрящим электромотором последний соединяют с мешалкой с помощью достаточно длинного гибкого вала.*

Широкое применение получили **магнитные мешалки** (рис. 13). С их помощью осуществляют перемешивание в герметически закрытых сосудах. Содержимое колбы перемешивается заплавленным в стекло или пластмассу железным стержнем. Вращение стержня обеспечивается магнитом, насаженным на вал электромотора.

В ряде случаев, например при получении экстрактов из

растительного лекарственного сырья, используется встряхивание, осуществляемое с помощью специальных аппаратов, где сосуд с жидкостью помещается на платформу, совершающую ритмичные перемещения в горизонтальной плоскости.

## 3.2. Нагревание и охлаждение

Достижение необходимой температуры реакционной смеси осуществляют с помощью различных нагревательных приборов (рис. 9).

**Бани** с соответствующими теплоносителями используют для равномерного нагревания в определенном интервале температур.

**Водяная баня** применяется в тех случаях, когда достаточен нагрев не выше 100°C. Используя в качестве теплоносителя растворы солей (хлориды калия и кальция, иодид калия и др.), можно повысить температуру нагрева бани.

Увеличение концентрации соли ведет к повышению температуры кипения раствора (табл. 2).

Таблица 2

**Температуры кипения водных растворов солей**

Соль	Концентрация, г/100 г воды	Температура кипения раствора, °С
NaCl	41	109
KNO <sub>3</sub>	338	115
NaNO <sub>3</sub>	222	120
CaCl <sub>2</sub>	305	178
KI	220	185

Водяная баня представляет собой металлическую кастрюлю, снабженную водомерной трубкой с воронкой для контроля за уровнем жидкости в бане и доливания ее по мере испарения. Сверху баня закрывается рядом съемных концентрических колец разного диаметра. С их помощью регулируют размер отверстия, в которое помещают нагреваемый сосуд. Опускаемые в баню колбы не должны касаться ее стенок или дна. Пробирки помещают в баню в специальных круглых штативах. Водяные бани нельзя использовать при работе с металлическими натрием и калием.

**Масляная баня** заполняется более высоко кипящим, чем вода, теплоносителем (минеральным маслом, глицерином, силиконовой жидкостью), что позволяет проводить нагревание в интервале температур 100-300°С (в зависимости от вида теплоносителя). Контроль за температурой бани осуществляют с помощью термометра, укрепленного так, чтобы ртутный шарик находился на одном уровне с дном колбы. У масляной бани «водомерная» трубка отсутствует.

*При работе необходимо следить, чтобы в масляную баню не попала вода, иначе может произойти вспенивание и разбрызгивание горячего масла.*

**Песчаная баня** позволяет получать более сильный нагрев по сравнению с другими видами бань. Песчаная баня представляет собой кастрюлю без ручки и крышки, заполненную наполовину чистым прокаленным песком.

**Термостаты** предназначены для постоянного поддержания строго определенной температуры. Термостаты бывают воздушные и жидкостные.

*Воздушный термостат* отличается от сушильного шкафа практически тем, что поддерживает температуру более точно и в более низком интервале температур (как правило, не выше 60°С).

*Жидкостный термостат* представляет собой сосуд достаточно большой вместимости (от 1 до 10 л), снабженный нагревателем, терморегулятором, устройством для перемешивания и насосом. Насос прокачивает жидкость (обычно воду), нагретую до заданной температуры по замкнутому циклу. С помощью

термостата можно нагревать реакционные смеси в сосудах с «рубашкой», находящихся на удаленном расстоянии от термостата. Термостат может быть использован и как обычная жидкостная баня. В этом случае термостатируемые образцы погружают в рабочий объем термостата.

**Охлаждение.** Для снижения скорости реакции, инициирования кристаллизации, а также при работе с термолабильными соединениями широко используется охлаждение. Простейший способ состоит в том, что сосуд с охлаждаемым веществом помещают в баню с холодной водой или льдом. Для быстрого охлаждения небольших сосудов и пробирок их помещают под струю водопроводной воды.

Для достижения температур ниже 0°C используют охлаждающие смеси, состоящие из льда и неорганических солей (табл. 3).

Таблица 3

**Нижние границы температур охлаждения смесями  
на основе льда с солями**

Соль	Концентрация, г/100 г воды	Температура, °С
KCl	30	-11
NH <sub>4</sub> Cl	25	-15
NaCl	33	-21
CaCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	124	-40
CaCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	143	-55

Глубокое охлаждение (от -70 до -80°C) достигается с помощью твердого диоксида углерода (сухого льда). Охлаждаемую смесь помещают в баню с ацетоном или спиртом, куда прибавляют кусочки сухого льда до достижения нужной температуры. Для получения очень низкой температуры (до -180°C) охлаждение производят сжиженными газами (жидким воздухом или азотом). В последних двух случаях используют вместо бани сосуды Дьюара, т. е. сосуды с двойными стенками, из внутреннего пространства которых откачан воздух. Известным примером сосуда Дьюара служит внутренний сосуд бытового термоса.

### 3.3. Центрифугирование

Этот метод пригоден для отделения аморфных рыхлых осадков и незаменим для удаления остатков клеточных стенок при работе с растительным или животным сырьем.

**Центрифуга** (рис. 14) представляет собой прибор, в котором используется принцип центробежных сил. Ротор центрифуги насажен на вертикальный вал электромотора и снабжен гнездами для пробирок, в которые помещают подлежащую центрифугированию взвесь. При быстром вращении ротора

происходит оседание взвешенных частиц (*седиментация*) и их уплотнение в виде осадка на дне центрифужной пробирки.

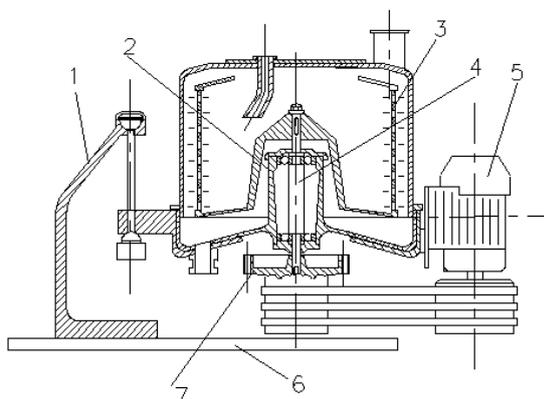


Рис. 14. Маятниковая центрифуга типа ФМБ (Б - через борт) с верхней выгрузкой осадка: 1 - колонны; 2 - корпус привода; 3 - ротор; 4 - вал; 5 - электродвигатель; 6 - фундаментная плита; 7 - тормоз

Независимо от числа гнезд в роторе (а оно всегда бывает четным) работу проводят только с четным числом пробирок. Перед началом работы пробирки с содержимым уравнивают на центрифужных или технических весах. После грубого уравнивания всех пробирок проводят попарное точное уравнивание. Взаимно уравновешенные пробирки устанавливают в роторе друг против друга. Центрифужные пробирки нельзя наполнять более чем на две трети объема.

*Категорически запрещается центрифугировать неуравновешенные пробирки или нечетное их число.*

Скорость и продолжительность центрифугирования зависят от характера отделяемого осадка и обычно подбираются экспериментально. Кристаллические осадки оседают быстро, а для осаждения тонкой взвеси требуется значительно большая скорость вращения и длительное время.

После центрифугирования надосадочную жидкость (*супернатант*) отделяют либо декантацией (если осадок плотный), либо с помощью пипетки (если осадок рыхлый). Для промывания осадка в пробирку наливают промывную жидкость, осадок взмучивают и центрифугирование повторяют.

### 3.4. Высушивание

Под высушиванием обычно понимают удаление воды, хотя в более широком смысле это и удаление остатков органических растворителей из твердых веществ. Высушиванию подвергают газы, жидкости и твердые вещества. Высушивание можно осуществлять с помощью *физических* или *химических* способов.

*Физическими* способами высушивают путем пропускания через высушиваемое вещество сухого газа (воздуха), нагревания или выдерживания его в вакууме, охлаждения (вымораживания), дробной перегонки, азеотропной перегонки и т. д.

*Химические* высушивающие средства можно подразделить на вещества, образующие с водой гидраты (например, серная кислота, хлорид кальция, сульфаты меди, кальция, магния, натрия), и вещества, реагирующие с водой с образованием других соединений (например, оксид фосфора (V), оксид кальция, металлический натрий, магний, гидрид кальция и др.).

При выборе высушивающих средств необходимо руководствоваться правилом, что осушитель не должен реагировать с осушаемым веществом. Так, применение концентрированной серной кислоты ограничено из-за ее взаимодействия со многими органическими веществами (аминами, спиртами и др.), щелочи нельзя использовать для высушивания веществ кислотного характера. Один из наиболее распространенных осушителей - безводный хлорид кальция - способен образовывать комплексные соединения с такими веществами, как спирты, амины, аминокислоты, амиды. Осушитель для веществ неизвестного строения следует выбирать с большой осторожностью. Наиболее употребимые осушители и классы органических соединений, для которых они применимы, представлены в табл. 4.

Таблица 4

**Осушители, рекомендуемые для различных классов органических веществ.**

<b>Высушиваемые вещества</b>	<b>Осушители</b>
Алканы, циклоалканы, арены, простые эфиры	$\text{CaCl}_2, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{MgSO}_4, \text{Na}, \text{CaH}_2$
Галогеноалканы и галогеноарены	$\text{CaCl}_2, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{MgSO}_4$
Спирты	$\text{K}_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{MgSO}_4, \text{CaO}, \text{Mg}, \text{CaH}_2$
Альдегиды и кетоны	$\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{MgSO}_4$
Органические основания	$\text{K}_2\text{CO}_3, \text{KOH}, \text{NaOH}$
Органические кислоты	$\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{MgSO}_4$

При использовании осушителей, образующих с водой гидраты, нужно учитывать, что гидраты некоторых солей сравнительно слабо удерживают кристаллизационную воду. В этом случае очень важно знать, при какой температуре происходит высушивание.

Осушители, химически реагирующие с водой, как правило, более эффективны, потому что такое взаимодействие обычно представляет собой необратимую реакцию. Поэтому для наиболее полного обезвоживания, так называемого абсолютирования, органических растворителей применяют осушители именно этой группы. Так, продажный спирт-ректификат содержит 95,6% этанола и 4,4% воды. Кипячением со свежепрокаленным оксидом кальция можно получить абсолютный спирт (99,5% этанола). Для получения совершенно безводного

этанол (99,95%) абсолютный спирт подвергают воздействию металлического магния или натрия.

**Высушивание газов.** Газы сушат путем пропускания их либо через слой водопоглощающей жидкости (обычно через концентрированную серную кислоту), налитой в промывную *склянку Дрекселя* (рис. 15 а), либо через слой гранулированного осушителя, помещенного в специальную колонку (рис. 15 б) или U-образную трубку (рис. 15 в). Наиболее эффективными осушителями адсорбционного типа являются оксид алюминия и оксид кремния (силикагель). Преимущество адсорбентов состоит в том, что они химически нейтральны, не расплываются при насыщении водой, легко регенерируются при нагревании.

В последние годы стали применяться молекулярные сита - гранулированные адсорбенты на основе алюмосиликатов, имеющие пористую поверхность с четко фиксированным размером пор. Они способны поглощать молекулы строго определенного размера. Молекулы, имеющие больший размер, чем размер пор используемого молекулярного сита, не сорбируются. Для удаления воды применяются молекулярные сита с размером пор 0,4 нм.

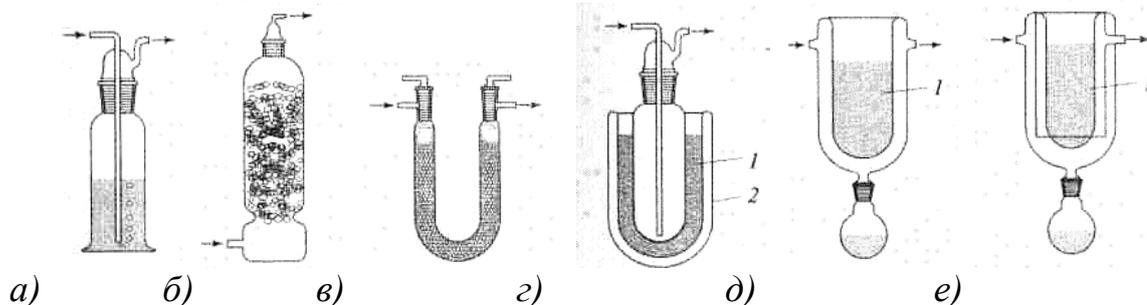


Рис. 15. Высушивание газов: а - склянка Дрекселя; б – колонка с твердым осушителем; в - U-образная трубка; г, д, е – охлаждаемые ловушки (1 – охлаждающая жидкость, 2 – сосуд Дьюара)

Сильное охлаждение является эффективным способом высушивания воздуха и газов. При пропускании тока газа через ловушку (рис. 15 г-е), охлаждаемую смесью ацетона с сухим льдом или жидким азотом, происходит вымораживание воды, которая осаждается на поверхности ловушки.

**Высушивание жидкостей.** Жидкость сушат с помощью непосредственного контакта с тем или иным осушителем. Например, твердый осушитель помещают в колбу, в которой находится высушиваемая органическая жидкость, или же высушиваемую жидкость пропускают через слой осушителя, помещенный в колонку. Следует учитывать, что применение слишком большого количества осушителя может привести к потере вещества в результате его сорбции. Жидкости можно сушить также путем дробной или азеотропной отгонки воды.

Из некоторых жидкостей, затвердевающих при плюсовых температурах (уксусная кислота, диоксан, диметалсульфоксид), воду можно удалить методом вымораживания. Например, уксусную кислоту, содержащую воду, охлаждают до температуры 0-5°C. Уксусная кислота, температура плавления которой 16,6°C, затвердевает, а незастывшую воду отделяют декантацией. В результате получают так называемую ледяную уксусную кислоту. Недостаток метода вымораживания состоит в том, что не удастся достичь полного обезвоживания.

**Высушивание твердых веществ.** Высушиваемое вещество помещают тонким слоем на лист чистой фильтровальной бумаги и оставляют при комнатной температуре. Высушивание ускоряется, если его проводят при нагревании, например в сушильном шкафу. Эффективность высушивания повышается при уменьшении давления, например при остаточном давлении 17 мм рт. ст. вода кипит уже при 20°C. Поэтому в вакуумном сушильном шкафу сушка происходит гораздо интенсивнее. Особенно она целесообразна при высушивании термолабильных соединений.

Относительно небольшие количества твердых веществ сушат в обычных (рис. 16 а) или вакуумных эксикаторах (рис. 16 б), которые представляют собой толстостенные сосуды с притертой шлифованной крышкой. Шлифованные поверхности крышки и самого эксикатора должны быть смазаны. Осушитель находится в нижней части эксикатора, а высушиваемые вещества в бюксах или чашках Петри размещают на фарфоровой перегородке. Вакуумный эксикатор отличается от обычного тем, что в его крышке есть кран для подключения к вакууму. Эксикаторы применяют только для работы при комнатной температуре, их нельзя нагревать.

*Эксикатор при вакуумировании обертывают полотенцем или помещают под специальный колпак из частой металлической сетки.*

В процессе высушивания веществ в вакуумном эксикаторе его не следует держать постоянно присоединенным к водоструйному насосу.

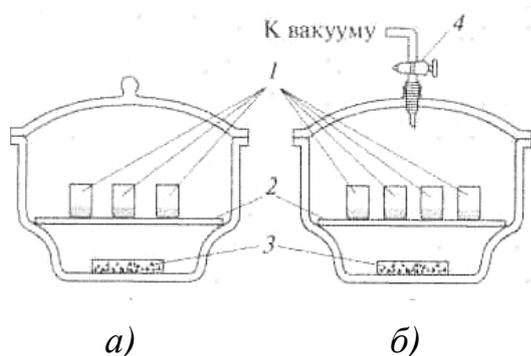


Рис. 16. Обычный (а) и вакуумный (б) эксикаторы:

- 1 – бюксы с высушиваемым веществом;
- 2 – фарфоровые перегородки;
- 3 – осушитель;
- 4 – кран

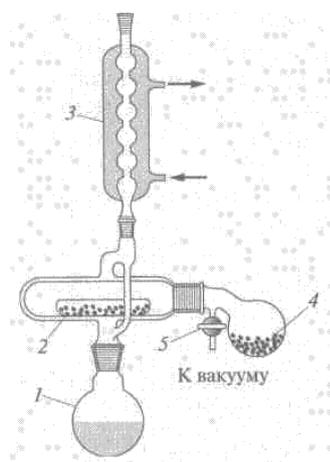


Рис. 17. Сушильный пистолет Фишера:

- 1 – колба с жидкостью; 2 – лодочка с высушиваемым веществом;
- 3 – обратный холодильник; 4 – осушитель; 5 – кран

Применяя для обогрева различные по температуре кипения жидкости, можно провести процесс высушивания при оптимальной температуре.

### 3.5. Концентрирование растворов

В лабораторной практике термины «упаривание» и «концентрирование» часто употребляют как синонимы. Правильнее же понимать под *упариванием* полное удаление растворителя из раствора, а под *концентрированием* - уменьшение объема раствора в несколько раз без полного удаления растворителя.

Один из самых простых способов упаривания заключается в том, что раствор вещества наливают в фарфоровую чашку и нагревают на песчаной бане. При упаривании не следует нагревать раствор до кипения, иначе будет происходить разбрызгивание. Такой способ применим только для термически устойчивых веществ.

*Упаривание в открытых сосудах применимо только для водных растворов.*

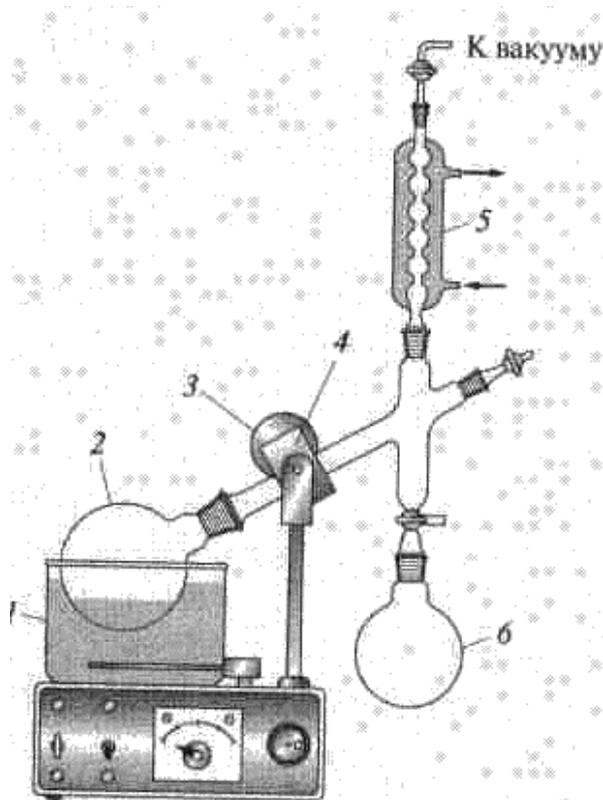


Рис. 18. Роторный испаритель  
1 – водяная баня с терморегулятором;  
2 – вращающаяся колба с раствором;  
3 – электромотор; 4 – привод;  
5 – холодильник; 6 – приемник

Растворитель можно удалить с помощью простой или вакуумной перегонки. Наиболее эффективным прибором для спаривания и концентрирования является *роторный испаритель* (рис. 18). В нем

осуществляется упаривание жидкости в вакууме.

Производительность лабораторного роторного испарителя достаточно велика (за 1 ч можно упарить до 1 л воды при температуре 35-40°C).

Роторный испаритель через предохранительную склянку соединяют с водоструйным насосом. Необходимо строго соблюдать последовательность операций при включении и выключении прибора. Сперва пускают воду в холодильник и включают водоструйный насос. Затем присоединяют к прибору испарительную колбу. Кран, соединяющий прибор с атмосферой, закрывают и включают мотор, вращающий испарительную колбу. Скорость вращения меняют с помощью регулятора. Колбу погружают в терморегулируемую водяную баню. При вращении колбы на ее стенках образуется тонкая пленка жидкости, что обеспечивает эффективное испарение. Пары жидкости конденсируются в

холодильнике и поступают в колбу-приемник. Выключают роторный испаритель в обратном порядке.

Для концентрирования и высушивания водных растворов термолабильных соединений используют метод *лиофилизации* (лиофильной сушки). Давление водяного пара над льдом велико (4,6 мм рт. ст.), и этим пользуются для испарения, а точнее возгонки, воды из замороженных водных растворов. Лиофильной сушке подвергают замороженный водный раствор. Колбу с ним быстро присоединяют через поглотительную ловушку к вакуумному насосу. Для лиофилизации необходим глубокий вакуум, создаваемый масляными насосами ( $10^{-2}$ - $10^{-3}$  мм рт. ст.).

## 4. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 4.1. Изучение состава органических соединений, их очистка, разделение и определение физических констант

#### 4.1.1. Определение физических констант органических соединений

К простейшим физическим константам веществ относятся температуры плавления и кипения, плотность вещества и показатель преломления.

*Температура плавления вещества* - это температура, при которой вещество из твердого (кристаллического) состояния переходит в жидкое. Началом плавления считается момент размягчения вещества и переход его в жидкое состояние, а концом - образование прозрачной жидкости.

Если вещество химически чистое, то его температура плавления колеблется в интервале  $0,5-1,0^{\circ}\text{C}$ . Четкая температура плавления вещества является признаком его чистоты.

Определение температуры плавления проводят обычно в приборе, состоящем из круглодонной (или плоскодонной) колбы с длинным горлом и широкой пробирки, вставленной в это горло через корковую пробку. В пробирку помещают термометр, на шарик которого надевают резиновое кольцо для закрепления капилляра (рис. 19 а). В капилляр помещают вещество, температуру которого определяют. Колбу заполняют глицерином и греют.

Температуру плавления определяют визуально.

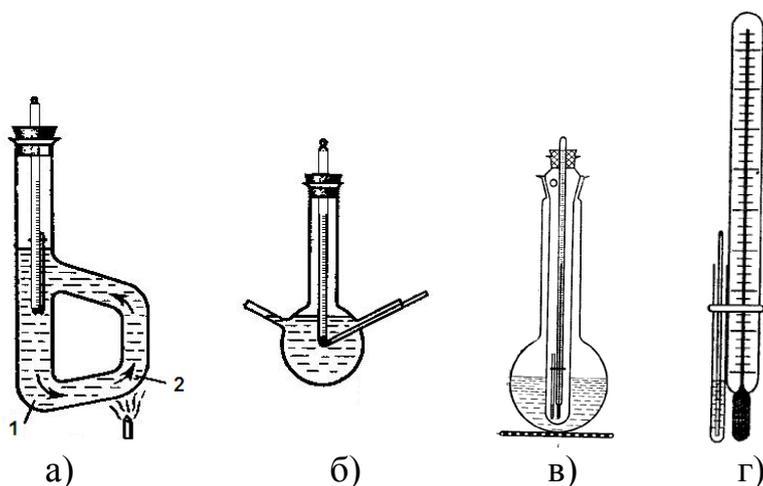


Рис. 19. а) прибор Тиле для определения температуры плавления с естественной циркуляцией жидкости (часть между точками 1 и 2 обматывают тонким асбестовым картоном); б), в) упрощенные приборы для определения температуры плавления; г) Прибор для определения температуры кипения (по Сиволобову)

Жидкость кипит, когда давление ее паров равно атмосферному давлению, т.е. температура кипения жидкости зависит от давления. Обычно температуру

кипения определяют по методу Сиволобова. В стеклянную трубочку помещают несколько капель исследуемой жидкости. Туда же погружают тонкий капилляр, запаянный с верхнего конца (рис. 19 б). Трубку с жидкостью и капилляром прикрепляют к термометру. Когда при медленном нагревании из тонкого капилляра начинают выделяться пузырьки воздуха, температура кипения жидкости считается достигнутой.

В настоящее время для определения температуры плавления веществ используют специальные аппараты: блок для определения температуры плавления (рис. 20, 21) и столик Кофлера, прибор Жукова (рис. 22 а,б). Прибор Жукова - дьюаровский сосуд из прозрачного стекла; принцип его действия основан на разогреве массы до температуры плавления и последующем замере ее термометром; применяется в нефтеперерабатывающей и химической промышленности.

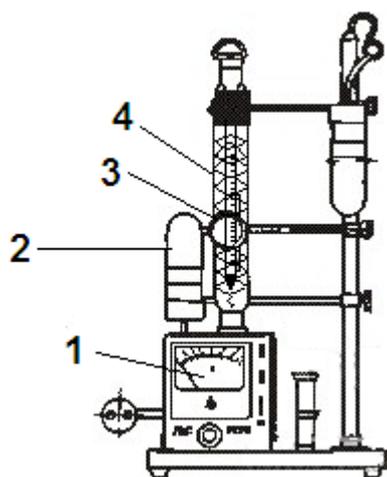


Рис. 20. Блок для определения температуры плавления:

- 1 – вольтметр;
- 2 – лампа для освещения;
- 3 - увеличительное стекло;
- 4 – трубка с термометром и нагревательной спиралью

Рис. 21. Прибор для определения температуры плавления с воздушным термостатированием и электрообогревом:

- 1 – подставка из изолирующего материала;
- 2 – кожух;
- 3 – рубашка с электрообогревом;
- 4 – капилляр с веществом;
- 5 – термометр

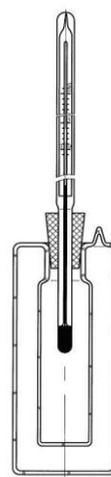
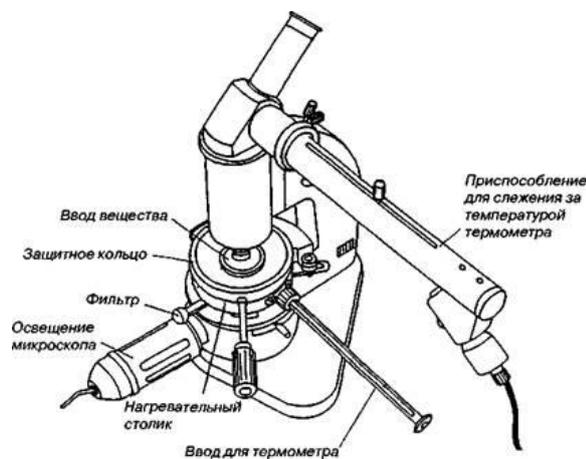
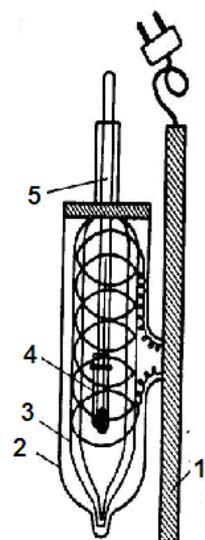


Рис.22. а) Столик Кофлера; б) прибор Жукова

*Плотность вещества* - это одна из его основных физических характеристик, численно равная массе единицы объема тела:

$$\rho = m/V$$

где  $\rho$  – плотность вещества,  $m$  – масса,  $V$  – объем.

Плотность вещества обычно уменьшается с ростом температуры (из-за теплового расширения тел) и увеличивается с повышением давления. Единицей плотности в международной системе единиц (СИ) служит  $\text{кг}/\text{м}^3$ . На практике часто применяют  $\text{г}/\text{см}^3$ ,  $\text{г}/\text{л}$ . В ряде случаев предпочитают пользоваться *относительной плотностью*  $d$ , представляющей собой отношение плотности данного вещества к плотности другого при определенных условиях. Относительная плотность выражается отвлеченным числом. Обычно ее определяют по отношению к плотности дистиллированной воды при  $4^\circ\text{C}$ .

Относительную плотность жидкостей можно определять при помощи ареометров, пикнометров и специальных весов.

*Ареометры* применяют для быстрого определения относительной плотности жидкости (рис. 23, 24).

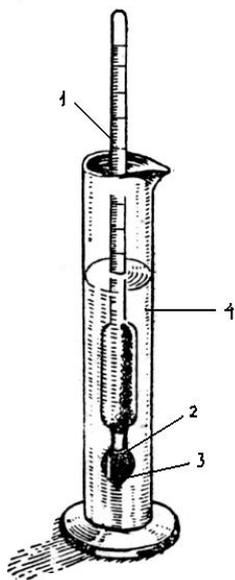


Рис. 23. Определение плотности вещества при помощи ареометра:

- 1 – шкала плотности;
- 2 – связующая масса;
- 3 – балласт (дробь);
- 4 – цилиндр с исследуемой жидкостью

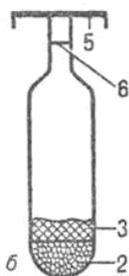
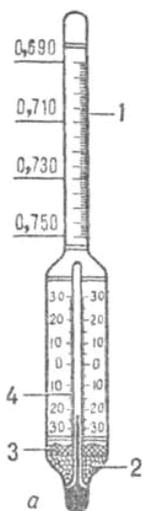


Рис. 24. Ареометры:  
 а) Постоянной массы (денсиметр)  
 б) постоянного объема;  
 1 – шкала плотности;  
 2 – балласт (дробь);  
 3 – связующая масса;  
 4 – встроенный термометр;  
 5 – тарелка для гирь;  
 6 – метка

Шкалы ареометров градуируются в единицах плотности или при определении концентрации растворов в процентах (по объему или по массе). В нижней части ареометра имеется шарик, заполненный дробью (реже – ртутью).

Для определения относительной плотности жидкость наливают в широкий стеклянный цилиндр и осторожно погружают в нее ареометр. Прибор не должен касаться стенок сосуда. Чем больше относительная плотность жидкости, тем меньше в нее погружен ареометр. Значение относительной плотности показывает деление на шкале, против которого установился уровень жидкости.

Для более точного определения относительной плотности пользуются *пикнометрами* вместимостью 1-2 мл (рис. 25, 26).

Для этого пикнометр предварительно моют ацетоном, спиртом или эфиром, высушивают в сушильном шкафу, а затем взвешивают на аналитических весах при комнатной температуре пустым, потом с водой, а затем с исследуемой жидкостью. Находят массу равных объемов исследуемой жидкости и воды. Относительную плотность жидкости определяют по формуле:

$$d = (m - m_{\text{п}}) / B$$

где  $m$  – масса пикнометра с исследуемой жидкостью;  $m_{\text{п}}$  – масса пустого пикнометра;  $B$  – водное число пикнометра (численно равно отношению массы воды в объеме пикнометра при 20°C к массе воды в объеме пикнометра при 4°C).

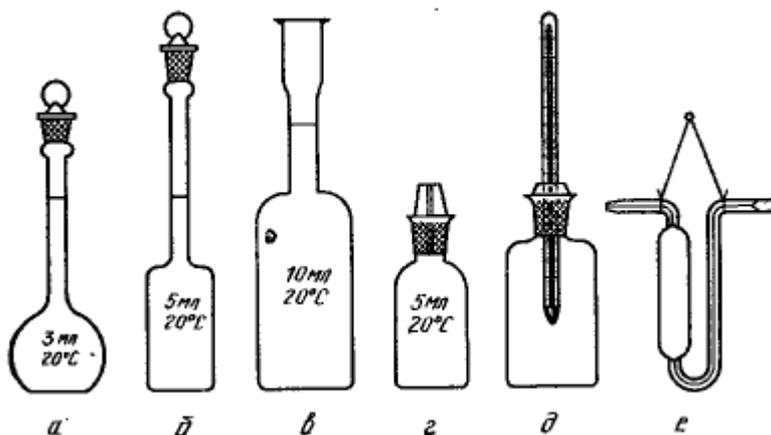


Рис. 25. Пикнометры для определения относительной плотности жидкостей: а, б – Рейшауэра; в – Ренье; г – с капиллярной пробкой; д – Менделеева; е – Оствальда

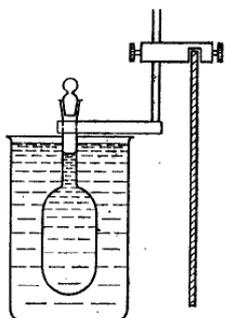


Рис. 26. Определение плотности жидкости с помощью пикнометра

*Показатель преломления*  $n$  – представляет собой отношение синуса угла падения света на поверхность раздела двух сред к синусу угла отражения света:  $n = \sin \alpha / \sin \beta$ . Эта величина используется для идентификации жидких веществ и характеристики их чистоты.

Показатель преломления зависит от температуры и резко меняется с изменением длины волны света, поэтому измерения проводят при постоянной температуре и монохроматическом свете. Обычно опыт ведется при 20°C и при длине волны, соответствующей длине волны желтой линии натрия D ( $\lambda = 589,3 \text{ нм}$ ). Так, символ  $n_D^{20}$  означает, что показатель преломления был определен для линии D при 20°C. Для большинства жидких органических веществ показатель преломления находится в пределах от 1,3 до 1,8.

*Рефрактометр Аббе* - визуальный оптический прибор для измерения показателя преломления жидких и твердых сред. Его действие основано на измерении угла полного внутреннего отражения в случае непрозрачной исследуемой среды или предельного угла преломления на плоской границе раздела прозрачных сред (исследуемой и известной) при распространении света из среды с меньшим показателем преломления в среду с большим показателем.

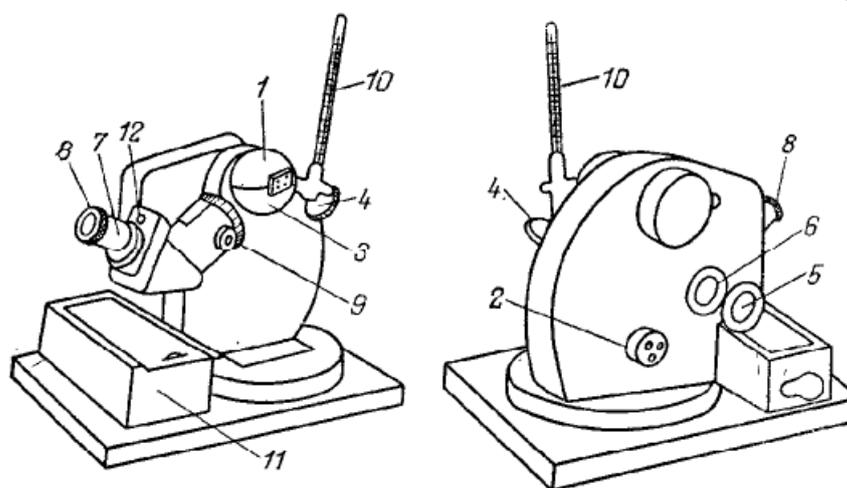


Рис. 27. Рефрактометр ИРФ-22:

1 - верхнее полушарие измерительной головки; 2, 9 - маховики; 3 - нижнее полушарие измерительной головки; 4 - осветительное зеркало; 5 - зеркало для освещения шкалы; 6 - окошко; 7 - зрительная труба; 8 - окуляр; 10 - термометр; 11 - ящик; 12 - гнездо для ключа

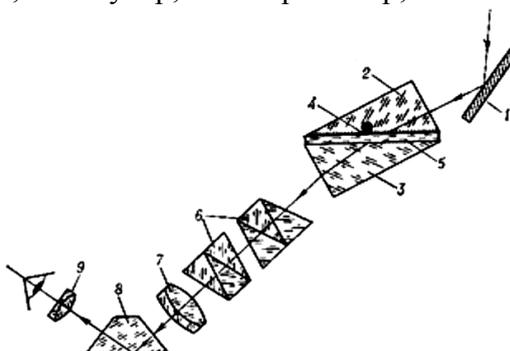


Рис. 28. Оптическая схема рефрактометра ИРФ-22:

1 - осветительное зеркало; 2 - вспомогательная откидная призма; 3 - основная измерительная призма; 4 - грань откидной призмы; 5 - исследуемая жидкость; 6 - призмы Амичи компенсатора; 7 - объектив зрительной трубы; 8 - поворотная призма; 9 - окуляр зрительной трубы

Работа на рефрактометре проводится в следующем порядке: открывают верхнее полушарие измерительной головки (рис. 27.) и протирают смоченной эфиром ватой гипотенузные плоскости осветительной (А, рис. 29) и измерительной (Б, рис. 29.) призм и дают эфиру испариться (сильно смачивать эфиром полушария 1 и 3 не следует). Поворотом маховика 2 надо привести измерительную головку в такое положение, чтобы плоскость нижнего полушария 3 и гипотенузная плоскость измерительной призмы (Б) приняли горизонтальное положение. Затем на плоскость измерительной призмы наносят посредством стеклянной палочки или капилляра несколько капель исследуемого вещества (*палочка не должна касаться призмы*) и осторожно закрывают верхнее полушарие 1 измерительной головки. Осветительное зеркало 4 устанавливают так, чтобы свет от источника поступал к осветительной призме и освещал поле зрения.

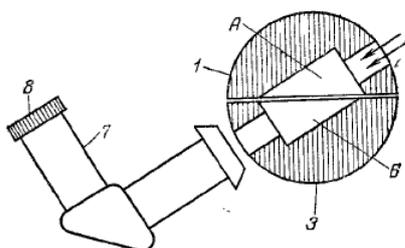


Рис. 29. Измерительная головка рефрактометра ИРФ-22 (в разрезе):  
 А – осветительная призма;  
 Б – измерительная призма;  
 1 и 3 – полушария измерительной головки;  
 7 – зрительная труба;  
 8 – окуляр

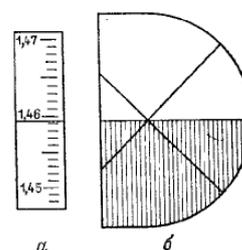


Рис.30. Снятие отсчета на рефрактометре ИРФ-22:  
 а- шкала; б- вид перекрестия с границей света и тени

Зеркало 5 для освещения шкалы ставят в такое положение, чтобы свет поступал в окошко 6, освещающее шкалу прибора. Глядя в зрительную трубу 7, фокусируют окуляр 8 так, чтобы шкала прибора была отчетливо видна (рис. 30 а). Вращая маховик 2 и наблюдая в окуляр зрительной трубы 8, находят границу раздела света и тени (рис. 30 б). Если она размыта и окрашена в желто-красный или сине-зеленый цвет, надо при помощи маховика 9, вращая его в любом направлении, добиться, по возможности, более полного обесцвечивания этой границы (при этом она становится более четкой, хотя в некоторых случаях может понадобиться дополнительная наводка на резкость).

Показатель преломления зависит от температуры, поэтому при измерении она должна быть постоянной (20°C). Показатель преломления уменьшается на 3-8 единиц в четвертом знаке после запятой при повышении температуры на 1°C. Для наблюдения за постоянством температуры около измерительной головки вмонтирован термометр 9.

Когда в измерительной головке установится постоянная температура, при помощи маховика 2 необходимо точно совместить границу раздела света и тени с перекрестием сетки (рис. 30 б) и снять отчет по шкале показателя преломления.

Показатель преломления измеряется с точностью до четвертого знака после запятой. Первые три цифры (1,45...) - это ближайшие, находящиеся ниже горизонтального штриха сетки цифры шкалы. Третий знак после запятой соответствует числу целых мелких делений, расположенных между ближайшим нижним оцифрованным делением и горизонтальным штрихом сетки. Четвертый знак после запятой получается визуально интерполяцией в пределах того деления, в котором находится горизонтальный штрих сетки. Так, например, в случае, изображенном на рис. 30 а, показатель преломления равен 1,4593.

*Вопросы для контроля:*

1. *Какие физические константы характерны для жидких органических веществ?*
2. *Какие физические константы характерны для твердых органических веществ?*
3. *Что такое температура плавления, температура кипения?*
4. *Назовите методы определения плотности веществ.*

## **Практическая часть**

### **4.1.1.1. Определение температуры плавления.**

Реактивы: реактив по указанию преподавателя.

Оборудование: прибор для определения температуры плавления вещества, капилляры.

По указанию преподавателя определяют температуру плавления вещества. Для этого в капилляр помещают вещество, температуру которого нужно определить. Затем аккуратно закрепляют капилляр с веществом на шарик термометра. Помещают в прибор (рис. 20) для определения температуры плавления. При переходе вещества в жидкое состояние отмечают температуру плавления вещества.

### **4.1.1.2. Определение температуры кипения.**

Реактивы: реактив по указанию преподавателя.

Оборудование: прибор для определения температуры кипения вещества, капилляры.

По указанию преподавателя определяют температуру кипения вещества. Для этого в стеклянную трубочку помещают несколько капель исследуемой жидкости. Туда же погружают тонкий капилляр, запаянный с верхнего конца (рис. 19 г). Трубку с жидкостью и капилляром прикрепляют к термометру. Термометр закрепляют в лапке штатива на расстоянии 2 см от поверхности плитки и нагревают. Отмечают температуру, при которой начнут выделяться пузырьки воздуха.

### **4.1.1.3. Определение показателя преломления.**

Реактивы: реактив по указанию преподавателя.

Оборудование: рефрактометр.

На имеющемся в лаборатории рефрактометре определяют показатели преломления некоторых жидкостей по указанию преподавателя (например, этилового спирта, толуола, хлороформа, тетрахлорида углерода, анилина и т.д.) и сравнивают их с литературными данными.

*Сравнивают полученные физические константы со справочными данными и делают вывод о точности данных методов определения температур плавления, кипения и показателя преломления.*

### **Вопросы коллоквиума:**

1. Достаточно ли определения температуры кипения или плавления для установления чистоты вещества?
2. Что такое показатель преломления? Для чего и как используется эта величина?
3. Почему приборы, предназначенные для определения показателя преломления, называются рефрактометрами?
4. От чего зависит значение показателя преломления?

## **4.1.2. Разделение и очистка твердых органических соединений**

**Фильтрование** - процесс отделения твердых компонентов смеси, находящихся в осадке, от маточных растворов (жидких компонентов) посредством пористой перегородки - фильтра. В качестве фильтра обычно используют фильтровальную бумагу, которая может быть различной пористости. Фильтрами могут служить также различные ткани, пористое стекло, асбест, обычная и стеклянная вата и др. При этом необходимо помнить, что фильтрующие материалы не должны взаимодействовать ни с растворителем, ни с отделяемым осадком.

Фильтрование можно проводить различными способами. Это определяется как характером растворителя, так и свойствами отделяемого вещества при фильтровании. Обычно пользуются двумя способами фильтрования: при нормальном и пониженном давлении.

**Фильтрование при нормальном давлении** - наиболее простой и часто применяемый в лабораторной практике способ, не требующий сложных приспособлений. Для этого необходимы стеклянная воронка и фильтр. Бумажные фильтры могут быть двух видов: *простые* и *складчатые*. Последние применяются чаще, так как имеют большую фильтрующую поверхность, и это намного ускоряет процесс фильтрования.

*Простой фильтр* можно изготовить так: квадратный кусок фильтровальной бумаги складывают вчетверо и обрезают по окружности таким образом, чтобы готовый фильтр имел вид конуса. При этом размер конуса должен соответствовать размеру фильтровальной воронки.

Складчатый фильтр имеет более сложную форму. Для его изготовления вначале поступают так же, как и для получения простого фильтра. Затем четвертушки бумаги разгибают и на фильтре, сложенном вдвое, делают сгибы «гармошкой», как показано на рис. 31.

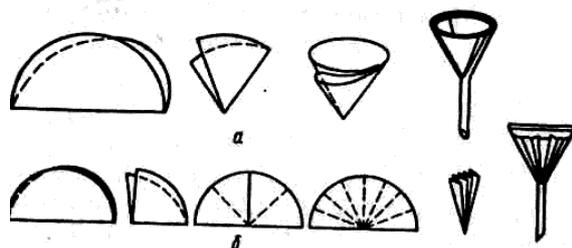


Рис. 31. Последовательность действий при изготовлении простого фильтра (а) и складчатого (б)

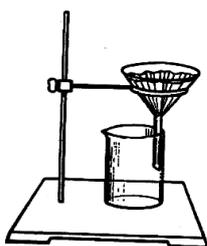


Рис. 32.

Установка для  
фильтрования через  
стеклянную воронку

Фильтр (простой или складчатый) вставляют в воронку, укрепленную в кольце, которое присоединено к штативу зажимом. Под воронку ставят стакан, и прибор для фильтрования холодных растворов готов (рис. 32).

Для фильтрования горячих растворов применяют специальную воронку, обогреваемую электрической спиралью или горячей водой (рис. 33).

При фильтровании веществ, имеющих низкую температуру плавления, используют воронки с охлаждением. Фильтрование при пониженном давлении (отсасывание) применяют для ускорения процесса фильтрования.

Основным прибором служат фарфоровая воронка Бюхнера и толстостенная колба Бунзена, соединенная через предохранительную склянку с водоструйным насосом (или лабораторным насосом Комовского) (рис. 34). Для предотвращения последствий возможного разрыва колбы Бунзена в ходе фильтрования ее необходимо обернуть полотенцем. Чтобы фильтруемая жидкость не попала между воронкой и фильтром, на дырчатое дно воронки Бюхнера кладут бумажный фильтр, смоченный дистиллированной водой.

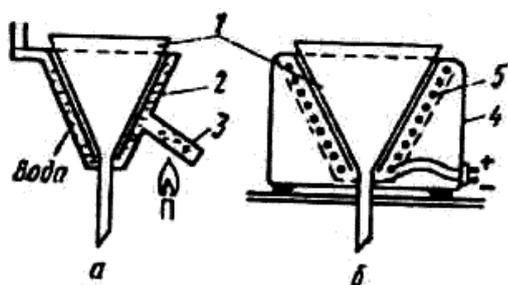


Рис. 33. Приспособления для обогрева фильтровальной воронки горячей водой (а) и электрической спиралью (б): 1 — воронка для фильтрования; 2 — специальная воронка с двойными стенками («фубашкой»), между которыми находится вода; 3 — «отросток» для обогрева воды; 4 — специальная электрическая воронка для горячего фильтрования (электрическая печь); 5 — электрическая спираль

Диаметр фильтра должен быть немного меньше внутреннего диаметра воронки, но таким, чтобы фильтр полностью закрывал все отверстия. Водоструйный насос при нормальном напоре воды может создавать вакуум в 1-2 кПа (8-15 мм рт. ст.). Чтобы в колбу Бунзена случайно не попала вода от

водоструйного насоса, между ним и колбой устанавливают предохранительную склянку (некоторые конструкции водоструйных насосов позволяют обходиться без предохранительных склянок). Фильтруемую жидкость необходимо доливать равномерно, чтобы осадок все время находился под слоем жидкости. Нужно стараться, чтобы осадок не попал между фильтром и дном воронки Бюхнера, иначе некоторая часть осадка может попасть в колбу Бунзена.

После окончания фильтрации осадок на фильтре отжимают стеклянной пробкой. Если растворитель или осадок легко окисляются воздухом, или гигроскопичны, или взаимодействуют с  $\text{CO}_2$  воздуха, то процесс фильтрования следует проводить в атмосфере инертного газа.

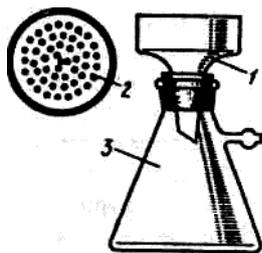


Рис. 34. Воронка Бюхнера (1); дырчатое дно воронки (вид сверху) (2); колба Бунзена (3)

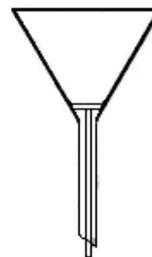


Рис. 35. Воронка с пуговкой для отсасывания малых количеств веществ

Для отфильтровывания очень малых количеств кристаллов (порядка 0,1 г и менее) пользуются обычной маленькой стеклянной воронкой, в которую вставляют маленькую стеклянную палочку с расплюснутым концом - «пуговку». Для приготовления такой пуговки конец тонкой стеклянной палочки нагревают до размягчения и затем прижимают ко дну ступки. Стеклянная палочка должна быть настолько тонкой и длинной, чтобы она свободно входила в трубку воронки, и конец ее выдавался немного снизу. На пуговку кладут кружок фильтровальной бумаги немного большего размера так, чтобы он плотно прилегал к стенкам воронки, для чего его можно смочить водой (рис. 35).

**Кристаллизация (перекристаллизация)** - важный способ очистки органических веществ. Определение температуры плавления позволяет при этом легко оценить чистоту полученного вещества.

Наряду с кристаллизацией из расплава (зонная плавка) и кристаллизацией из парообразного состояния (возгонка) большое значение имеет перекристаллизация из растворов. Загрязненное кристаллическое вещество при нагревании растворяют в подходящем растворителе, фильтруют раствор горячим и дают выкристаллизоваться при охлаждении.

Успех кристаллизации определяется выбором растворителя. Растворитель не должен химически реагировать с кристаллизуемым веществом. При нагревании растворитель должен растворять кристаллизуемое вещество значительно лучше, чем на холоде. Растворитель не должен растворять примеси (тогда их можно

отфильтровать) или, наоборот, должен растворять их очень хорошо (тогда при охлаждении раствора они не выпадут вместе с основным продуктом, а останутся в маточном растворе). Температура кипения растворителя должна лежать на 10-15°C ниже предполагаемой температуры плавления перекристаллизуемого вещества: это позволяет избежать выделения вещества в виде масла.

Таблица 5

**Температуры кипения и плавления некоторых органических веществ**

Название	Формула	Т <sub>кип.</sub> , °С	Т <sub>пл.</sub> , °С
Ацетон	CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub>	56,1	-95
Бензол	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	80,2	5,5
Вода	H <sub>2</sub> O	100	0
Диметилформаид	HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	153	-61
Диэтиловый эфир	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	34,6	-116
Нитробензол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	210,9	5,7
Толуол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	110,8	-95*
Хлороформ	CHCl <sub>3</sub>	61,3	-63,5
Этанол	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	78,3	-114,5
Этилацетат	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	77,2	-84

\* Температура застывания

Загрязненное вещество обычно имеет большую растворимость, чем чистое, поэтому не надо удивляться существенным различиям растворимости неочищенного и чистого вещества.

Некоторые органические вещества образуют пересыщенные растворы. Поэтому иногда для того, чтобы началась кристаллизация, приходится вносить в раствор для затравки кристаллик выделяемого вещества. Вызвать кристаллизацию можно также, протирая стеклянной палочкой по стенке сосуда.

При растворении органических соединений, содержащих смолистые примеси, последние могут придать окраску растворам. Окрашенные примеси, как правило, затрудняют кристаллизацию основного продукта. Эти примеси по физико-химическим свойствам в большинстве случаев отличаются от основного продукта и могут быть избирательно извлечены из раствора при помощи адсорбентов.

Полярные растворители обесцвечивают активированным углем, который добавляют к горячему раствору в тщательно измельченном виде в количестве 2-5% от массы кристаллизуемого вещества. Температура горячего раствора при добавлении активированного угля должна быть значительно ниже температуры кипения жидкости, чтобы добавление угля не вызывало бурное кипение жидкости, которое может сопровождаться выбросом. Затем раствор некоторое время тщательно перемешивают, кипятят и в горячем виде фильтруют. Если раствор полностью не обесцветился, то обработку активированным углем повторяют.

Следует иметь в виду, что при обесцвечивании активированным углем, особенно при нагревании, некоторые соединения легко окисляются за счет кислорода, адсорбированного углем.

На чистоту продукта влияет величина кристаллов. При быстром охлаждении обычно образуются мелкие кристаллы, которые имеют большую общую поверхность и поэтому способны адсорбировать из раствора большее количество примеси, чем крупные кристаллы, получаемые при медленной перекристаллизации. Но крупные кристаллы могут содержать включения маточного раствора.

Кристаллы оптимальной средней величины получают, растворяя нагреванием первоначально выпавшие кристаллы и охлаждая прозрачный раствор с регулируемой скоростью, например в водяной бане с горячей, медленно охлаждающейся водой.

Еще существует метод фракционированной кристаллизации, в ходе которой последовательно отделяют кристаллы, постепенно выпадающие при понижении температуры. Последующая повторная кристаллизация полученных фракций позволяет в конечном итоге разделить два или несколько находящихся в смеси кристаллических органических веществ.

**Сублимация.** Давление пара жидкости увеличивается с повышением температуры. Также ведут себя и твердые вещества. Многие из них испаряются при нагревании без предварительного перехода в жидкое состояние. Подобное явление называют *возгонкой (сублимацией)*. Точно так же пары вещества могут конденсироваться, минуя жидкое состояние, образуя непосредственно кристаллы.

Зависимость давления пара  $p$  твердого вещества от температуры (давление возгонки) изображается графически в виде *кривой давления возгонки (a)*. Эта кривая расположена ниже так называемой тройной точки  $T$ , в которой жидкость и твердое вещество имеют одинаковое давление пара.

Вещества, имеющие относительно высокое давление пара, при нагревании могут приобрести давление пара, равное атмосферному, при температуре, лежащей ниже температуры плавления. Температура плавления при нагревании этих веществ не достигается, они непосредственно переходят в парообразное состояние, т.е. возгоняются.

Температура, при которой давление пара над твердым веществом равно внешнему давлению, называется *температурой возгонки*.

Таким образом, возгонка состоит из двух стадий, одна из которых - испарение твердого вещества, а вторая – конденсация образовавшихся паров в твердое вещество.

Для очистки органических соединений возгонка удобна в том случае, когда возгоняется лишь основной продукт, а примеси не испаряются. Возгонка применяется для очистки хинонов, многоядерных углеводов и некоторых других соединений. Ее ведут при температуре, которая ниже точки возгонки данного вещества. Это обеспечивает получение чистого продукта.

Возгонку можно проводить при нормальном давлении или в вакууме. Повторной возгонкой можно добиться обычно более высокой степени чистоты вещества, чем перекристаллизацией. Кроме того, методом возгонки можно очищать и очень малые количества вещества.

Проведение возгонки в вакууме позволяет снижать давление, что может привести к снижению температуры возгонки по сравнению с температурой плавления. Это позволяет проводить возгонку веществ, которые плавятся при нормальном давлении.

*Вопросы для контроля:*

1. *Что называют возгонкой? Что выражает понятие «температура возгонки»?*

2. *Назовите требования, предъявляемые к растворителю для перекристаллизации.*

3. *В чем различия кристаллизации и возгонки. Назовите преимущества и недостатки методов.*

4. *Что такое температура плавления?*

5. *Почему возгонку следует проводить при температуре, лежащей несколько ниже температуры возгонки?*

## **Практическая часть**

### **4.1.2.1. Перекристаллизация**

Реактивы: растворители, вода, очищаемое вещество.

Оборудование: стакан, колба, воронка, фильтр.

Перед тем как начать подбор растворителя, определяют температуру плавления вещества, подлежащего перекристаллизации. Это определение проводят для оценки изменения температуры плавления после перекристаллизации. Затем в пробирку помещают 10-15 мг вещества и приливают 3-4 капли растворителя. Если вещество сразу растворяется, то такой растворитель не может быть использован для кристаллизации. Если вещество плохо растворяется, в пробирку добавляют еще 0,2-0,8 мл растворителя и нагревают содержимое пробирки до кипения. Горячий фильтрат фильтруют и охлаждают. Для более полного выпадения осадка охлаждение можно вести в бане с ледяной водой или в холодильнике. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат, взвешивают и определяют температуру плавления. Если температура плавления повысилась, а потери перекристаллизации не превышают 20%, то такой растворитель можно признать пригодным для проведения кристаллизации основной массы вещества.

При перекристаллизации имеет значение выражение "подобное растворяется в подобном". Однако это не означает, что можно хорошо перекристаллизовать "подобное из подобного". Часто можно изменять растворяющие способности растворителя, добавляя к нему другой, "неподобный" растворитель.

Если подходящий растворитель подобрать не удастся, то пользуются смесью растворителей, из которых один хорошо, а другой плохо растворяет очищаемое вещество. При этом чаще применяют разбавленный спирт, смесь бензола и предельных углеводородов, эфира и хлороформа и др.

После того как подобран растворитель, очищаемое вещество растворяют при нагревании и горячим отфильтровывают. Фильтрату дают охладиться для кристаллизации. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и сушат.

**Задание.** Перекристаллизовать 1 г загрязненного вещества, которое выдается преподавателем. Осадок отфильтровывают, высушивают, определяют температуру плавления и выход чистого вещества. Очищенное вещество сдают преподавателю.

#### 4.1.2.2. Возгонка

**Реактивы:** очищаемое вещество (нафталин, фталевый ангидрид, кофеин, салициловая кислота).

**Оборудование:** песчаная баня, фарфоровая чашка, термометр, воронка, фильтр.

В простейшем случае в лабораторных условиях используют два часовых стекла одинакового размера, либо фарфоровую чашку с воронкой. Диаметр воронки должен быть несколько меньше диаметра чашки. Носик воронки закрывают ватой. Возгоняемое вещество помещают на нижнее часовое стекло или в фарфоровую чашку и покрывают кружком фильтровальной бумаги, в которой проделаны отверстия: этот кружок служит для того, что возгоняемое вещество не попало снова в неочищенную массу. Стекло или чашку медленно нагревают на песчаной бане.

Не следует повышать скорость возгонки за счет усиления нагревания, так как при этом кристаллы растрескиваются, осколки их долетают до возгоняемого вещества и загрязняют его. При перегреве возгоняемое вещество может также расплавиться, и в этом случае испарение будет происходить уже из жидкой фазы, т.е. фактически вещество будет перегоняться с превращением конденсата непосредственно в твердое вещество.

Охлажденная поверхность должна всегда находиться вблизи от пространства, в котором происходит возгонка - это увеличивает скорость возгонки. Кроме того, вещество следует растереть в мелкий порошок, так как возгонка происходит с поверхности.

**Задание.** Провести возгонку при атмосферном давлении указанного преподавателем вещества. Для этого около 1 г вещества помещают в фарфоровую чашку, покрывают бумагой с отверстиями, на которую ставят воронку с носиком, закрытым ватой. Затем медленно нагревают на песчаной бане (рис. 36). После окончания возгонки веществу дают охладиться и определяют температуру плавления.

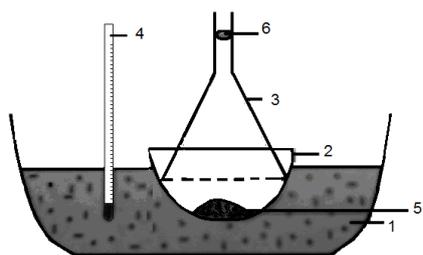


Рис. 36. Прибор для возгонки.

- 1 – песчаная баня;
- 2 – фарфоровая чашка;
- 3 – воронка;
- 4 – термометр;
- 5 – возгоняемое вещество;
- 6 – ватный тампон

Для возгонки кофеина из кофеинсодержащих продуктов (чай, кофе, кокао) в фарфоровую чашку помещается одна лопаточка

сухого продукта и одна лопаточка оксида магния. Чашка накрывается воронкой, помещается на песчаную баню и нагревается (температура фиксируется с помощью термометра). Кофеин возгоняется при 180°C и представляет собой белые кристаллы.

#### **Вопросы коллоквиума:**

1. Каким образом проводят возгонку? Назовите преимущества возгонки в вакууме.
2. Как проводят перекристаллизацию смолистых окрашенных веществ?
3. В чем заключается метод фракционированной кристаллизации?
4. Правила подбора растворителя.
5. В каких единицах выражают растворимость вещества?
6. Какое практическое значение имеет возгонка?

### **4.1.3. Экстракция**

Для очистки веществ от примесей, а также для разделения смесей веществ, применяется *извлечение*, или *экстрагирование*. Способ этот основан на различной растворимости веществ в подходящем растворителе или же в двух несмешивающихся растворителях. Экстракцией называется перевод вещества из одной фазы, в которой оно растворено или суспензировано, в другую жидкую фазу.

**Экстрагирование растворов из жидкой фазы.** Распределение вещества между двумя жидкими фазами характеризуется законом распределения *Нернста*, согласно которому отношение концентраций растворенного вещества в двух жидких фазах является величиной постоянной:

$$C_a/C_b=K$$

Здесь  $C$  обозначает концентрацию в фазах А и В. Постоянная величина  $K$  называется *коэффициентом распределения*, зависит от температуры.

Экстрагирование растворов из жидкой фазы проводят с помощью делительной воронки, в которую помещают две несмешивающихся жидкости, одна из которой содержит извлекаемое или разделяемое вещества. В органической химии чаще всего экстрагируют из водных растворов. Из органических растворителей, обладающих плотностью меньшей, чем вода, для экстрагирования водных растворов применяют эфир, бензол. Однако эфир весьма летуч и огнеопасен, образует взрывоопасные пероксиды и заметно растворим в воде (около 8%). Из растворителей более тяжелых, чем вода, применяют хлористый метилен, хлороформ, четыреххлористый углерод. Для уменьшения растворимости в воде веществ, относительно хорошо в ней растворимых, водные растворы таких соединений насыщают сульфатом аммония или поваренной солью. Такой прием называется *высаливанием*.

Поскольку распределение вещества между двумя фазами определяется коэффициентом распределения, при однократном экстрагировании извлечение вещества будет всегда неполным. Экстрагирование следует повторять 3-4 раза, лучше всего проводить его несколько раз малыми порциями, чем использовать всю экстрагирующую жидкость за один прием.

Хорошо растворимые вещества с трудом извлекаются из растворов. В таких случаях проводят экстрагирование с помощью непрерывно действующих экстракторов.

**Экстрагирование из смеси твердых веществ.** Для извлечения нужного продукта из смеси двух веществ иногда достаточно обработать тщательно измельченную смесь растворителем при комнатной температуре или при нагревании с обратным холодильником. Оставшийся осадок отфильтровывают и из полученного раствора извлекают искомое вещество.

В тех случаях, когда приходится извлекать трудно растворимое соединение, применяют аппарат Сокслета или другие типы автоматически действующих экстракторов.

*Вопросы для контроля:*

1. *На чем основан метод экстракции? Какие виды экстрагирования вы знаете? В чем их сущность (кратко)?*
2. *Техника экстракции водных растворов.*

## **Практическая часть**

Один из методов состоит в проведении экстрагирования в делительной воронке, в которую наливают раствор, подлежащий экстракции, и экстрагирующую жидкость. При этом воронка должна быть заполнена не более чем на 2/3. Обычно объем экстрагирующей жидкости составляет от 1/5 до 1/3 объема экстрагируемого раствора. Верхний тубус делительной воронки закрывают пробкой и осторожно встряхивают воронку, придерживая пробку и кран руками. Затем делительную воронку поворачивают пробкой вниз и для выравнивания давления в воронке осторожно открывают кран. Осторожное встряхивание и выравнивание давления проводят до тех пор, пока воздушное пространство делительной воронки не будет насыщено парами растворителя и, следовательно, давление в воронке не будет больше изменяться. Лишь после этого воронку энергично встряхивают в течение 1-2 минут.

Затем делительную воронку закрепляют в вертикальном положении и оставляют стоять до полного разделения слоев. Нижний слой спускают через кран, а верхний сливают через тубус. Следует помнить, что при спуске нижнего слоя отверстие делительной воронки должно быть открытым.

В том случае, если не ясно, какой из слоев водный, каплю жидкости какого-либо слоя добавляют в пробирку с водой.

Если при встряхивании воронки образуется эмульсия, перемешивать слои следует лишь путем покачивания воронки. Эмульсию можно разрушить

добавлением пентанола-1, насыщением водного раствора поваренной солью или фильтрованием. Однако лучше всего добиться разрушения эмульсии в результате длительного отстаивания.

Чтобы определить, закончилась экстрагирование или нет, несколько капель последней порции экстракта упаривают на часовом стекле досуха. Если проба испаряется без остатка, экстрагирование прекращают. Если экстракты содержат примеси, обладающие кислотно-основными свойствами, то такие экстракты обычно промывают в делительной воронке щелочными или кислыми водными растворами, а затем водой.

**Задание 1)** Провести экстракцию эфирных масел из растительного сырья (цветки, лепестки, стебель, листья и т.д.) с помощью легколетучих растворителей (петролейный эфир, бензол, этанол, метилхлорид и др.). Полученный экстракт отфильтровывают и упаривают на водяной бане. То, что остается после удаления растворителя, называют конкретом, это смесь чистого масла с растительными восками. После охлаждения конкрет обрабатывают этиловым спиртом, чтобы отделить масло от воска. Таким образом, получается эфирный абсолют.

**2)** Провести выделение следующих веществ из природных объектов методом экстракции.

#### **Пектин из цитрусовых**

Корочки апельсина, лимона или мандарина 50 г измельчают в мясорубке или на терке, помещают в марлю и заливают в стакане спиртом для удаления эфирного масла, пигментов и других примесей. стакан накрывают часом стеклом и ставят не менее чем на 1 час в водяную баню, нагретую до 60-70°C. После этого материал отжимают на воронке Бюхнера и опять заливают спиртом. Операцию повторяют до тех пор, пока спиртовой экстракт будет слабо окрашен в желтый цвет.

Отмытую массу помещают в колбу на 500 мл, заливают 200 мл 0,03 н. соляной кислоты и нагревают 1 час на кипящей водяной бане. Горячую вытяжку фильтруют через вату, остаток дважды промывают на фильтре небольшими порциями горячей воды. После охлаждения фильтрат частично нейтрализуют аммиаком до слабокислой реакции (индикатор – лакмус) и упаривают на водяной бане (желательно в вакууме) до объема 60-80 мл. К оставшемуся сиропу добавляют два объема спирта. Выпавший пектин отделяют центрифугированием.

#### **Кофеин из чая**

К тонкоизмельченному чаю или к чайной пыли 50 г приливают взвесь окиси магния (25 г MgO в 150 мл воды), 250 мл воды и кипятят 10-15 минут. Водный раствор декантируют через тампончик ваты. Кипячение повторяют еще два раза с новыми порциями воды по 150 мл. Объединенную водную вытяжку подкисляют 25 мл разбавленной серной кислоты (проверяют по конго кислотность среды) и концентрируют в выпаривательной чашке на водяной бане до одной трети. Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр и 5 раз проводят извлечение хлороформом. На каждую экстракцию затрачивают 30 мл растворителя.

Хлороформную вытяжку промывают сначала несколькими миллилитрами разбавленной щелочи, а затем таким же количеством воды. Растворитель отгоняют на водяной бане. В остатке получают сырой кофеин, который перекристаллизовывают из 8-10 мл горячей воды.

Кофеин перекристаллизуется в тонких белых, шелковистых иглах, т. пл. 234<sup>0</sup>С. Выход 0,8 – 1 г.

#### **Амигдалин из косточек**

Освобожденные от скорлупы ядра косточковых плодов (вишня, персик, горький миндаль) засыпают на 1-2 минуты в кипящую воду. Это дает возможность без затруднения удалить с них оболочку. 100 г ядер измельчают в ступке и кипятят в 100 мл этилового спирта на водяной бане с обратным холодильником в течение 30 мин. Экстракт сливают, повторяют обработку еще раз. Объединенную вытяжку отфильтровывают и упаривают в вакууме до небольшого объема. Добавляют к концентрату равный объем эфира. Почти сразу высаживается кристаллический амигдалин. Осадок промывают эфиром, растворяют в небольшом количестве горячей воды, раствор ставят в эксикатор над серной кислотой на кристаллизацию. Кристаллы отфильтровывают и высушивают.

Амигдалин – бесцветные кристаллы горького вкуса. Выход 2-4 г, т. пл. 2000С.

#### **Вопросы коллоквиума:**

1. Закон распределения. Коэффициент распределения. Используемые растворители для экстракции водных растворов.
2. Прием высаливания. Почему экстракцию лучше проводить в несколько приемов?

### **4.1.4. Разделение жидких смесей и очистка жидкостей**

**Перегонкой** называют процесс, в ходе которого вещество нагревают до кипения и образующийся пар конденсируют. Целью перегонки является разделение летучих жидких веществ.

Разделение смеси жидкостей перегонкой возможно тогда, когда образующийся пар имеет другой состав по сравнению с жидкостью. Смеси, перегоняющиеся без изменения состава и температуры кипения, т.е. без разделения, называются нераздельнокипящими или *азеотропными*.

Способы перегонки разделяются на две группы: простая перегонка и ректификация.

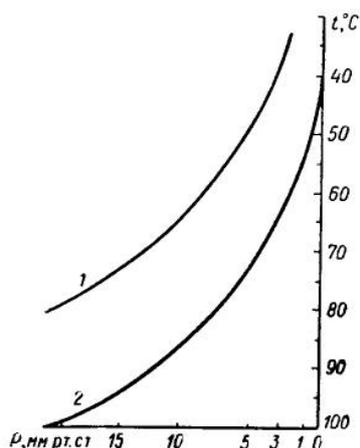
Перегонка применяется: для удаления растворителей, для разделения нескольких продуктов реакции, имеющие различные температуры кипения, для очистки жидких или низкоплавких веществ от примесей (для очистки растворителей).

По условиям проведения различают три вида перегонки: при атмосферном давлении, при уменьшенном давлении (перегонка в вакууме) и с водяным паром.

При *простой перегонке* пары кипящей жидкости непосредственно из перегонной колбы поступают в холодильник. Таким образом, разделение смеси

жидкостей может происходить лишь на стадии испарения. Простая перегонка применяется в том случае, когда температуры кипения веществ, входящие в состав перегоняемой смеси, значительно отличается друг от друга (не менее  $80^{\circ}\text{C}$ ).

*Перегонку в вакууме* проводят в том случае, если вещество разлагается до достижения температуры кипения, или имеет очень высокую температуру кипения. В вакууме давление пара становится равным внешнему давлению при более низкой температуре. Часто достаточно создать вакуум порядка 100-15 мм рт. ст.



Для большинства органических веществ понижение давления до 20 мм рт. ст, снижает температуру кипения на  $100-120^{\circ}\text{C}$ . Так, ацетоуксусный эфир, кипящий при атмосферном давлении при  $180^{\circ}\text{C}$ , перегоняется при 20 мм рт. ст. остаточного давления при температуре около  $80^{\circ}\text{C}$ .

Рис. 37. Зависимость температур кипения бензойного альдегида (1) и нитробензола (2) от давления

Известно и другое ориентировочное правило: уменьшение внешнего давления вдвое понижает температуру кипения примерно на  $15^{\circ}\text{C}$ . Следовательно, вещество, которое кипит при 760 мм рт. ст. при  $180^{\circ}\text{C}$ , будет закипать при 380 мм рт. ст. примерно при  $165^{\circ}\text{C}$ , при 190 мм рт. ст. - при  $150^{\circ}\text{C}$  и т. д. Количественная зависимость между остаточным давлением и температурой кипения для известных веществ приводится в справочниках в виде таблиц или графиков. На рис. 37 показано изменение температур кипения нитробензола (2) и бензойного альдегида (1) в зависимости от давления. Пониженное давление в приборах для перегонки создается вакуум-насосами. Простейшим из них является водоструйный насос, действующий по принципу инжектора. При достаточном избыточном давлении в водопроводной сети (1-3 атм) эффективность водоструйного насоса определяется скоростью тока воды в насосе и температурой воды. Максимальное разрежение, которого можно достигнуть, ограничено величиной давления водяного пара при данной температуре воды. Зимой, когда температура воды в водопроводной сети достигает  $3-4^{\circ}\text{C}$ , можно получить разрежение в 6 мм рт. ст. Летом удается достигнуть остаточного давления 15-20 мм рт. ст.

*Перегонка с водяным паром* является эффективным методом очистки органических соединений, нерастворимых или трудно растворимых в воде. Она особенно пригодна в тех случаях, когда продукт реакции загрязнен большим количеством труднолетучих смолистых примесей. Этот способ позволяет

перегонять вещества при температуре, значительно меньшей, чем их температура кипения.

Сущность перегонки с водяным паром заключается в том, что высококипящие, не смешивающиеся или мало смешивающиеся, т.е. малорастворимые в воде вещества улетучиваются при пропускании в них водяного пара; затем они вместе с паром конденсируются в холодильнике.

Для того чтобы установить, летуче ли вещество с водяным паром, небольшое количество его надо нагреть в пробирке с 2 мл воды. Над этой пробиркой держат дно второй пробирки, в которую положен лед. Если конденсирующиеся на холодном дне второй пробирки капли мутные, то вещество летуче с водяным паром.

Таблица 6

Данные о некоторых веществах, перегоняемых с водяным паром

Вещество	Температура кипения, °С		Содержание вещества в дистиллате, %
	чистого вещества	смеси вещества с водяным паром	
Анилин	184,4	98,5	23
Бромбензол	156,2	95,5	61
Нафталин	218,2	99,3	14
Фенол	182,0	98,6	21
Нитробензол	210,9	99,3	15
о-Крезол	190,1	98,8	19

Последовательность работы такова. Рекомендуются сначала нагреть колбу с жидкостью и водой почти до кипения. Это предварительное нагревание имеет целью предотвратить слишком сильное увеличение объема смеси в колбе за счет конденсации паров воды в ходе перегонки. В дальнейшем перегонную колбу можно не нагревать. Когда из парообразователя пойдет сильная струя пара, закрывают зажимом резиновую трубку, надетую на тройник, и начинают перегонку с паром. Через находящуюся в колбе жидкость должна проходить довольно сильная струя пара.

Признаком окончания перегонки является появление прозрачного дистиллата (чистой воды). Если перегоняемое вещество имеет заметную растворимость в воде (например, анилин), следует собрать небольшое количество прозрачного дистиллата. По окончании перегонки открывают зажим и лишь после этого гасят горелки (тем самым устраняется опасность втягивания жидкости из перегонной колбы в парообразователь). В приемнике после перегонки получают два слоя: воду и органическое вещество. Последнее отделяют от воды в делительной воронке, сушат обычным способом и перегоняют с целью окончательной очистки. Иногда для уменьшения потерь вещества за счет его частичной растворимости в воде применяют *высаливание* и *экстракцию*. Высококипящие вещества, трудно перегоняющиеся с водяным паром, имеющим температуру 100°С, можно

перегонять с перегретым водяным паром, если только нет опасности разложения вещества при более высокой температуре. Для образования перегретого пара применяют пароперегреватели различного устройства. Обычно пар из парообразователя поступает в металлический змеевик, имеющий патрубок для измерения температуры и обогреваемый пламенем сильной горелки. Необходимо поддерживать определенную температуру перегретого пара, чтобы контролировать скорость перегонки и избежать разложения вещества. Перегонную колбу следует погрузить в масляную или металлическую баню, нагретую до требуемой температуры, а горло колбы плотно обернуть асбестовым шнуром. Если перегонка ведется при температуре выше 120-130°C, необходимо к перегонной колбе присоединить последовательно сначала воздушный, а затем водяной холодильник. Применение перегретого пара позволяет во много раз увеличить скорость перегонки труднолетучих веществ (рис. 39).

В противоположность обычной, простой перегонке, во время которой пар и конденсат проходят через прибор один раз в направлении, при *противоточной перегонке*, или *ректификации*, часть конденсата постоянно стекает навстречу пару. Этот принцип реализуется в перегонных ректификационных колонках.

**Ректификация** – это способ разделения или очистки жидкостей с достаточно близкими температурами кипения путем перегонки с применением специальных колонок, в которых поднимающиеся пары взаимодействуют со стекающей навстречу им жидкостью (флегмой), образующейся в результате частичной конденсации паров. В результате многократного повторения процессов испарения и конденсации пары обогащаются легкокипящим компонентом, а флегма, обогащенная высококипящим компонентом, стекает в перегонную колбу.

На эффективных колонках, используемых в промышленности или в научных исследованиях, можно разделить жидкости, отличающиеся по температуре кипения менее чем на 1°C. Обычные лабораторные колонки позволяют разделять жидкости с разницей температур кипения не менее 10°C.

Ректификационная колонка должна быть термоизолирована, чтобы происходящие в ней процессы протекали в условиях, максимально приближенных к адиабатическим. При значительном внешнем охлаждении или перегревании стенок колонки правильная ее работа невозможна.

Чтобы обеспечить тесное соприкосновение паров с жидкостью, ректификационные колонки заполняют насадкой. В качестве насадок используют стеклянные бусы, стеклянные или фарфоровые кольца, короткие обрезки стеклянных трубок или проволоки из нержавеющей стали, стеклянные спирали. Применяются ректификационные колонки и с елочной насадкой типа «звезда».

Эффективность работы колонки зависит от количества флегмы, поступающей на орошение. Для получения достаточного количества флегмы ректификационная колонка должна быть соединена с конденсатором. Роль конденсатора с частичной конденсации паров может выполнять обычный дефлегматор. Простая установка для разделения смеси жидкостей изображена на рис. 38.

Широкое применение получили конденсаторы, в которых происходит полная конденсация всех паров, прошедших через колонку. Такие конденсаторы снабжены краном для отбора дистиллата.

Ректификацию можно вести как при атмосферном давлении, так и в вакууме. Как правило, в вакууме ректификацию проводят высококипящих или термически нестойких смесей.

*Вопросы для контроля:*

1. *Расскажите виды и способы перегонки.*
2. *В каких случаях применяют перегонку при атмосферном давлении, при уменьшенном давлении (в вакууме) и с водяным паром. Почему?*
3. *Расскажите принцип работы и устройство перегонного прибора при атмосферном давлении.*
4. *Расскажите принцип работы и устройство перегонного прибора с водяным паром.*

## Практическая часть

### 4.1.4.1. Перегонка при атмосферном давлении

Реактивы: очищаемое вещество.

Оборудование: прибор для простой перегонки.

Собрать прибор для простой перегонки при атмосферном давлении как показано на рис. 38.

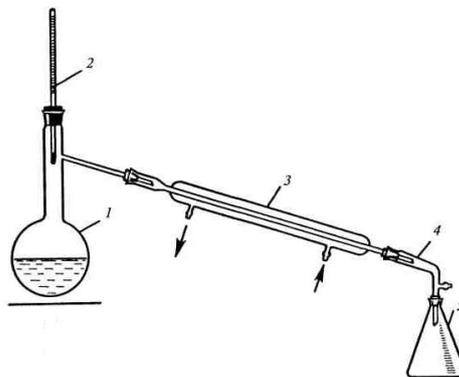


Рис. 38. Прибор для простой перегонки:  
1 - колба Вюрца; 2 - термометр; 3 - нисходящий  
холодильник Либиха; 4 - аллонж; 5 - приемная колба

Перегонную колбу 1 с помощью воронки заполняют не более чем на две трети перегоняемой жидкостью. Перед заполнением прибора измеряют объем или вес жидкости.

Перегонный прибор собирают из сухих чистых деталей и закрепляют на штативах. Включают воду для охлаждения. В качестве нагревателя используют баню (водяная, масляная) или колбонагреватель.

Контролируя температуру бани с помощью второго, закрепленного на штативе термометра 2, устанавливают такой нагрев, который обеспечивает равномерное,

медленное кипение содержимого колбы. В приемник должно падать не более двух капель чистого и прозрачного дистиллата в секунду. Только при таких условиях термометр в колбе показывает температуру, соответствующую точке равновесия между паром и жидкостью; при слишком быстрой перегонке пары легко перегреваются. Температуру перегонки записывают в журнал.

Перегонку нельзя продолжать досуха! Заканчивают ее в тот момент, когда температура кипения окажется на 2-3 градуса выше той, при которой переходила основная фракция. По окончании перегонки определяют объем или вес дистиллата, а также остатка в перегонной колбе.

**Задание.** Провести очистку одного из предложенных растворителей по указанию преподавателя.

В органическом синтезе очень важна "чистота" используемых растворителей. Часто даже небольшие примеси препятствуют протеканию реакции, поэтому очистка растворителей является актуальной задачей для химика-синтетика.

### **Хлороформ**

$$T_{\text{кип.}}=61,2^{\circ}\text{C}; n_{\text{d}}^{20}=1,4455; d_4^{15}=1,4985$$

Азеотропная смесь (хлороформ-вода-этанол) содержит 3,5% воды и 4% спирта, она кипит при 55,5°C. Продажный хлороформ содержит спирт в качестве стабилизатора, связывающего образующийся при разложении фосген.

Очистка. Встряхивают с концентрированной серной кислотой, промывают водой, сушат над хлористым кальцием и перегоняют.

Внимание! Вследствие опасности взрыва хлороформ нельзя приводить в соприкосновение с натрием.

### **Четыреххлористый углерод**

$$T_{\text{кип.}}=76,8^{\circ}\text{C}; n_{\text{d}}^{20}=1,4603$$

Азеотропная смесь с водой кипит при 66°C и содержит 95,9% четыреххлористого углерода. Тройная азеотропная смесь с водой (4,3%) и этанолом (9,7%) кипит при 61,8°C.

Очистка и сушка. Обычно достаточно перегонки. Вода при этом удаляется в виде азеотропной смеси (первые части дистиллата отбрасывают). Если к сушке и очистке предъявляются высокие требования, то четыреххлористый углерод кипятят с обратным холодильником 18 ч с оксидом фосфора (V), перегоняют с дефлегматором.

Четыреххлористый углерод нельзя сушить натрием (опасность взрыва!).

### **Этанол**

$$T_{\text{кип.}}=78,33^{\circ}\text{C}; n_{\text{d}}^{20}=1,3616; d_4^{15}=0,789$$

Этанол смешивается с водой, эфиром, хлороформом, бензолом в любых соотношениях. Азеотропная смесь с водой кипит при 78,17°C и содержит 96% этанола. Тройная азеотропная смесь с водой (7,4%) и бензолом (74,1%) кипит при 64,85°C.

Примеси. Синтетический спирт загрязнен уксусным альдегидом и ацетоном, этиловый спирт, полученный при брожении - высшими спиртами (сивушными маслами). Для денатурации добавляют пиридин, метанол и бензин.

Сушка. В 1 л продажного "абсолютного" спирта растворяют 7 г натрия, прибавляют 27,5 г диэтилового эфира фталевой кислоты и кипятят 1 ч с обратным холодильником. Затем перегоняют с небольшой колонкой. Отгоняющийся спирт содержит менее 0,05 воды. Из продажного "абсолютного" спирта следы воды можно удалить и другим способом: 5 г магния 2-3 ч кипятят с 50 мл "абсолютного" спирта, к которому добавлен 1 мл четыреххлористого углерода, затем прибавляют 950 мл "абсолютного" спирта, кипятят еще 5 ч с обратным холодильником. В заключение перегоняют.

Обнаружение воды. Спирт, содержащий более 0,05% воды, осаждает объемистый белый осадок из бензольного раствора триэтилата алюминия.

#### 4.1.4.2. Перегонка с водяным паром

Реактивы: очищаемое вещество.

Оборудование: прибор для простой перегонки.

Собрать прибор перегонки с паром как показано на рис. 39.

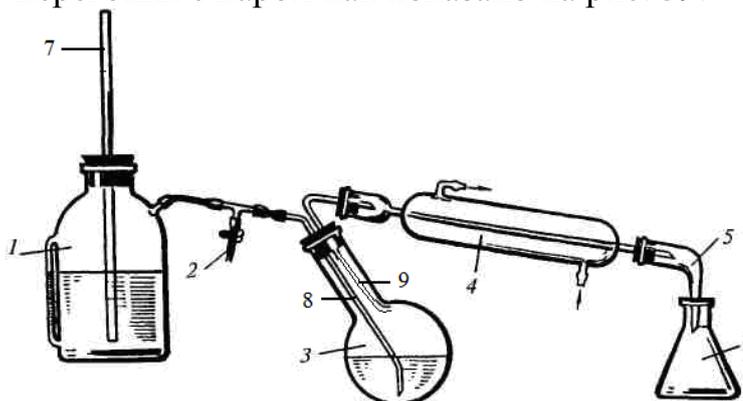


Рис. 39. Прибор для перегонки с водяным паром:  
1 — паровик; 2 — тройник с зажимом; 3 — перегонная колба;  
4 — холодильник; 5 — аллонж; 6 — приемная колба; 7 — предохранительная трубка;  
8 — подводящая трубка; 9 — трубка, отводящая пар

Пар образуется в паровике 1 (вместо него пригодна и колба). Предохранительная трубка 7 служит для выравнивания давления, соединительное звено - для выпуска конденсата. Пар через подводящую трубку 8 входит в перегонную колбу 3, в которой находится разделяемая смесь. Обычно эту колбу также нагревают. Дистиллат поступает в холодильник 4, конденсируется и через аллонж 5 стекает в приемник 6.

Небольшие количества вещества можно перегонять, не пользуясь паровиком, а добавляя некоторое количество воды непосредственно в перегонную колбу.

**Задание 1.** Провести перегонку с водяным паром природного сырья (лепестки роз, еловые иголки) с целью получения водной вытяжки эфирного масла. Для

этого в колбу загружается природное сырье, заливается водой и осуществляется перегонка с водяным паром.

**Задание 2.** Получить безводную щавелевую кислоту из ее смеси с водой, путем азеотропной отгонки воды.

Перегонка смеси двух жидкостей, нерастворимых друг в друге, применяется также для высушивания органических веществ путем так называемой *азеотропной отгонки воды*. С этой целью осушаемое вещество смешивают с органическим растворителем, например, бензолом или четыреххлористым углеродом, и подвергают смесь нагреванию в приборе для перегонки. При этом происходит отгонка воды с паром органического вещества (при температуре, лежащей ниже, чем температура кипения самого низкокипящего компонента смеси, например, бензола или  $\text{CCl}_4$ ). При достаточно большом количестве органического растворителя может быть достигнуто полное обезвоживание осушаемого вещества.

#### 4.1.4.3. Ректификация

Реактивы: очищаемое вещество.

Оборудование: Прибор для фракционной перегонки.

Ректификация при атмосферном давлении

Собрать прибор для перегонки смеси как показано на рис. 40.

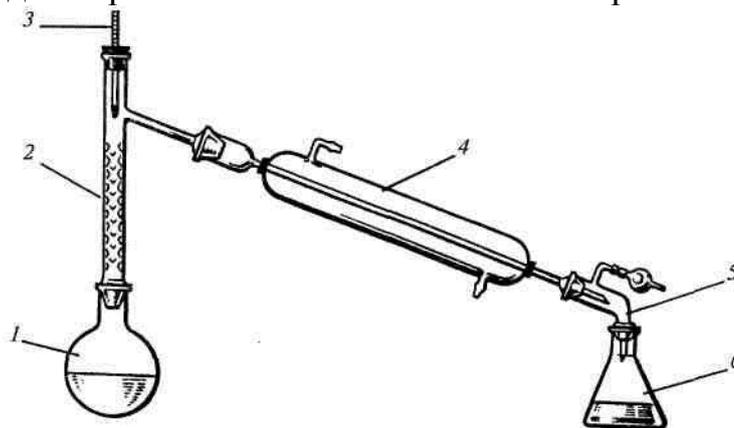


Рис. 40. Прибор для фракционной перегонки:  
1 — перегонная колба; 2 — дефлегматор; 3 — термометр;  
4 — холодильник; 5 — аллонж; 6 — приемная колба

**Задание.** Разделите на компоненты смесь этанола и бутанола путем ректификации при атмосферном давлении. Соберите следующие фракции: а) до  $82^\circ\text{C}$  («чистый этанол»); б) от  $83$  до  $110^\circ\text{C}$  (промежуточная фракция); в) остаток.

Измерьте объем фракции и остатка.

#### 4.1.4.4. Перегонка в вакууме

Реактивы: очищаемое вещество.

Оборудование: Прибор для перегонки при пониженном давлении.

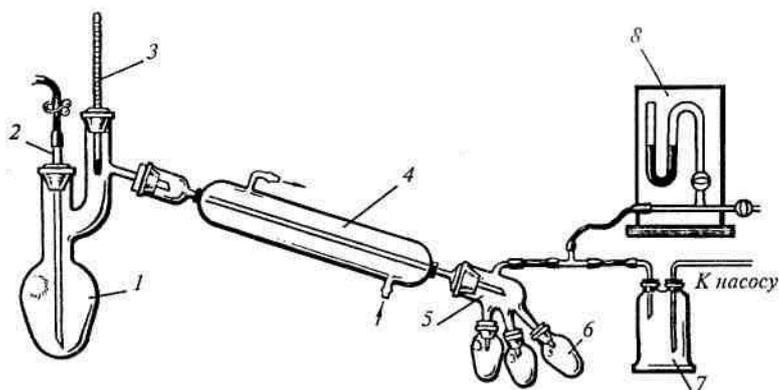


Рис. 41. Прибор для перегонки при пониженном давлении:  
 1 — колба Кляйзена или круглодонная колба с насадкой Кляйзена; 2 — капилляр, соединенный с резиновым шлангом с зажимом; 3 — термометр; 4 — холодильник; 5 — аллонж; 6 — приемная колба; 7 — предохранительная склянка; 8 — манометр

**Задание.** Осуществить перегонку хинолина при пониженном давлении.  $T_{\text{кип. хинолина}}$  при атмосферном давлении  $-237,7^{\circ}\text{C}$ , а при 17 мм рт. ст.  $-114^{\circ}\text{C}$ .

**Вопросы для коллоквиума:**

1. Для чего используют дефлегматор при фракционной перегонке?
2. Что такое азеотропные смеси? Какие существуют методы их разделения?
3. При какой температуре (выше или ниже  $100^{\circ}\text{C}$ ) будет кипеть вода в горах? Ответ поясните.
4. Где остаются примеси при очистке органических соединений методом перегонки?

### 4.1.5. Тонкослойная хроматография (ТСХ)

*Хроматографией* называют целую группу физико-химических методов разделения, основанных на работах Цвета (1903 г.) и Куна (1931 г.). Различают хроматографию в колонках, тонкослойную, на бумаге, газовую. Разделение веществ в этих случаях происходит либо в результате распределения между двумя жидкими фазами (*распределительная хроматография*), либо вследствие различной адсорбируемости вещества каким-либо адсорбентом (*адсорбционная хроматография*).

Хроматография в тонком слое заключается в использовании, например, оксида алюминия в качестве сорбента. В данном случае в разделении играет роль как распределение, так и адсорбция.

Подвижную фазу, в потоке которой перемещается разделяемая смесь, называют *элюентом*, а раствор, выходящий из слоя неподвижной фазы и содержащий растворенные компоненты смеси, - *элюатом*.

В зависимости от того, в каком направлении перемещается *элюент* по пластинке, различают:

- восходящую тонкослойную хроматографию

- нисходящую тонкослойную хроматографию
- горизонтальную тонкослойную хроматографию
- радиальную тонкослойную хроматографию.

### **Восходящая тонкослойная хроматография**

Этот вид хроматографии наиболее распространен и основан на том, что фронт хроматографической системы поднимается по пластинке под действием капиллярных сил, т.е. фронт хроматографической системы движется снизу-вверх. Для этого метода используется наиболее простое оборудование, так как в качестве хроматографической камеры можно использовать любую емкость с плоским дном и плотно закрывающейся крышкой, в которую свободно помещается хроматографическая пластинка. Метод восходящей тонкослойной хроматографии имеет ряд своих недостатков. Например, скорость поднятия фронта по пластинке происходит неравномерно, т.е. в нижней части она самая высокая, а по мере поднятия фронта уменьшается. Это связано с тем, что в верхней части камеры насыщенность парами растворителя меньше, поэтому растворитель с хроматографической пластинки испаряется интенсивнее, следовательно, уменьшается его концентрация и скорость движения замедляется. Для устранения этого недостатка по стенкам хроматографической камеры прикрепляют полоски фильтровальной бумаги, по которым поднимающаяся хроматографическая система насыщает камеру по всему объему.

Некоторые хроматографические камеры имеют на дне деление на две ванночки. Это усовершенствование позволяет не только уменьшить расход хроматографической системы (для получения необходимой высоты хроматографической системы требуется меньший объем) но и использовать дополнительную кювету для растворителя, увеличивающего давления насыщенных паров в камере.

Недостатком также можно считать необходимость следить за фронтом растворителя, так как возможно "убегание" линии фронта растворителя до верхнего края. В таком случае определить действительное значение  $R_f$  уже не представляется возможным.

### **Нисходящая тонкослойная хроматография**

Этот метод хроматографии основан на том, что фронт хроматографической системы опускается по пластинке в основном под действием сил тяжести, т.е. фронт подвижной фазы движется сверху вниз. Для этого метода в верхней части хроматографической камеры крепится кювета с хроматографической системой из которой с помощью фитиля на хроматографическую пластинку поступает растворитель, который стекает и происходит хроматографирование исследуемого образца.

К недостаткам этого метода можно отнести усложнение оборудования. Этот метод используется в основном в бумажной хроматографии.

## Горизонтальная тонкослойная хроматография

Этот метод наиболее сложен в аппаратурном оформлении но наиболее удобен. Так, в хроматографической камере пластинка размещается горизонтально и подача системы происходит на один край пластинки с помощью фитиля. Фронт растворителя движется в противоположную сторону.

Есть еще один прием, позволяющий предельно упростить камеру. Для этого хроматографическую пластинку на алюминиевой основе слегка изгибают и помещают в камеру. В данном случае система будет поступать с двух сторон одновременно. Для этой цели подходят только пластины с алюминиевой подложкой, так как пластиковая и стеклянная основа "несгибаема", т.е. не сохраняет форму.

К достоинствам этого метода можно отнести то, что в горизонтальной кювете насыщение парами системы происходит гораздо быстрее, скорость движения фронта постоянная. А при хроматографировании с двух сторон, фронт не "убегает".

## Радиальная тонкослойная хроматография

Радиальная тонкослойная хроматография заключается в том, что в центр пластинки наносится исследуемое вещество и туда же подается элюент, который движется от центра к краю пластинки.

Распределение компонентов смеси происходит между водой, поглощенной носителем<sup>1</sup>, и перемещающимся через эту неподвижную фазу растворителем (*подвижная фаза*). При этом действует закон Нернста. Компонент смеси, который легче растворяется в воде, перемещается медленнее, чем тот, который легче растворим в подвижной фазе.

Адсорбция заключается в том, что между носителем и компонентами смеси устанавливаются адсорбционные равновесия - для каждого компонента свое, результатом чего является разная скорость перемещения компонентов.

Количественной мерой скорости переноса вещества при использовании определенного адсорбента и растворителя является величина  $R_f$  (*фактор замедления* или *коэффициент подвижности*). Величину  $R_f$  определяют как частное от деления расстояния от пятна до стартовой линии на величину пробега растворителя (линия фронта) от стартовой линии:

$$R_f = \frac{\text{Расстояние от пятна до стартовой линии}}{\text{Расстояние от фронта растворителя до старта}}$$

Величина  $R_f$  всегда меньше единицы, она не зависит от длины хроматограммы, но зависит от природы выбранного растворителя и адсорбента, температуры, концентрации вещества, присутствия примесей. Так при низкой температуре вещества перемещаются медленнее, чем при более высокой. Загрязнения, содержащиеся в смеси используемых растворителей, неомогенность адсорбента, посторонние ионы в анализируемом растворе могут изменять величину  $R_f$ .

<sup>1</sup> Носитель – адсорбент, например окись алюминия, крахмал, целлюлоза, и вода образуют *неподвижную фазу*.

Иногда используют фактор  $R_s$ :

$$R_s = \frac{\text{Расстояние, пройденное веществом от линии до старта}}{\text{Расстояние, пройденное веществом, принятым за стандарт, от линии до старта}}$$

В отличие от  $R_f$  величина  $R_s$  может быть больше или меньше 1.

Значение  $R_f$  определяется тремя основными факторами.

**ПЕРВЫЙ ФАКТОР** - степень сродства хроматографируемого органического соединения к сорбенту, которая возрастает в следующем ряду:

алканы < алкены < простые эфиры < нитросоединения < альдегиды < нитрилы  
< амиды < спирты < тиофенолы < карбоновые кислоты

По мере увеличения числа функциональных групп энергия адсорбции возрастает ( $R_f$  уменьшается). Наличие внутримолекулярных взаимодействий, например водородных связей, наоборот уменьшает ее способность к адсорбции ( $R_f$  увеличивается). Так, *o*-нитрофенолы и *o*-нитроанилины имеют большее значение  $R_f$ , чем *m*- и *n*-изомеры. Плоские молекулы адсорбируются лучше, чем неплоские.

**ВТОРОЙ ФАКТОР** - свойства самого сорбента, которые определяются не только химической природой вещества, но и микроструктурой его активной поверхности. В качестве сорбентов чаще всего используются оксид алюминия, силикагель, гипс с размером гранул 5-50 мкм.

*Оксид алюминия* обладает удельной поверхностью 100- 200 м<sup>2</sup>/г, имеет несколько адсорбционных центров. Одни из них избирательно сорбируют кислоты, другие - основания. При этом для кислот с  $pK_a < 5$  и оснований с  $pK_a > 9$  характерна хемосорбция. Оксид алюминия эффективен также для разделения ациклических углеводородов с различным числом двойных и тройных связей.

*Силикагель* ( $SiO_2 \times H_2O$ ), обладает значительно большей сорбционной емкостью, чем оксид алюминия. В ТСХ применяются крупнопористые марки силикагеля с размером пор 10-20 нм и удельной поверхностью 50-500 м<sup>2</sup>/г. Силикагель химически инертен к большинству активных органических соединений, однако благодаря кислым свойствам (pH 3-5) достаточно прочно сорбирует основания с  $pK_a > 9$ .

*Гипс* - сорбент, обладающий небольшой сорбционной емкостью и малой активностью. Используется для хроматографирования полярных соединений, а также соединений, содержащих большое число различных функциональных группировок.

**ТРЕТИЙ ФАКТОР** - природа элюента, вытесняющего адсорбированные на активных центрах молекулы исследуемых веществ. По возрастанию элюирующей способности элюенты могут быть расположены в следующий ряд:

фторзамещенные алканы < н-пентан < н-октан < циклогексан < четыреххлористый углерод < бензол < хлороформ < хлористый метилен < диэтиловый эфир < тетрагидрофуран < ацетон < диоксан < этилацетат < нитрометан < пропанол < этанол < метанол < уксусная кислота < вода

Элюотропный ряд сохраняет этот порядок практически для всех полярных адсорбентов. Для активированного угля и графитовой сажи, которые адсорбируют преимущественно неполярные молекулы, элюотропный ряд имеет обратный порядок - элюирующая способность в этом ряду от воды к бензолу возрастает.

Элюотропный ряд для неполярных адсорбентов:

вода < метанол < этанол < ацетон < диэтиловый эфир < этилацетат < *n*-гексан < бензол

Элюент выбирают таким образом, чтобы значение  $R_f$  исследуемых веществ находилось в пределах 0,2-0,85. При этом приходится учитывать не только свойства элюента, но и свойства сорбента, а также природу подвергаемых исследованию соединений. Например, если вещество обладает слабым средством к сорбенту (алканы, галогенопроизводные, простые эфиры), то используют слой с возможно большей активностью и применяют растворители с минимальной элюирующей способностью. При хроматографировании аминов, спиртов, фенолов, карбоновых кислот применяют слабоактивные сорбенты и высокоактивные элюенты.

Преимуществами тонкослойной хроматографии по сравнению с другими методами хроматографии являются:

- ◆ высокая селективность;
- ◆ большая чувствительность;
- ◆ незначительная затрата времени;
- ◆ возможность использования агрессивных реактивов для проявления пятен.

## ТЕХНИКА РАБОТЫ

**Приготовление хроматографических пластинок** с незакрепленным слоем сорбента осуществляют непосредственно перед работой. Для этого используют специальный валик (с утолщениями по краям), проводя которым (но не прокатывая) по сорбенту, насыпанному на стеклянную пластинку, получают слой определенной толщины. Такой слой сорбента легко повреждается и может сыпаться со стекла, что является неудобством в работе.

Пластинки с закрепленным слоем сорбента более удобны в обращении. В качестве фиксатора сорбента к стеклу (или иной основе) применяют обычно гипс. Приготовленную кашичу сорбента в воде с добавкой около 10% гипса наносят на пластинку и оставляют на горизонтальной поверхности до высыхания. С помощью специальных приборов можно наносить слой заданной толщины. Пластинку активируют путем нагревания при 110-150<sup>0</sup>С в сушильном шкафу.

Существуют готовые пластинки с закрепленным слоем, например пластинки «Sorbfil», «Silufol» и д.р.

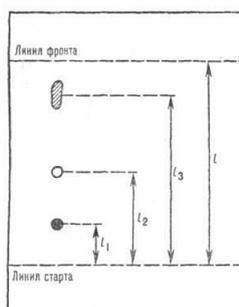


Рис. 42. Хроматограмма, полученная при разделении смеси трех компонентов методом тонкослойной хроматографии

На рис. 42 показано, как обозначают *стартовую линию* на краях пластинки (подумайте, почему ее не следует проводить через всю пластинку?), *четыре стартовых точки* и линию, на которой заканчивают пробег растворителя (*линия финиша*). Стартовые точки должны находиться на расстоянии 6-8 мм от края пластинки и от друг друга.

**Нанесение пробы** – важный этап, обеспечивающий качество хроматограммы. С помощью микропипетки или капилляра на стартовые точки наносят по одной капле 1-3%-ного раствора исследуемых веществ. Диаметр пятен при нанесении не должен быть больше 0,5-0,7 см, так как важными факторами являются количество наносимого вещества и компактность пятна наносимого раствора. В случае слишком большого количества образца адсорбционной емкости сорбента может оказаться недостаточно. И вещество, которое не может полностью сорбироваться, будет просто растворяться в элюенте, а не десорбироваться в процессе хроматографирования. В этом случае, как и при нанесении раствора в виде большого пятна, получаются слишком вытянутые пятна, а вещества с близкой хроматографической подвижностью могут слиться в одно вытянутое пятно. Минимальное количество нанесенного образца лимитируется порогом чувствительности метода обнаружения пятна на пластинке. Обычно для анализа достаточно 0,1-20 мкг вещества.

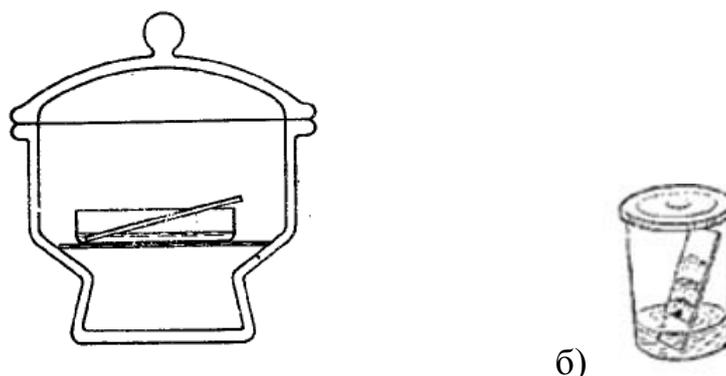


Рис. 43. а) Эксикатор, оборудованный для тонкослойной хроматографии; б) использование стакана и чашки Петри для тонкослойной хроматографии

**Разделение веществ** осуществляют в хроматографических камерах. Пластинку с нанесенными образцами высушивают и помещают в камеру (рис. 43), на дно которой слоем в 1 см налит растворитель. Пластинку с закрепленным слоем можно располагать под любым углом наклона, а с незакрепленным слоем - под небольшим углом (15-20°). При помещении пластинки в камеру нанесенные пробы не должны оказаться ниже уровня жидкости.

Под действием капиллярных сил растворитель поднимается по слою и увлекает с собой компоненты нанесенной смеси - каждый с характерной для него скоростью. Для наилучшего проведения хроматографирования в стаканчике, используемом в качестве камеры, несколько раз взбалтывают растворитель, чтобы создать насыщенную парами растворителя атмосферу.

После того, как фронт растворителя доходит до конечной линии, пластинку вынимают и сушат на воздухе или в сушильном шкафу.

**Обнаружение веществ на хроматограммах** осуществляют по пятнам. Если вещество окрашено, то результат хроматографирования может быть виден сразу. Бесцветные пятна обнаруживают с помощью *химических* или *оптических* методов.

Для проявления высушенную от растворителя пластинку с помощью распылителей опрыскивают соответствующими реактивами, дающими окрашенные продукты с анализируемыми веществами. Бесцветные пятна флуоресцирующих веществ можно обнаружить, освещая пластинку УФ-светом. Универсальным проявителем для очень многих веществ служит йод. Для проявления хроматограмму помещают в эксикатор, заполненный парами иода; для этого на дно эксикатора кладут некоторое количество иода. Через 15 минут пластинку вынимают, избытку иода дают испариться на воздухе. На месте органических веществ остаются желто-коричневые пятна. Некоторые вещества, например углеводы, обугливаются при нагревании до 250-300°C, что так же может быть использовано при их обнаружении.

**Доказательством идентичности** исследуемого вещества заведомому стандарту является совпадение величин  $R_f$ . С этой целью вещество известного строения, называемое свидетелем, хроматографируют одновременно с анализируемым веществом или смесью. Несовпадение величин  $R_f$  анализируемого вещества и свидетеля полностью исключает их тождественность, в то же время совпадение еще не является полной гарантией идентичности двух веществ. Надежность идентификации значительно повышается, если одинаковые значения  $R_f$  анализируемого вещества и свидетеля получены при хроматографировании в нескольких различных растворителях.

Путем сравнения значения  $R_f$  со справочными данными достаточно точно доказать идентичность нельзя, так как значение  $R_f$  в заметной степени зависит от условий хроматографирования (природы и качества растворителя и сорбента, температуры и т.д.)

Изучение влияния растворителей на величину  $R_f$ .

На пластинке размером 25x75 мм отточенным мягким карандашом без нажима проводят осевую линию. Короткими поперечными штрихами на расстоянии 10 мм от начала линии и с интервалом 18 мм отмечают места нанесения проб. С помощью миропипетки с оттянутым концом или калиброванного капилляра в эти точки вносят по 0,005-0,01 мл раствора смеси изучаемых веществ (для освоения метода ТСХ удобно использовать красители – азобензол, *n*-метоксиазобензол), диаметр образующегося пятна не должен превышать 2 мм. Затем на центр каждой нанесенной пробы из пипетки с оттянутым концом непрерывно подают выбранный элюент с такой скоростью, чтобы он впитывался в сорбент без образования на его поверхности слоя жидкости. Помимо индивидуальных растворителей из элюотпропного ряда можно взять их смеси: гексан – хлороформ (1:1), гексан – хлороформ – этилацетат (2:1:1) и др. Измеряют диаметр колец, образованных веществом и фронтом элюента, и вычисляют величину  $R_f$ :

$$R_f = \frac{\text{Диаметр кольца вещества}}{\text{Диаметр фронта элюента}}$$

Наиболее подходящим является элюент, обеспечивающий разделение при значениях  $R_f$  в пределах 0,2-0,8.

Этот метод, получивший название *микроциркуляционного*, широко используется для подбора элюентов в ТСХ и колоночной хроматографии.

*Вопросы для контроля:*

1. *Основной принцип ТСХ. Как происходит разделение веществ в ТСХ. Понятие подвижной и неподвижной фазы.*

2. *Дать понятие фактора замедления или коэффициента подвижности. Какими факторами определяется его величина?*

3. *На чем основываются при выборе элюента и сорбента при проведении ТСХ?*

## Практическая часть

**4.1.5.1.** Обнаружение аскорбиновой кислоты (витамин С) во фруктовых соках.

Реактивы: сок апельсина (лимона, мандарина, рябины, граната и др.), элюент (этанол – гексан 3:1), 1%-ный раствор аскорбиновой кислоты.

Оборудование: чашки Петри, стаканы, адсорбент Sorbfil, капилляры.

На стартовую линию пластинки наносят пробы отфильтрованного сока апельсина (лимона, мандарина, рябины, граната и др.) и 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты так, чтобы расстояние пятен от боковых краев и между собой было не менее 1 см. Когда пятна подсохнут, пластинку помещают в стакан, на дно которого наливают 2 мл элюента (этанол – гексан 3:1). Чтобы элюент не испарялся с поверхности пластинки, накрывают стакан чашкой Петри. После достижения элюента финишной линии, вынимают пластинку и высушивают ее на воздухе. Для обнаружения соединений помещают пластинку в эксикатор с парами

иода. Отмечают проявившиеся пятна и определяют значение  $R_f$  аскорбиновой кислоты.

#### **4.1.5.2. Обнаружение лимонной кислоты в лимоне.**

Реактивы: сок лимона, раствор лимонной кислоты, элюент (этанол – гексан 3:1).

Оборудование: чашки Петри, стаканы, адсорбент Sorbfil, капилляры.

Аналогично предыдущему опыту на пластинку наносят пробы сока лимона и раствора лимонной кислоты («свидетель»). Выполняют хроматографирование и обнаружение аналогично 4.1.5.1. Определяют значение  $R_f$  лимонной кислоты.

#### **4.1.5.3. Обнаружение кофеина в чае и кофе.**

Реактивы: растворы чая, кофе и кофеина, элюент этанол.

Оборудование: чашки Петри, стаканы, адсорбент Sorbfil, капилляры.

На линию старта пластинки наносят капли водного раствора чая, кофе и кофеина («свидетель»). Пластинку помещают в хроматографическую систему с этанолом в качестве элюента. Детектирование кофеина проводят парами иода. Определяют величину  $R_f$  кофеина.

#### **4.1.5.4. Выделение кофеина и качественная реакция на него.**

Реактивы: сухой чай, 30%-ный водный раствор пероксида водорода, концентрированный раствор аммиака, 10%-ный раствор соляной кислоты.

Оборудование: фарфоровая чашка, воронка, вата, асбестовая сетка, сухое горючее, предметное стекло.

Кофеин можно получить из листьев чая. Для этого в фарфоровую чашку насыпают около 0,5 - 1 г сухого чая, накрывают ее воронкой с заткнутым ватным тампоном отверстием и нагревают на асбестовой сетке около 10 мин. Сначала на внутренней части воронки конденсируются капельки воды, а затем начинает возгоняться кофеин, белые тонкие кристаллы которого осаждаются на холодных стенках воронки. Нагревание прекращают и после полного охлаждения фарфоровой чашки кристаллы кофеина счищают со стенок воронки и растворяют в 1 мл воды.

Для проверки наличия кофеина 1 каплю полученного раствора наносят на предметное стекло, добавляют 1 каплю 30%-ного водного раствора пероксида водорода и 1 каплю 10%-ной соляной кислоты. Смесь осторожно выпаривают досуха над пламенем сухого горючего. Стекло охлаждают и добавляют 1 каплю концентрированного раствора аммиака, а затем стекло вновь нагревают до полного испарения воды. Пурпурно-красный цвет пятна указывает на наличие кофеина.

*В отчете делают вывод об обнаружении заявленных компонентов в соках, фруктах и чае (кофе).*

### **Вопросы коллоквиума:**

1. Какова классификация хроматографических методов исследования.
2. Какие существуют методы для обнаружения веществ на хроматограммах?
3. Чем мешает нанесение слишком большого количества образца на пластинку?
4. Как с помощью ТСХ можно доказать идентичность исследуемого вещества заведомому стандарту?
5. Преимущества тонкослойной хроматографии по сравнению с другими методами хроматографии.

### **4.1.6. Колоночная хроматография**

Препаративное разделение смеси веществ удобнее всего осуществлять в хроматографических колонках, заполненных неподвижной фазой. Этот прием используется в адсорбционной, распределительной и ионообменной хроматографии. Приводимое ниже описание касается наиболее часто используемого адсорбционного варианта.

Простейшая колонка представляет собой стеклянную трубку с оттянутым концом (верхний конец трубки может быть снабжен шлифом): можно использовать также аналитическую бюретку (рис. 44). Оптимальное отношение высоты колонки к ее диаметру составляет 10-15:1. Для колоночной хроматографии используют сорбенты с размером частиц 40-400 мкм. Соотношение количества разделяемой смеси и сорбента должно составлять примерно 1:50-100. Подбор растворителя для элюирования осуществляют предварительно методом ТСХ на том же сорбенте.

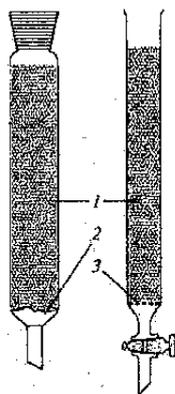


Рис.44. Хроматографические колонки:

- 1-сорбент;
- 2- тампон;
- 3-фильтр

После пропускания раствора, содержащего смесь веществ, через колонку, заполненную адсорбентом, происходит их распределение по высоте. Если вещества окрашены, то можно разрезать колонку и из соответствующего слоя адсорбента экстрагировать отдельное вещество. Иногда можно проявить бесцветные вещества, добавляя определенные реагенты, вызывающие появление окраски.

**Разделение** ведут *фронтальным*, *элюентным* или *вытеснительным* методами. *Фронтальный метод* заключается в постоянном пропускании через колонку раствора, содержащего смесь веществ. По мере продвижения раствора по колонке

происходит накапливание легко адсорбирующегося вещества в верхней части, а первая порция прошедшего раствора будет содержать только вещество с малой склонностью к адсорбции. Этот метод удобно применять для очистки вещества от небольшого количества примеси. Адсорбент подбирают экспериментально.

*Элюентный метод* заключается в пропускании раствора смеси веществ через колонку, в результате чего происходит их адсорбция, и последующем промывании колонки чистым растворителем (элюентом). При этом происходит разделение веществ по зонам в соответствии с их способностью к адсорбции. После осторожного выталкивания всего слоя адсорбента из колонки его разделяют по границам зон, если они видны, и экстрагируют индивидуальные вещества подходящим растворителем при нагревании. Если зоны не видны, то во многих случаях их можно проявить, подвергая обработке определенными реагентами или облучая ультрафиолетовым светом. При невозможности проявления весь слой адсорбента делят на несколько равных частей, из каждой экстрагируют вещество и опять хроматографируют. Иногда промывание проводят последовательно рядом растворителей или их смесей с постепенно повышающейся растворяющей способностью или полярностью, тогда разделение происходит более полно. При применении полярного адсорбента, например, оксида алюминия, растворитель необходимо выбирать в соответствии с так называемым «элюотропным рядом», где они располагаются в порядке возрастания их полярности:

петролейный эфир < бензин < сероуглерод < четыреххлористый углерод < бензол < хлористый метилен < хлороформ < диэтиловый эфир < этилацетат < ацетон < пропанол < метанол < вода < ледяная уксусная кислота < пиридин

Для нанесения вещества на адсорбент следует брать растворитель, стоящий по возможности ближе к началу ряда, а для проявления и элюирования - повышать полярность путем постепенного примешивания следующего в данном ряду растворителя или полной замены первоначально взятого растворителя следующим. В случае неполярного адсорбента, например активированного угля, выбирать растворители следует в обратном порядке.

При *вытеснительном методе* предварительно адсорбированную смесь веществ промывают в колонке раствором другого вещества, которое адсорбируется легче всех остальных. Это приводит к последовательному вытеснению и разделению остальных веществ в соответствии с их способностью к адсорбции. Так, при вытеснении двух веществ третьим, собирая порции вытекающего из колонки раствора, получают сначала раствор трудно адсорбирующегося вещества, затем смеси обоих веществ с постепенным повышением концентрации второго.

## ТЕХНИКА РАБОТЫ

**Заполнение колонки сорбентом** необходимо проводить тщательно и аккуратно; это - важное условие успешного разделения. Если колонка не снабжена пористым стеклянным фильтром, в сужающуюся часть колонки помещают неплотный тампон из обычной или стеклянной ваты. Заполнение колонки сорбентом осуществляют двумя способами. Тяжелые сорбенты, например оксид алюминия, постепенно всыпают в колонку, заполненную неполярным растворителем, постукивая по колонке резиновой пробкой. Легкие сорбенты (силикагель) вносят в виде суспензии в неполярном растворителе. Растворителю дают вытекать из колонки, при этом сорбент уплотняется. Суспензию добавляют до достижения необходимой высоты столбика сорбента. В обоих способах заполнения необходимо следить, чтобы уровень растворителя не оказался ниже слоя сорбента. В противном случае в сорбенте возникнут трещины или воздушные пузыри.

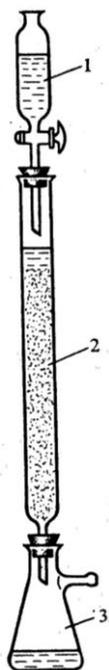


Рис. 45.  
Лабораторная  
хроматографическая установка:  
1-капельная воронка;  
2-колонка;  
3-приемник.

**Разделение смеси веществ** осуществляется в колонке (рис. 45), заполненной сорбентом. Смесь, подлежащую

разделению, вносят в колонку в виде концентрированного раствора желательного в растворителе менее полярном, чем тот, которым будет производиться элюирование. Как только раствор впитается, начинают подавать выбранный заранее элюент.

Элюент подают в верхнюю часть колонки, и он вытекает самотеком. Регулировать скорость вытекания можно краном, а при его отсутствии скорость потока уменьшают с помощью надетого на носик колонки полиэтиленового шланга меньшего диаметра, который может пережиматься винтовым зажимом. Увеличить скорость потока можно путем повышения давления в колонке. С этой целью верхний конец колонки герметизируют, закрывая его шлифом, который далее присоединяют к сосуду с элюентом, расположенному выше колонки. Давление можно создать и специальными насосами, подающими элюент в герметизированную колонку.

Вытекающий из колонки элюат собирают по фракциям (удобны автоматические коллекторы фракций, отбирающие равные объемы элюата в пробирки). Разделение заканчивают после анализа всех фракций элюата.

**Анализ элюата** в редких случаях хроматографирования смеси окрашенных веществ проводят визуальным путем (так, кстати, поступал автор метода хроматографии М. С. Цвет при разделении экстракта из листьев растений). Обычно же каждую фракцию элюата анализируют методом ТСХ, сравнивая ее с разделяемой смесью.

Более удобным является такой способ, когда элюат сразу из колонки проходит через кювету, где он анализируется (зачастую с регистрацией на самописце) каким-либо физическим методом, например рефрактометрическим, фотометрическим, потенциометрическим.

*Вопросы для контроля:*

- 1. Как осуществляют заполнение колонки сорбентом?*
- 2. Как проводят выбор растворителя для хроматографирования?*
- 3. Каким образом можно регулировать скорость потока элюата?*

## **Практическая часть**

### **4.1.6.1. Разделение смеси моно- и полинитрофенолов.**

**Реактивы:** смесь моно- и полинитрофенолов, хлористый метилен, безводный сульфат натрия, оксид алюминия, бензол.

**Оборудование:** бюретка вместимостью 50 мл, воронка с оттянутым концом, колба.

Часть темной маслянистой массы, полученной при нитровании фенола (4.2.4.2.3) растворяют в 30 мл хлористого метилена. Образовавшийся раствор промывают водой до тех пор, пока промывные воды не будут иметь рН 2,5-3, сушат 1 ч безводным сульфатом натрия и после упаривания до объема 5-6 мл подвергают хроматографированию.

В качестве хроматографической колонки используют бюретку вместимостью 50 мл, которую заполняют оксидом алюминия и хлористым метиленом. После того как хроматографическая колонка будет заполнена и над верхней частью слоя адсорбента остается около 0,5 мл хлористого метилена, в колонку через воронку с оттянутым концом наливают сконцентрированный раствор смеси нитросоединений и одновременно открывают кран бюретки. Колбу, в которой находился сконцентрированный раствор нитросоединений, ополаскивают 1-2 мл хлористого метилена и полученный раствор вливают в хроматографическую колонку. После того как раствор впитается в слой сорбента, в колонку подают элюент – хлористый метилен. Вначале наблюдают размывание окрашенной зоны, а затем ее разделение на отдельные зоны чистых компонентов. После появления первых желтых капель элюата начинают отбирать фракции. Основные фракции элюата, соответствующие зонам чистых компонентов, отбирают отдельно от фракций, соответствующих промежуточным зонам. Всего получают четыре основные фракции: первая содержит *o*-нитрофенол; вторая – *n*-нитрофенол; третья – 2,4-динитрофенол; четвертая – 2,4,6-тринитрофенол.

Контроль эффективности разделения осуществляют на пластинках Sorbfil, элюент – бензол.

После упаривания основных фракций и высушивания остатков определяют массу каждой фракции, ее температуру плавления, другие физико-химические константы.

По аналогичной схеме можно разделять изомерные нитроанилины, полученные при нитровании ацетанилида азотной кислотой в среде уксусной кислоты. Гидролиз ацетильной защиты целесообразно проводить путем кипячения в 25%-ной серной кислоте до полного растворения исходных соединений с последующей нейтрализацией избытка кислоты 15%-ным раствором NaOH.

Хроматографическую колонку заполняют суспензией оксида алюминия в петролейном эфире, нитроанилины в виде раствора в минимальном объеме хлороформа элюируют смесью хлороформа и петролейного эфира 1:4, 1:2, 1:1. Контроль – визуальный.

**Вопросы коллоквиума:**

1. На чем основан метод колоночной хроматографии?
2. Какие методы разделения компонентов смеси существуют? За счет чего происходит разделение смеси в колонке?

#### 4.1.7. Качественный элементный анализ

Принадлежность органических веществ к определенным классам устанавливается *функциональным анализом*, их чистота - хроматографией, строение - всеми существующими физико-химическими методами исследования с учетом способа получения, а в случае необходимости и результатов встречного синтеза.

*Качественный элементный анализ* позволяет определить, из атомов каких элементов построены молекулы органического вещества; количественный элементный анализ устанавливает состав соединения и простейшую формулу.

При выполнении *элементного анализа* органические вещества «минерализуют», т.е. разлагают таким образом, чтобы углерод превратился в CO<sub>2</sub>, водород – в H<sub>2</sub>O, азот – в N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> или цианид - ионы CN<sup>-</sup> и т.п. Дальнейшее определение проводят обычными методами аналитической химии.

В *функциональном анализе* применяются химические, физические и физико-химические методы.

Для качественных проб на функциональные группы выбирают реакции, при которых происходит изменение окраски или разделение фаз (выпадение осадка, выделение газа). Реакций, характерных только для какой-нибудь одной функциональной группы, известно немного, и для того, чтобы установить, к какому классу соединений относится данное вещество, нужно проделать несколько качественных реакций.

*Вопросы для контроля:*

1. Что такое качественный анализ?
2. Какие существуют виды качественного анализа? Кратко опишите, что позволяет определить каждый из них?

3. Какое основное условие при проведении элементного анализа органических веществ?

### Практическая часть

#### 4.1.7.1. Открытие углерода и водорода сожжением вещества с оксидом меди (II).

Реактивы: порошок оксида меди (II), сахараза, безводный медный купорос, известковая вода.

Оборудование: пробирки, пробка с газоотводной трубкой, вата, сухое горючее.

Для проведения эксперимента в пробирку «а» (рис. 46) насыпают черного порошка оксида меди (II) на высоту около 10 мм. Добавляют одну лопаточку сахаразы, тщательно перемешивают, энергично встряхивают пробирку.

В верхнюю часть пробирки «а» вводят в виде пробки небольшой комочек ваты. Насыпают на вату тонкий слой белого порошка - безводного медного купороса. Закрывают пробирку «а» пробкой с газоотводной трубкой. При этом конец трубки должен почти упираться в вату с  $\text{CuSO}_4$ . Нижний конец трубки помещают в пробирку «б», предварительно наливают в нее около 1-2 мл известковой воды. Конец газоотводной трубки должен быть погружен в известковую воду.

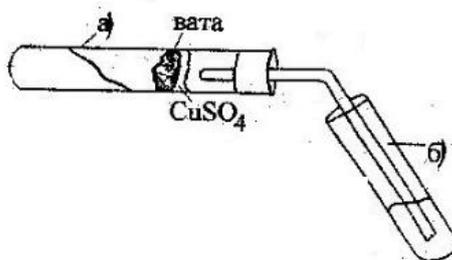


Рис. 46. Открытие углерода и водорода

Нагревают пробирку «а» на пламени горелки. Если пробка плотно закрывает пробирку, то через несколько секунд из газоотводной трубки начнут выходить пузырьки газа. Как только известковая вода помутнеет, вследствие выделения белого осадка  $\text{CaCO}_3$ , пробирку «б» убирают. Пробирку «а» продолжают нагревать по всей длине до ваты, пока пары воды не достигнут белого порошка – сульфата меди, находящегося на ватном тампоне, и не вызовут посинения его вследствие образования кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Если кусок ваты слишком большой, то она поглотит выделившиеся пары воды и посинения может не произойти.

#### 4.1.7.2. Открытие азота сплавлением вещества с металлическим натрием.

Реактивы: мочевины, металлический натрий, этиловый спирт, спиртовой раствор фенолфталеина, раствор  $\text{FeSO}_4$ , 2 н раствора  $\text{HCl}$ .

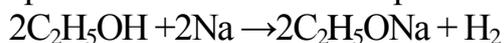
Оборудование: сухое горючее, пробирки.

Для открытия азота 5-10 мг испытуемого вещества, например, несколько кристаллов мочевины, помещают в сухую пробирку. Прибавляют к мочеvine небольшой кусочек металлического натрия.

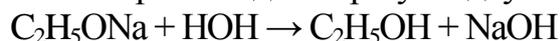
Нагревают осторожно смесь в пламени горелки, пробирку вносят и выносят из пламени, не нагревая ее постоянно! Когда мочевины расплавится, следят, чтобы она

смешалась с натрием (для успеха опыта необходимо чтобы натрий плавился вместе с веществом, а не отдельно от него - не на стенке пробирки!). При этом иногда наблюдается небольшая вспышка. Нагревают до тех пор, пока не получится однородный сплав.

Когда пробирка остынет, добавляют в нее 5 капель этилового спирта для устранения остатков металлического натрия, который реагирует со спиртом не так бурно, как с водой. При этом происходит образование алкоголята натрия с выделением водорода:

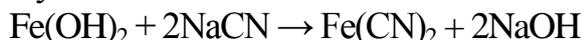


Убедившись, что остаток натрия прореагировал со спиртом (прекращается шипение от выделения пузырьков газа), добавляют в пробирку 5 капель воды и нагревают ее на пламени горенки, чтобы все растворилось. При этом цианид натрия переходит в раствор, а алкогольат натрия с водой образует едкую щелочь:

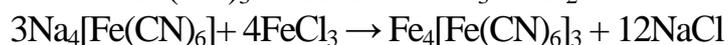
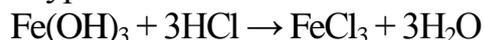


Добавляют в пробирку 1 каплю спиртового раствора фенолфталеина. Появление малиново-красного окрашивания показывает, что в растворе образовалась щелочь. После этого внести в пробирку 1 каплю раствора железного купороса  $\text{FeSO}_4$  обычно содержащего примесь сульфата железа (III)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . В присутствии щелочи немедленно образуется грязно-зеленый осадок гидроксида железа (II) в смеси с желтым осадком гидроксида железа (III).

При наличии в растворе избытка цианида натрия гидроксид железа (II) образует комплексную желтую кровяную соль:



Пипеткой наносят в центр фильтровальной бумажки каплю жидкости из пробирки. Как только капля впитается, на нее наносят 1 каплю 2 н раствора  $\text{HCl}$ . После подкисления грязно-зеленый или желтоватый осадок гидроксидов железа (II) и (III) растворяется и при наличии азота немедленно появляется синее пятно образовавшейся берлинской лазури:



**4.1.7.3.** Открытие серы сплавлением органического вещества с металлическим натрием.

Реактивы: тиомочевина или сульфаниловая кислота, металлический натрий, этиловый спирт, раствора ацетата свинца  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

Оборудование: сухое горючее, пробирки.

Для открытия серы испытуемое вещество, например, тиомочевину или сульфаниловую кислоту, помещают в сухую пробирку. Достаточно взять всего несколько кристаллов вещества (5-10 мг).

Добавляют к веществу кусочек металлического натрия (столбик длиной около 1 мм). Пробирку нагревают, следя за тем, чтобы натрий плавился не отдельно, а вместе с веществом, иначе, опыт не удастся. Наблюдаемая небольшая вспышка натрия не опасна (см. 4.1.7.2.). При этом органическое вещество (тиомочевина) переходит в неорганическое соединение - сульфид натрия.

Когда пробирка остынет, прибавляют в нее 5 капель этилового спирта для устранения остатков металлического натрия, который со спиртом образует, алкоголь натрия  $C_2H_5ONa$ . После окончания реакции (прекращение выделения пузырьков газа - водорода) добавляют для растворения сплава 5 капель воды и кипятят, чтобы ускорить растворение. Сульфид натрия при этом перейдет в раствор вместе с гидроксидом натрия, который, однако, не мешает дальнейшей реакции.

Для открытия серы добавляют несколько капель раствора ацетата свинца  $Pb(CH_3COO)_2$ . При этом выпадает темно-коричневый осадок сульфида свинца:



Это качественная реакция на ион двухвалентной серы  $S^{2-}$ .

#### 4.1.7.4. Открытие хлора при действии водорода на органическое вещество.

Реактивы: хлороформ  $CHCl_3$ , этиловый спирт, металлический натрий, концентрированная азотная кислота  $HNO_3$ .

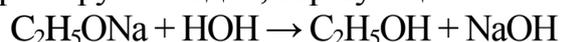
Оборудование: сухое горючее, пробирки.

Помещают в пробирку 1 каплю хлороформа  $CHCl_3$ . Добавляют 5 капель этилового спирта и кусочек металлического натрия (столбик длиной 1 мм). При этом происходит следующая реакция:



Обращают внимание на выделяющийся водород. Его можно зажечь у отверстия пробирки, если предварительно закрыть это отверстие пальцем, чтобы, накопить водород, а потом поднести отверстие к пламени горелки.

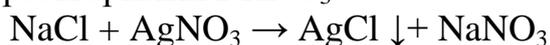
После того, как прекращается выделение водорода, для растворения образующегося белого осадка, нерастворимого в этиловом спирте, добавляют 2-3 капли воды. При этом избыток алкоголята натрия реагирует с водой, образуя щелочь:



В присутствии щелочи нельзя отрывать ион хлора, так как добавление раствора нитрата серебра немедленно дает коричневый осадок оксида серебра, маскирующего осадок хлорида серебра:



Поэтому добавляют к раствору сначала 2-3 капли концентрированной азотной кислоты  $HNO_3$  (в вытяжном шкафу) для нейтрализации щелочи, а затем уже 2 капли 0,1 н раствора  $AgNO_3$ . При наличии хлора немедленно выпадает белый творожистый осадок хлорида серебра, нерастворимый в  $HNO_3$ :



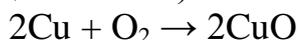
Ни в коем случае не следует брать для реакции больше 1 капли хлороформа, так как это только вредит чувствительности реакции. Остаток не вступившего в реакцию хлороформа еще до прибавления нитрата серебра дает с водой прочную эмульсию в виде беловатой мутной жидкости, которая будет маскировать появление белой мути от хлорида серебра.

#### 4.1.7.5. Открытие хлора по зеленой окраске пламени (проба Бейльштейна).

Реактивы: хлороформ  $CHCl_3$ .

Оборудование: сухое горючее, медная проволока.

Берут медную проволоку длиной около 10 см, загнутую на конце петлей и вставленную другим концом в небольшую корковую пробку. Держа за пробку, прокалывают петлю в пламени горелки до исчезновения посторонней окраски пламени (признак загрязнения медной петлей).



Остывшую петлю, покрывшуюся черным налетом оксида меди (II), опускают в пробирку, на дно которой помещают испытуемое вещество, например хлороформ. Смоченную веществом петлю вновь вносят в пламя горелки. Немедленно появляется характерная ярко-зеленая окраска пламени вследствие образования летучего соединения меди с хлором. Подобную же окраску пламени дают, помимо хлористых и другие галогенсодержащие органические соединения.



Для очистки проволоку можно смочить соляной кислотой и прокалить.

*В отчете пишут уравнения соответствующих реакций и делают вывод о наличии анализируемых элементов в веществах.*

#### **Вопросы коллоквиума:**

1. В какие неорганические соединения переводят углерод-, водород-, азот-, серо- и хлорсодержащие органические соединения для качественного определения соответствующих элементов? Почему именно в эти неорганические соединения?

2. Для чего при открытии таких элементов, как азот, сера, хлор, добавляют этиловый спирт и воду?

3. В чем смысл пробы Бейльштейна?

### **4.1.8. Качественные реакции различных классов органических соединений**

**Углеводороды.** Известны некоторые качественные реакции, позволяющие отличить одни группы углеводородов от других. Так, например, если вещество обесцвечивает бром и восстанавливает перманганат калия, то оно ненасыщено. Для того, чтобы отличить *ароматические углеводороды* от *алифатических*, можно использовать цветную реакцию ароматических углеводородов с хлороформом в присутствии  $\text{AlCl}_3$ . Для этого к 1 капле хлороформа прибавляют 2-3 капли бензола и на стенки пробирки наносят несколько кристаллов  $\text{AlCl}_3$ . Обращают внимание на окраску порошка на стенке пробирки и на цвет раствора. По цвету раствора можно идентифицировать некоторые ароматические соединения. Например, в реакции с бензолом возникает красно-оранжевая окраска, с дифенилом – пурпурная, с нафталином – синяя, с антаценом – зеленая.

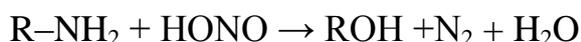
**Спирты.** Чтобы различить *первичные* и *вторичные спирты*, можно воспользоваться окислением их хромовой смесью. *Первичные спирты*

превращаются при этом в альдегиды, *вторичные* в кетоны. Если полученный дистиллат восстанавливает раствор Фелинга, то карбонильное соединение представляет собой альдегид и спирт был первичный, если же дистиллат не восстанавливает раствор Фелинга, то карбонильное соединение является кетоном и спирт был вторичный.

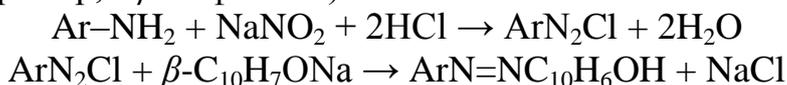
**Альдегиды и кетоны** в различных реакциях замещения и присоединения ведут себя почти одинаково. В некоторых случаях существует, однако, различие в скорости протекания реакций, чем и пользуются для того, чтобы различать альдегиды и кетоны, альдегиды жирного ряда и ароматические и т.д.

В анализе **сложных эфиров** используется их способность к гидролизу и замещению алкоксильной группы другими остатками.

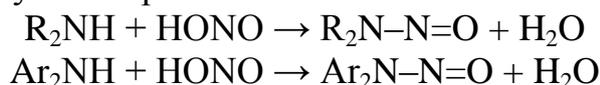
**Амины.** *Первичные алифатические амины* при действии азотистой кислоты выделяют азот:



*Ароматические амины* превращаются в диазосоединения, которые дают азокрасители (например, с  $\beta$ -нафтолом):

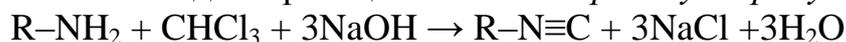


*Вторичные амины*, как *алифатические*, так и *ароматические*, при действии азотистой кислоты образуют нитрозамины:



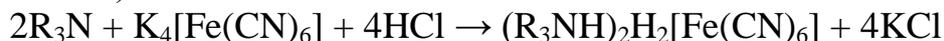
Для обнаружения *анилина* используют его реакцию с лигнином, 0,5 н  $K_2Cr_2O_7$  или с насыщенным раствором хлорной извести  $CaOCl_2$ .

*Первичные амины* также дают реакцию на *изонитрильную пробу*:



Появление характерного неприятного запаха свидетельствует об образовании изонитрила.

*Алифатические и ароматические третичные амины* не реагируют с азотистой кислотой. Для *третичных аминов* всех типов характерна реакция с комплексными солями, в частности с гексацианоферратом (II) калия (железисто-синеродистый калий):



Кислый гексацианоферрат (II) алкил- или ариламмония выпадает в осадок.

*Вопросы для контроля:*

1. Что такое качественная реакция?
2. Каким требованиям должна удовлетворять качественная реакция?
3. Как можно отличить ароматические углеводороды от алифатических?

## Практическая часть

### 4.1.8.1. Алифатические углеводороды

Реактивы: ацетат натрия, натронная известь, этиловый спирт, серная кислота, песок, карбид кальция, бромная вода, раствор перманганата калия, аммиачный раствор оксида меди (I).

Оборудование: пробирка с газоотводной трубкой, штатив, лапка штатива, горелка.

А) В пробирку с газоотводной трубкой помещают смесь, состоящую из одной части обезвоженного тонкоизмельченного ацетата натрия и двух частей натронной извести (NaOH и CaO). Общий объем смеси - около 1/3 по высоте пробирки. Закрепляют пробирку в штативе в горизонтальном положении, нагревают ее в пламени горелки. Выделяющийся газ пропускают через растворы бромной воды, перманганата калия и аммиачного раствора оксида меди (I).

Б) В пробирку с газоотводной трубкой помещают 1 мл этилового спирта, 3 мл серной кислоты и добавляют немного «кипелок» для равномерного кипения (песок). Нагревают пробирку в пламени горелки. Выделяющийся газ пропускают через растворы бромной воды, перманганата калия и аммиачного раствора оксида меди (I).

В) В сухую пробирку помещают кусочек карбида кальция и приливают воду, быстро закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой и выделяющийся газ пропускают через растворы бромной воды, перманганата калия и аммиачного раствора оксида меди (I).

*Изменяется ли окраска растворов? Почему?*

### 4.1.8.2. Спирты

Реактивы: пропиловый спирт, изопропиловый спирт, раствор Бекмана, раствор 2,4-динитрофенилгидразина, раствор Фелинга.

Оборудование: круглодонные колбы, обратный холодильник, колбы на 100 мл.

Студенту выдается пропиловый или изопропиловый спирты в пронумерованных пробирках. Задача студента определить в какой пробирке какой спирт находится. Для этого в течение 5 мин кипятят с обратным холодильником 1 мл спирта с 10 мл раствора Бекмана. Реакционную смесь перегоняют, собирая несколько миллилитров дистиллата в приемник с раствором 2,4-динитрофенилгидразина. Выпадение осадка указывает на то, что окисление прошло и образовалось карбонильное соединение. Другую часть дистиллата собирают в приемник с раствором Фелинга. Выделение красного или желтого осадка при нагревании свидетельствует о том, что образовавшееся карбонильное соединение является альдегидом.

### 4.1.8.3. Фенолы и нафтолы

Реактивы: фенол, пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирогаллол,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолы, универсальная индикаторная бумага, 10%-ный раствор FeCl<sub>3</sub>.

Оборудование: пробирки, пипетки.

Студенту выдается набор веществ: фенола, пирокатехина, резорцина, гидрохинона, пирагаллола,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтола. Задача студента идентифицировать вещества, используя качественную реакцию водных растворов фенолов и нафтолов с хлоридом железа (III), а так же с едким натром и нитратом серебра. Реакции с едким натром и нитратом серебра проводят следующим образом: на фильтровальную бумагу капают по 1 капле исследуемых растворов и в центр каждого пятна наносят по 1 капле 2н NaOH или по 1 капле нитрата серебра. По окраске растворов идентифицируют вещества, используя таблицу 7. Так же обращают внимание на скорость восстановления серебра различными фенолами.

Таблица 7

Название фенола	Окрашивание водных растворов хлорным железом	Окрашивание водных растворов едким натром	Окрашивание водных растворов нитратом серебра
фенол	темное (черное)	-	-
пирокатехин	зеленое	зеленое (сразу же), которое со временем переходит в желтое (образование охинона)	коричневое (быстро)
резорцин	фиолетовое	слабо выраженное кольцо коричневого цвета (только через некоторое время)	побурение раствора (очень слабо и медленно)
гидрохинон	зеленое, очень быстро переходящее в желтое (окисление гидрохинона в хинон)	желтое с зеленой каемкой по периферии (постепенно)	коричневое (быстро)
пирагаллол	красное	темно-коричневое (сразу же)	коричневое, на поверхности пленка металлического серебра (быстрее всего)
$\alpha$ -нафтол	бело-сиреневый	-	-
$\beta$ -нафтол	желтый	-	-

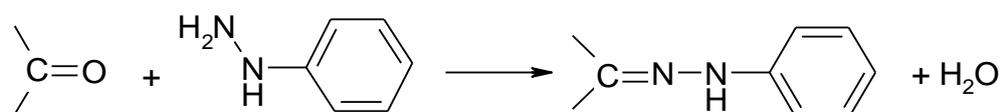
#### 4.1.8.4. Карбонильные соединения

Реактивы: кетон (ацетон), альдегид (глюкоза, *пара*-диметиламинобензальдегид, салициловый альдегид, коричный альдегид), фенилгидразин, гидросульфит натрия, реактив Фелинга.

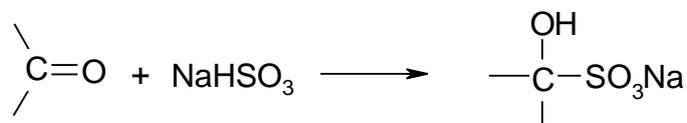
Оборудование: пробирки, пипетки.

Студенту выдается набор растворов, среди которых имеются карбонильные соединения (например, ацетон) и соединения, не содержащие карбонильную группу. Задача студента провести качественные реакции на карбонильную группу и определить, в какой пробирке находится кетон.

А) **Реакция с фенилгидразином.** К пробам исследуемых растворов наливают по 1 мл фенилгидразина. Осадок фенилгидразона выпадает только в случае карбонильного соединения:



Б) **Реакция с гидросульфитом натрия.** К пробам исследуемых растворов наливают по 1 мл насыщенного раствора гидросульфита натрия и взбалтывают. В случае карбонильного соединения вскоре появляются бесцветные кристаллы гидросульфитного производного.



В) **Реакция с реактивом Фелинга.** К пробам исследуемых растворов приливают по 1 мл реактива Фелинга. Верхнюю часть содержимого пробирки нагревают в пламени горелки до начала кипения и наблюдают. Появление желтого или красного осадка оксида меди (I) свидетельствует о наличии альдегидной группы.

#### 4.1.8.5. Качественная реакция на сложные эфиры

Реактивы: этиловый (метиловый) эфир монохлоруксусной кислоты, метиловый эфир коричной кислоты, гидросиламин, раствор FeCl<sub>3</sub>, насыщенный спиртовой раствор едкого кали, раствор соляной кислоты

Оборудование: пробирки, пипетки.

В пробирке нагревают 2-3 капли сложного эфира с 2 каплями насыщенного раствора солянокислого гидросиламина в метиловом спирте и оставляют **стоять** на 1 мин. Затем добавляют 1 каплю насыщенного спиртового раствора едкого кали и осторожно нагревают до начала кипения. После охлаждения смесь подкисляют 3-5 каплями соляной кислоты и добавляют 1 каплю раствора FeCl<sub>3</sub>. В

зависимости от природы сложного эфира и его количества возникает розовая, красная или фиолетовая окраска.

#### 4.1.8.6. Амины

**Реактивы:** первичный амин (анилин, раствор сульфаниловой кислоты в NaOH), третичный амин (пиридин, хиолин, диметиланилин), газетная бумага,  $K_2Cr_2O_7$ , хлорная известь ( $CaOCl_2$ ),  $\beta$ -нафтол, гексацианоферрат (II) калия,  $CHCl_3$ , NaOH.

**Оборудование:** пробирки, пипетки, предметные стекла.

Студенту выдается набор двух растворов: первичный и третичный амин. Задача студента провести цветные реакции на анилин, реакцию с гексацианоферратом (II) калия и с азотистой кислотой, а так же изонитрильную пробу и установить, в какой пробирке какой амин находится.

А) **Цветная реакция на анилин с лигнином.** Каплю исследуемых растворов помещают на кусочек газетной бумаги, которая всегда содержит много лигнина. В случае анилина немедленно появляется желто-оранжевое пятно. При нанесении раствора, содержащего анилин, на образец другой бумаги окраска пятна меняется. Это зависит от того, что, чем лучше сорт бумаги, тем меньше в ней древесной массы и тем слабее окраска пятна. На фильтровальной бумаге или на ватмане, которые представляют собой чистую клетчатку и не содержат лигнина, окрашивания не возникает.

Б) **Цветная реакция на анилин с  $K_2Cr_2O_7$ .** По капле исследуемых растворов помещают на предметное стекло и добавляют каплю 0,5 н  $K_2Cr_2O_7$  и каплю  $H_2SO_4$ . В случае анилина (вследствие его окисления) появляется темно-синее окрашивание.

В) **Цветная реакция на анилин с хлорной известью ( $CaOCl_2$ ).** По капле исследуемых растворов помещают на предметное стекло и добавляют каплю хлорной извести ( $CaOCl_2$ ). В случае анилина появляется темно-фиолетовое окрашивание, переходящее в темно-синее.

Г) **Реакция с азотистой кислотой.** К небольшой пробе исследуемых растворов добавляют несколько кристаллов  $NaNO_2$  и 0,5 мл HCl. В случае ароматического первичного амина при дальнейшем добавлении  $\beta$ -нафтола образуются азокрасители.

Д) **Реакция с гексацианоферратом (II) калия.** К 2 каплям исследуемых растворов добавляют 2 мл воды и взбалтывают. К полученным смесям добавляют по 1-2 мл концентрированного раствора гексацианоферрата (II) калия. В случае третичного амина при подкислении соляной кислотой выпадает осадок гексацианоферрата (II) ариламмония.

Е) **Изонитрильная проба.** К пробам исследуемых растворов добавляют по 0,5 мл  $CHCl_3$  и 0,5 мл NaOH. Только в случае первичного амина появляется характерный неприятный запах изонитрила.

*В отчете пишут наблюдения, уравнения всех проделанных реакций и называют полученные вещества. Делают вывод о сходстве и различии свойств*

алифатических углеводородов. Описывают принцип, который использовался при идентификации веществ.

**Вопросы коллоквиума:**

1. Как можно различить альдегиды и кетоны?
2. Как можно отличить ароматические карбонильные соединения от алифатических?
3. С помощью каких реакций можно отличить первичные, вторичные и третичные амины?

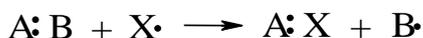
## 4.2. Получение и изучение свойств органических соединений

### 4.2.1. Алифатические углеводороды и их производные

#### 4.2.1.1. Реакции замещения в углеводородах

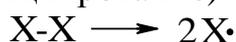
Для алифатических углеводородов наиболее характерны реакции радикального замещения.

Реакции радикального замещения - реакции замещения, которые осуществляются путем гомолитического разрыва связей в молекуле субстрата. Схематически реакция радикального замещения может быть выражена (уравнением):

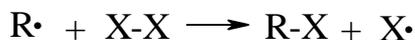
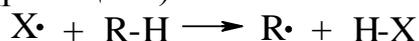


Перенос радикальных свойств на другие молекулы может очень часто повторяться в определенной циклической последовательности, при этом протекают целые цепи радикальных реакций:

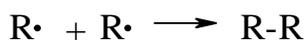
1. Реакция зарождения цепи (инициирование)



2. Реакция переноса цепи (рост цепи)



3. Реакция обрыва цепи



Для алифатических углеводородов гетеролитический разрыв связи C-H затруднен ввиду ее малой полярности. Ввиду неизбирательного течения реакции, радикальное галогенирование насыщенных углеводородов в лабораторном органическом синтезе не применяется, хотя в промышленности эта реакция имеет большое значение.

Вопросы для контроля:

1. Какие существуют типы инициирования радикального процесса? Приведите примеры.

2. Какой бромлирующий агент помимо элементарного брома можно использовать в реакциях радикального замещения? В чем его преимущество?

## Практическая часть

### 4.2.1.1.1. Синтез хлористого бензила.



Реактивы: толуол 13,8 г; перманганат калия 200 г; соляная кислота ( $d=1,19 \text{ г/см}^3$ ) 250 мл; серная кислота ( $d=1,84 \text{ г/см}^3$ ) 50 мл.

Оборудование: круглодонная колба, трехгорлая колба, капельная воронка, водяной холодильник, термометр, газопроводящая трубка.

Установка для хлорирования изображена на рис. 47. Она состоит из двух частей: генератора хлора и реакционного сосуда. Генератор хлора представляет собой колбу Вюрца емкостью 500 мл, в горло которой вставлена капельная воронка. В колбу помещают около 200 г перманганата калия и из капельной воронки по каплям добавляют концентрированную соляную кислоту. Выделяющийся при этом хлор осушают, пропуская его через склянку Тищенко с концентрированной серной кислотой, и через предохранительную склянку вводят в реакционный сосуд.

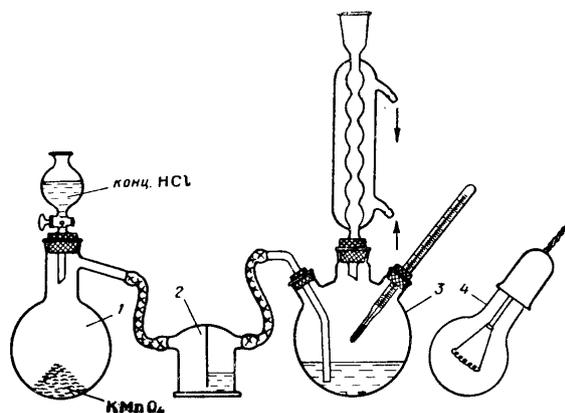


Рис. 47. Установка для фотохлорирования толуола

1 - генератор хлора; 2 - осушительная склянка;

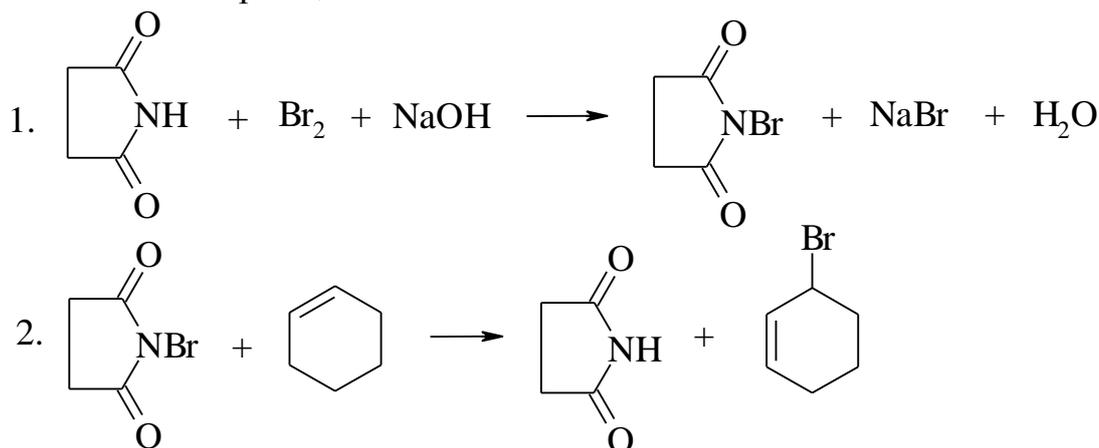
3 - реакционная колба; 4 - источник света

Реакционный сосуд представляет собой трехгорлую колбу с обратным холодильником, газоподводящей трубкой и термометром, шарик которого должен хорошо омываться парами жидкости, находящейся в колбе. В колбу помещают 13,8 г толуола, нагревают его до кипения и при освещении колбы лампой в 500 Вт пропускают в колбу ток хлора с такой скоростью, чтобы газ полностью

поглощался. Пропускание хлора продолжают до тех пор, пока температура паров внутри колбы не повысится до 157°C. Лампу выключают, продукт реакции охлаждают и перегоняют в вакууме из колбы с дефлегматором. Выход хлористого бензила 15 г (80% от теоретического), т. кип. 69°C при 15 мм рт. ст.

**ПРИМЕЧАНИЕ:** Продукты хлорирования толуола являются сильными лакриматорами. Поэтому по окончании работы всю посуду, не вынося из тяги, следует залить концентрированным раствором аммиака и оставить на сутки, после чего можно мыть ее обычным способом.

#### 4.2.1.1.2. Синтез 3-бромциклогексена.



**Реактивы:** сукцинимид 16 г; бром 26 г (8,5 мл); гидроксид натрия 6,4 г; циклогексен 37 г (45 мл); четыреххлористый углерод 15 мл; хлористый кальций.

**Оборудование:** круглодонные колбы на 100 и 200 мл, воронка Бюхнера, колба Бунзена, механическая мешалка.

**Получение N-бромсукцинимида.** В круглодонную колбу на 100 мл, снабженную механической мешалкой и охлаждаемую смесью льда с солью, наливают 6,4 г гидроксида натрия в 40 мл воды и прибавляют 16 г сукцинимида. Как только сукцинимид растворится, добавляют медленно по каплям при энергичном перемешивании и охлаждении в течение 20-40 мин 8,5 мл брома. Выделившийся бромсукцинимид отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно промывают ледяной водой и сушат в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием. Выход 21 г (75% теоретического). Хорошо отмытое вещество без дальнейшей очистки пригодно для радикального бромирования. Для очистки бромсукцинимид можно перекристаллизовать из небольшого количества воды, заранее подогретой до 80°C.

**Бромирование циклогексена.** В круглодонную колбу на 150-200 мл помещают 37 г (45 мл) циклогексена и 14,2 г бромсукцинимида. Реакционную смесь осторожно нагревают с обратным холодильником на водяной бане в течение 1,5 ч. После охлаждения до комнатной температуры выпавший сукцинимид отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 15 мл четыреххлористого углерода и сушат в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием (регенерируется 7,5 г сукцинимида). Из фильтрата отгоняют растворитель, остаток перегоняют в

вакууме. Выход 3-бромциклогексена 9 г (72% теоретического), т. кип. 45-47°C при 10 мм рт. ст., 68-70°C при 17 мм рт. ст.

**Вопросы коллоквиума:**

1. Дайте определение цепному радикальному процессу.
2. Как изменяется способность к радикальному замещению при переходе от первичных к вторичным и третичным алкильным радикалам? Ответ поясните.
3. Как изменяется способность радикала к делокализации неспаренного электрона при введении как электронодонорных, так и электроноакцепторных заместителей?

**4.2.1.2. Реакции электрофильного присоединения к кратным связям**

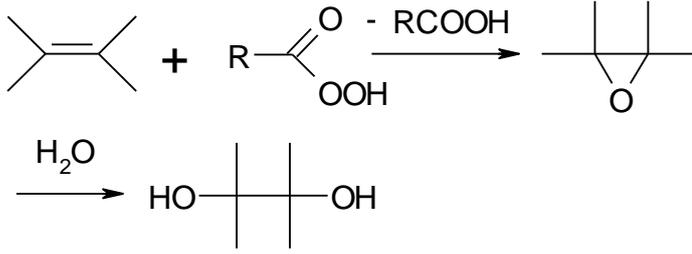
Реакции непредельных соединений (субстраты), в которых новая связь между атомом углерода и реагирующей частицей образуется за счет  $\pi$ -электронов кратной связи, называется *электрофильными*. В свою очередь реагенты, образующие новую связь за счет электронной пары реагирующего с ним вещества, называются *электрофильными реагентами*.

Реакции присоединения галогенов, галогеноводородов, воды к олефинам являются реакциями электрофильного присоединения.

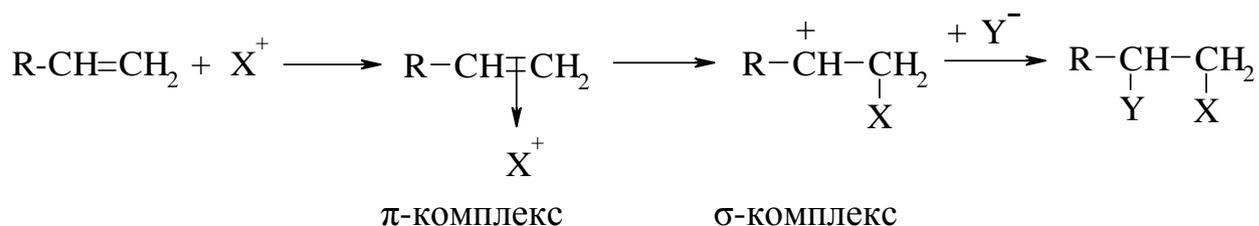
Таблица 8

**Наиболее важные реакции электрофильного присоединения к двойной связи C=C**

Реакция	Описание
	Присоединение HBr, HCl, HI с образованием алкилгалогенидов
	Присоединение H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> с образованием кислых сульфатов
	Кислотная гидратация
	Присоединение спиртов
	Присоединение галогенов

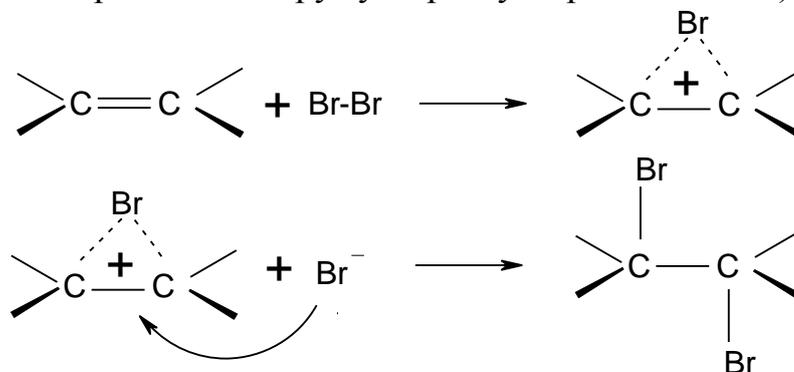
Реакция	Описание
 <p> <math>\text{C}_3\text{H}_6 + \text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OOH} \xrightarrow{-\text{RCOOH}} \text{C}_3\text{H}_6\text{O}</math>  <math>\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{HO}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{OH}</math> </p>	<p>Эпокси́дирование и гидрокси́лирование</p>

Реакции электрофильного присоединения обозначаются символом  $\text{Ad}_E$ . В общем случае механизм реакции присоединения реагента  $\text{X}^+$  к молекуле олефина можно представить следующим образом. Первой, быстрой и обратимой стадией взаимодействия является образование  $\pi$ -комплекса между реагентом и  $\pi$ -электронами двойной связи, за которой следует необратимая, медленная стадия перестройки этого комплекса в  $\sigma$ -комплекс или карбениевый ион. Последний далее присоединяет нуклеофильную частицу  $\text{Y}^-$



Электрофильное присоединение протонных кислот к несимметрично замещенным олефинам протекает согласно правилу Марковникова: атом водорода присоединяется к углеродному атому с наибольшим числом водородных атомов.

Электрофильное присоединение протекает в большинстве случаев исключительно как *транс*-присоединение (для строения возникающего соединения это имеет значение только в том случае, если при этом образуются два асимметрических углеродных атома, или в циклических соединениях, где исключено свободное вращение вокруг углерод-углеродной связи).



Вопросы для контроля:

1. В каких растворителях проводят галогенирование непредельных соединений?

2. В каких условиях и при какой температуре обычно осуществляют бромирование олефинов? Ответ поясните.

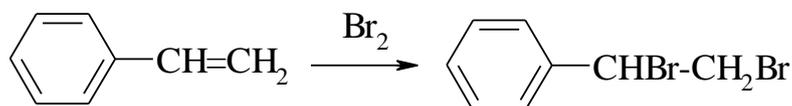
3. Почему для гидратации олефинов необходимо присутствие минеральных кислот? Приведите механизм реакции.

4. В присутствии каких катализаторов происходит электрофильное присоединение воды, спиртов и кислот к ацетиленам? Приведите примеры.

5. Какие электрофильные реагенты применяются в реакциях эпексидирования?

### Практическая часть

#### 4.2.1.2.1. Синтез дибромстирола.



**Реактивы:** стирол 2,7 мл,  $d=0,906$  г/мл (0,025 моль), бром 1,35 мл,  $d=3,102$  г/мл (0,025 моль), хлороформ 15 мл.

**Оборудование:** круглодонная колба на 50 мл, холодильник Либиха, аллонж, термометр, магнитная мешалка.

В круглодонную двухгорлую колбу на 50 мл, снабженную воздушным холодильником и термометром, помещают раствор 2,7 мл стирола в 7 мл  $\text{CHCl}_3$ . К раствору стирола через воздушный холодильник с помощью капельной воронки добавляют при перемешивании на магнитной мешалке порциями раствор 1,35 мл брома в 7 мл  $\text{CHCl}_3$ . Температура реакционной смеси не должна подниматься выше  $15^\circ\text{C}$  и опускаться ниже  $5^\circ\text{C}$  (реакционная смесь твердеет). После добавления всего количества брома, реакционную смесь выдерживают 1 час при температуре  $20^\circ\text{C}$ . Затем растворитель отгоняют на роторном испарителе. Полученный дибромстирол перекристаллизовывают из этилового спирта.

1,2-дибромэтилбензол – белое кристаллическое вещество.

Выход 6,0 г (91%).

#### Вопросы коллоквиума

1. Приведите механизм реакции электрофильного присоединения.

2. Сформулируйте правило Марковникова, согласно которому происходит гидрогалогенирование олефинов. Когда данное правило не соблюдается?

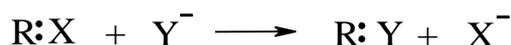
3. Как меняется реакционная способность галогенводородов в реакции  $\text{Ad}_E$  в ряду  $\text{HI} - \text{HBr} - \text{HCl}$ ?

### 4.2.1.3. Реакции нуклеофильного замещения атомов галогена в галогенопроизводных углеводородов

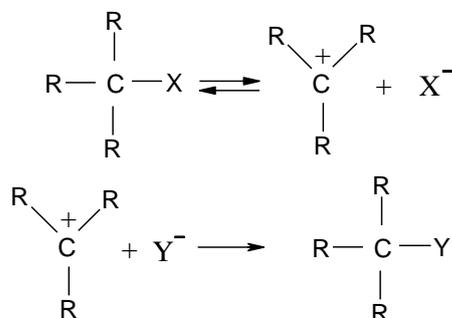
Галогенопроизводные углеводородов являются наиболее важными соединениями в разнообразных органических синтезах, а значительная доля превращений, происходящих с галогенопроизводными, состоит в нуклеофильном замещении галогена. Протеканию данной реакции способствуют сильная поляризация связи C-Hal и большая подвижность галогена как уходящей группы. Однако в зависимости от строения углеводородного радикала R в молекуле R-Hal скорость реакции нуклеофильного замещения может варьироваться в широких пределах. Галогенопроизводные углеводородов, содержащие галоген при первичном или вторичном углеродном атоме, реагируют в основном по механизму S<sub>N</sub>2.

Соединения, которые легко отщепляют галоген вследствие повышенной стабильности образующегося при этом карбокатиона, реагируют по механизму S<sub>N</sub>1. Сюда относят галогенопроизводные с галогеном при третичном углеродном атоме, соединения с галогеном в бензильном или аллильном положении.

Схематически реакция нуклеофильного замещения может быть выражена:

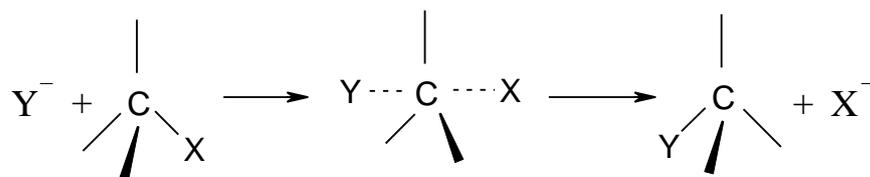


В случае реакции S<sub>N</sub>1 оттягивание электронов электроотрицательной группой X вызывает диссоциацию молекулы RX на сольватированные ионы, которые затем реагируют с другим веществом, участвующим в реакции, давая конечный продукт.



При образовании карбокатиона углеродный атом, ранее связанный с заместителем X, переходит из состояния  $sp^3$ - в состояние  $sp^2$ -гибридизации, для которого характерно нахождение трех занятых  $sp^2$ -орбиталей в одной плоскости, и  $p$ -орбитали, в данном случае вакантной, расположенной перпендикулярно этой плоскости. При таком строении карбокатиона взаимодействие его с анионом  $Y^-$  может осуществляться с одинаковой вероятностью с любой стороны плоскости  $\sigma$ -связей, что приведет в случае замещения при хиральном центре к образованию равных количеств D и L (R и S) изомеров. Если исходное соединение представляло собой чистый оптический изомер, замещение по механизму S<sub>N</sub>1 приведет к рацемизации, т.е. к потере оптической активности в продукте замещения.

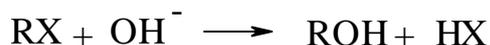
В реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения ( $S_N2$ ) происходит синхронный разрыв связи C-X и образование связи C-Y:



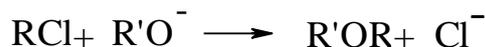
В переходном состоянии центральный атом углерода проходит через состояние пентакоординированное состояние причем его  $p$ -орбиталь осуществляет одновременную связь как с X, так и с Y.

Стереохимическим следствием представленной схемы является обращение конфигурации центрального углеродного атома, что в случае оптически активного соединения проявляется в переходе от соединения D (R)-ряда к продукту замещения L (S)-ряда, и наоборот.

Гидролиз галогенопроизводных углеводородов представляет собой реакцию нуклеофильного замещения галогена на гидроксил путем нагревания галогенопроизводного с водной щелочью и приводит к образованию спиртов.



Алкилированием алкоголятов или фенолятов галогеналканом можно получить простые эфиры по способу Вильямсона.



Взаимодействие аммиака с галогенопроизводными углеводородов приводит к образованию аминов; взаимодействие аммиака с галогенозамещенными жирными кислотами приводит к получению аминокислот. Так, например, синтезируют аминокислоту из хлоруксусной кислоты.

Алкилирование аммиака галогеналкилами всегда приводит к смеси продуктов моно – и полиалкилирования, так как уже вступившая алкильная группа повышает нуклеофильную силу амина по сравнению с незамещенным аммиаком, и амин, несмотря на низкую концентрацию в реакционной смеси, начинает успешно конкурировать с аммиаком в реакции с галогеналканом. Поэтому для получения индивидуальных моно- и диалкиламинов в лаборатории применяют обходные методы.

Алкилированием первичных и вторичных аминов могут быть получены третичные амины с хорошим выходом, а при действии галогеналкана на третичные амины образуются соли четвертичных аммониевых оснований.

*Вопросы для контроля:*

1. Как выбор растворителя оказывает влияние на протекание реакции замещения по механизму  $S_N1$  и  $S_N2$ ?

2. Какие продукты образуются при гидролизе геминальных ди- и тригалогенопроизводных, содержащих при одном углеродном атоме несколько атомов галогена? Приведите примеры.

## Практическая часть

### 4.2.1.3.1. Синтез солянокислого триэтилбензиламмония.



Реактивы: хлористый бензил 12,6 г; триэтиламин 10,1 г; ацетон.

Оборудование: круглодонная колба на 100 мл, водяной холодильник, воронка.

В круглодонную колбу на 100 мл, снабженную обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой, помещают 30 мл ацетона, 10,1 г высушенного над КОН и перегнанного триэтиламина и 12,6 г хлористого бензила. Смесь нагревают на водяной бане до слабого кипения в течение 1 ч, затем охлаждают до комнатной температуры, отфильтровывают, ацетон упаривают. Выход солянокислого триэтилбензиламмония 20 г (90% от теоретического).

### *Вопросы коллоквиума*

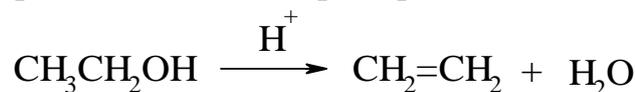
1. Приведите механизм реакции нуклеофильного замещения по типу  $S_N1$  и  $S_N2$ .
2. Почему в результате реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения происходит обращение конфигурации центрального углеродного атома?
3. Как строение углеводородного радикала оказывает влияние на преимущественное течение реакции замещения по тому или другому механизму?

### 4.2.1.4. Реакции элиминирования

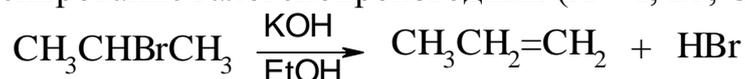
При отщеплении (элиминировании) от соседних углеродных атомов молекулы двух одновалентных групп образуются кратные углерод-углеродные связи. При гетеролитическом процессе одна из отщепляющихся групп обычно является протоном, другая - нуклеофильной частицей X.

Различают следующие важнейшие типы реакций отщепления в зависимости от вида частицы X:

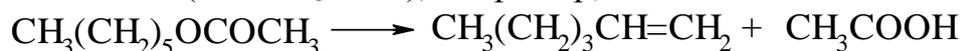
- 1) Дегидратация спиртов (X = OH), например,



- 2) Дегидрогалогенирование галогенопроизводных (X = I, Br, Cl), например,



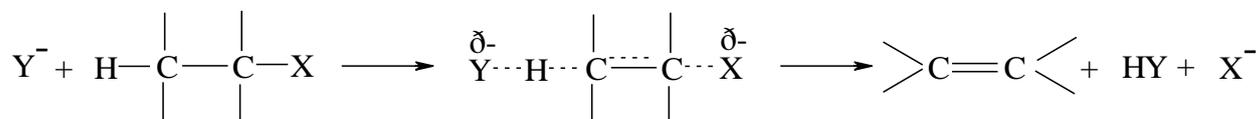
- 3) Пиролиз ацетатов (X = CH<sub>3</sub>COO), например,



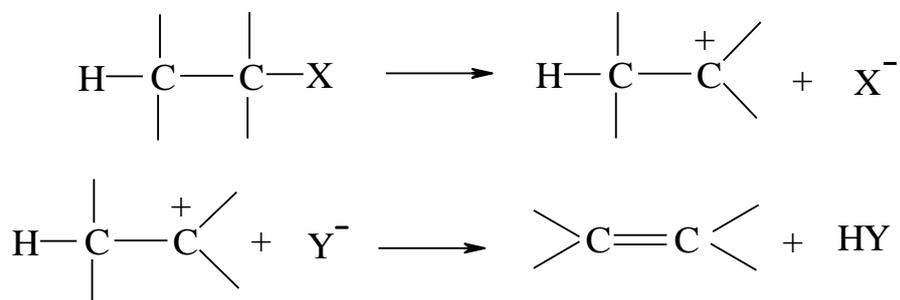
- 4) Расщепление четвертичных аммониевых оснований по Гофману, например,



При отщеплении элементов НХ от фрагмента Н-С-С-Х связи Н-С и С-Х могут разрываться либо одновременно, либо последовательно. Одновременное (синхронное, согласованное) отщепление протона и аниона Х<sup>-</sup> возможно лишь при участии основания Y<sup>-</sup> и представляет собой бимолекулярный процесс (символ E2). Роль основания в этой стадии обычно состоит в связывании протона.



При мономолекулярном элиминировании (символ E1) сначала происходит медленная диссоциация исходной молекулы на анион Х<sup>-</sup> и карбокатион (эта стадия тождественна первой стадии реакции S<sub>N</sub>1). Во второй, быстрой стадии происходит отщепление протона под действием основания Y<sup>-</sup> и образование олефина:



При отщеплении элемента НХ от соединения, содержащего группу Х не при первичном атоме углерода, протон отщепляется от наименее гидрогенизированного углеродного атома из двух, находящихся по соседству с группой С-Х (правило Зайцева).

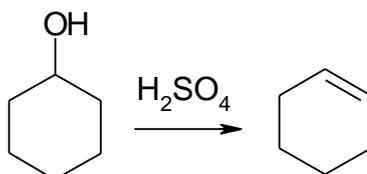
*Вопросы для контроля:*

1. Приведите примеры отщепления двух молекул галогеноводорода от 1,2-дигалогензамещенных, в которых в зависимости от строения углеводородного остатка образуются либо алкадиены либо ацетилены.

2. Какие водоотнимающие средства применяются для дегидратации спиртов? Какие осторожности нужно соблюдать при использовании концентрированной серной кислоты? Почему?

## Практическая часть

### 4.2.1.4.1. Синтез циклогексена.



**Реактивы:** циклогексанол 20 г; концентрированная серная кислота 2 мл; хлорид натрия; хлорид кальция.

**Оборудование:** круглодонная колба на 100 мл, дефлегматор, водяной холодильник, аллонж, термометр, плоскодонная колба вместимостью 50 мл, делительная воронка.

В круглодонную колбу на 100 мл вносят 20 г циклогексанола и 2 мл концентрированной серной кислоты. Колбу снабжают коротким дефлегматором (4-5 "елочек"), нисходящим холодильником и приемником, который охлаждают в бане со льдом. Реакционную смесь нагревают на плитке или на песчаной бане до 150-160°C и собирают медленно отгоняющийся дистиллат в приемник. Через 2 часа нагревание прекращают и прибавляют к дистиллату хлорид натрия до образования насыщенного водного раствора, отделяют циклогексен в делительной воронке и сушат его прокаленным хлоридом кальция. Затем, предварительно отфильтровав осушитель, перегоняют.

С полученным продуктом следует провести качественные реакции с бромной водой и раствором перманганата калия.

#### 4.2.1.4.2. Синтез фенилацетилена.



**Реактивы:** (1,2-дибромэтил)бензол 26,4 г; гидроксид калия 24 г; метанол 25 мл; поташ прокаленный.

**Оборудование:** колба круглодонная на 200 мл, водяной холодильник, плоскодонная колба вместимостью 100 мл, механическая мешалка, делительная воронка.

В колбу помещают 24 г KOH в 25 мл метанола и нагревают с обратным холодильником. Затем в течение 1,5 часа прибавляют порциями 26,4 г (1,2-дибромэтил)бензола. Смесь кипятят при перемешивании в течение 30 мин, затем охлаждают и смешивают с 40 мл воды. Смесь переносят в делительную воронку и экстрагируют тремя порциями эфира по 20 мл. Эфирные вытяжки объединяют и сушат прокаленным поташом. Затем эфир отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме. Т кип. = 100°C (10 мм рт. ст.).

#### **Вопросы коллоквиума**

1. Приведите стадии реакции элиминирования по типу E1 и E2.
2. Приведите примеры влияния температуры как фактора, определяющего протекание реакции по механизму нуклеофильного замещения либо элиминирования.
3. Сформулируйте правило Зайцева и правило Гофмана, согласно которым происходит элиминирование. Какие факторы оказывают влияние на протекание элиминирования по тому или иному направлению? Приведите примеры.

## 4.2.2. Ароматические углеводороды. Электрофильное замещение в ароматическом ряду

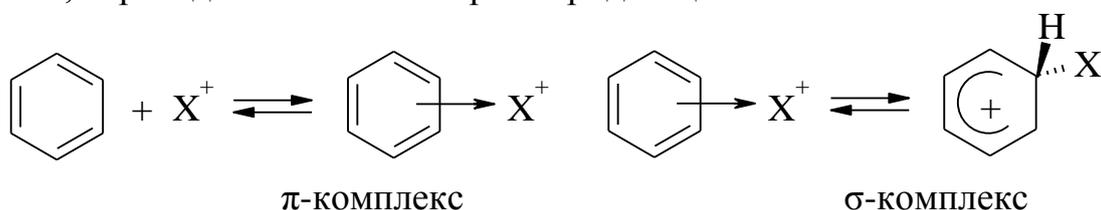
Для ароматических соединений характерны реакции электрофильного замещения. Важными реакциями этого типа являются: нитрование, сульфирование, алкилирование, ацилирование, азосочетание.

Все реакции электрофильного замещения экзотермичны.

### Механизм электрофильного замещения в ароматическом ядре

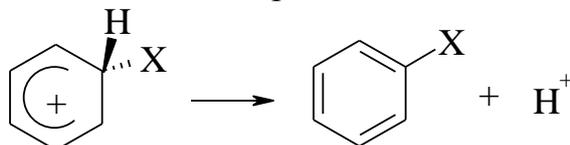
Реакции электрофильного замещения протекают по механизму  $S_{E2\text{аром}}$ . Электрофильными реагентами могут быть катионы с вакантной орбиталью на реакционном центре, молекулы с вакантной орбиталью на реакционном центре, молекулы с сильно поляризованной связью, которая разрывается по ионному механизму в процессе электрофильного замещения. Реакция электрофильного замещения начинается с образования  $\pi$ -комплекса. Это быстрая и обратимая стадия. При этом  $\pi$ -электронная система ароматического ядра выступает как донор электронов, а электрофильный реагент действует как акцептор.

$\pi$ -Комплекс превращается в положительно заряженный  $\sigma$ -комплекс, являющийся, следовательно, карбокатионом, в котором электрофил связан с ароматическим ядром  $\sigma$ -связью, а положительный заряд делокализован между пятью атомами углерода. Атом, к которому присоединился электрофильный реагент, переходит в состояние  $sp^3$ -гибридизации.



В ряде случаев  $\sigma$ -комплексы могут быть выделены в виде солей.

$\sigma$ -Комплексы, теряя протон, превращаются в продукты электрофильного замещения. При этом восстанавливается ароматическая система.



Если X - алкильная или сульфогруппа, то стадия распада  $\sigma$ -комплекса обратима. Все же перечисленные выше другие реакции электрофильного замещения необратимы.

### Влияние заместителей на электрофильное замещение

Место и скорость вступления нового заместителя в ароматическое ядро определяется природой имеющегося заместителя (необходимо установить

характер электронного влияния заместителей на распределение заряда в ароматическом кольце) и характером атакующего агента.

Заместители по характеру взаимодействия с ароматическим кольцом делятся на две группы: электродонорные - OH, NH<sub>2</sub>, NHR, NR<sub>2</sub>, OR, NHCOR, алкилы и электроакцепторные - CN, COOH, COOR, CHO, COR, NO<sub>2</sub>, <sup>+</sup>NH<sub>3</sub>, <sup>+</sup>NR<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>2</sub>OR. К последней группе относятся и галогены.

Электродонорные заместители обладают положительным эффектом сопряжения (+M) и, за исключением алкильных групп, отрицательным индуктивным эффектом (-I), причем по абсолютному значению эффект сопряжения больше индуктивного эффекта. В связи с этим электродонорные заместители в ароматическом ядре в *орто*- и *пара*- положениях повышают электронную плотность и тем самым способствуют вступлению в эти положения электрофильного реагента.

У алкильных групп индуктивный эффект положительный (+I), так же как и эффект сопряжения, который в этом случае обусловлен σ,π-сопряжением, и получил название *сверхсопряжения* или *гиперконъюгационного эффекта*.

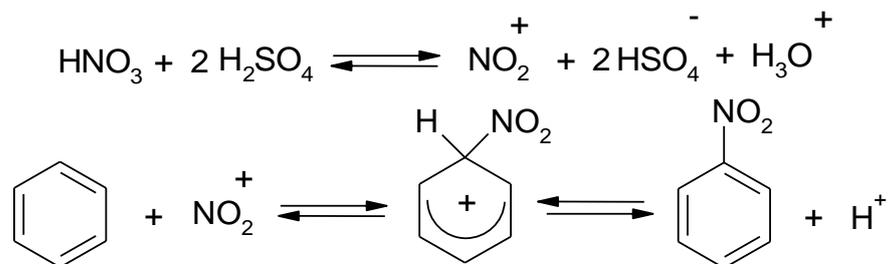
Электроакцепторные заместители, у которых и индуктивный эффект и эффект сопряжения являются отрицательными (-I, -M), понижают электронную плотность в ароматическом ядре, причем в наибольшей степени в *о*- и *п*-положении. В связи с этим электроакцепторные заместители затрудняют электрофильное замещение и направляют заместитель в *м*-положение.

Этому правилу лишь частично подчиняются галогены, так как у галогенов в отличие от других электроакцепторных заместителей эффект сопряжения имеет положительное значение (-I, +M).

#### 4.2.2.1. Нитрование

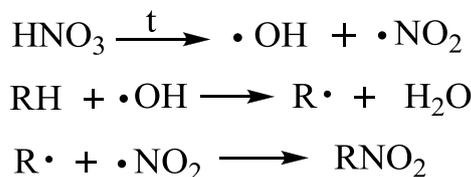
Введение в молекулу органического соединения нитрогруппы называется реакцией нитрования. Впервые ее осуществил Митчерлих при получении нитробензола.

В зависимости от природы субстрата и характера нитрующего агента механизм реакции может быть различным. Так, введение нитрогруппы в ароматическое ядро протекает по электрофильному механизму. Для наиболее распространенного случая нитрования смесью концентрированных азотной и серной кислот на примере бензола можно представить следующей схемой:



Электрофильный характер реакции определяется атакой на молекулу бензола нитроний - катиона NO<sub>2</sub><sup>+</sup> с образованием промежуточного σ - комплекса и последующем отщеплении протона.

Если для нитрования используется разбавленная азотная кислота, а в качестве субстрата углеводороды жирного ряда (реакция Коновалова, 1888), то процесс протекает по радикальному цепному механизму, который может осуществляться с участием азотной кислоты:



Для ароматического ряда выбор нитрующего агента определяется реакционной способностью нитруемого соединения в процессах электрофильного замещения. Для нитрования применяют азотную кислоту различной концентрации. При этом необходимо учитывать, что нитрование сопровождается образованием воды, которая, разбавляя азотную кислоту, может привести к остановке реакции. Во избежание влияния разбавления в реакционную среду в качестве водоотнимающего средства добавляют концентрированную серную кислоту.

Особенно широко применяют заранее приготовленные смеси азотной и серной кислот (нитрующие смеси) в соотношении 1:2. В лабораторной практике часто используется нитрующая смесь из нитрата натрия или калия и концентрированной серной кислоты.

Для получения нитросоединений ароматического и алифатического рядов используют также парафазное нитрование оксидами азота.

Реакция нитрования экзотермична, т.е. происходит с выделением тепла. Очень много теплоты выделяется также при разбавлении серной кислоты водой. Поэтому во многих случаях приходится прибегать к внешнему охлаждению содержимого колбы, а также практиковать медленное прибавление реагентов.

### Нитрующие агенты

Для ароматического ряда выбор нитрующего агента определяется реакционной способностью нитруемого соединения в процессах электрофильного замещения. При этом всегда необходимо учитывать, что нитрование сопровождается образованием воды, которая, разбавляя азотную кислоту, может привести к остановке реакции. Поэтому для нитрования применяется азотная кислота различной концентрации: 95-98% (пл. 1,5 г/см<sup>3</sup>), 60-65% (пл. 1,4 г/см<sup>3</sup>), 30-60%, а иногда даже 10%. Следует учитывать, что разбавленная азотная кислота в отличие от концентрированной действует на субстрат в большей степени как окислитель. Во избежание влияния разбавления в реакционную среду в качестве водоотнимающего средства добавляют концентрированную серную кислоту.

Особенно широко применяются заранее приготовленные смеси азотной и серной кислот (нитрующие смеси). Для их получения чаще всего используют

азотную кислоту плотностью 1,4 или 1,5 г/см<sup>3</sup> и 92-93%-ную серную кислоту. Последнюю иногда берут также в виде моногидрата (100%-ная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) или 10-20%-ного олеума. Во всех случаях выдерживают соотношение кислот 1:1. Большое практическое применение получил вырабатываемый химической промышленностью меланж, который состоит из концентрированной азотной кислоты, 7,5-9,0% серной кислоты и до 4,5% воды.

В лабораторной практике часто используется нитрующая смесь из нитрата натрия или калия и концентрированной серной кислоты. При взаимодействии названных реагентов образуется азотная кислота, которая и является нитрующим агентом. Недостатком таких смесей является образование в качестве отходов значительных количеств гидросульфатов, не находящихся широкого применения. Использование вместо солей натрия или калия нитрата аммония для приготовления так называемой нитросмеси Степанова позволяет затем использовать образующийся сульфат аммония в качестве удобрения.

К очень энергичным нитрующим агентам относится ацетил нитрат - продукт взаимодействия дымящей азотной кислоты с уксусным ангидридом CH<sub>3</sub>COONO<sub>2</sub>. Так как ацетилнитрат представляет собой взрывчатое вещество, его обычно применяют в виде сильно разбавленных растворов в уксусном ангидриде или тетрахлориде углерода, а процесс нитрования осуществляют при низких температурах.

Для получения нитросоединений ароматического и алифатического рядов используют также парофазное нитрование оксидами азота.

### Условия проведения реакции

**Порядок прибавления реагентов.** Этот фактор определяется реакционной способностью субстратов по отношению к электрофильным агентам. Соединения, имеющие электронодонорные заместители, облегчающие вхождение нитрогруппы в ядро, обычно нитруют прибавлением к субстрату нитросмеси. Наличие электроноакцепторных заместителей затрудняет нитрование, а поэтому исходное соединение прибавляют в нитросмесь.

Следует указать на высокую реакционную способность таких соединений, как амины и фенолы. Так как амины образуют с кислотами соли, в результате чего меняется ориентация вхождения нитрогруппы, то для получения *n*- и *o*-нитроанилинов необходимо предварительно защитить аминогруппу ацелированием. Чтобы обеспечить равномерное течение любой реакции нитрования без резкого повышения температуры, во всех случаях надо осуществлять постепенное прибавление реагентов.

**Концентрация нитрующего агента.** Как было сказано выше, нитрующий агент готовят смешением азотной кислоты с концентрированной серной, причем для мононитрования азотную кислоту вводят примерно в теоретически рассчитанном количестве, иногда несколько меньшем (на 1-5%), иногда с некоторым избытком (1-5%). Для получения полинитропроизводных применяют значительно больший избыток HNO<sub>3</sub> (на 10-20% от стехиометрического).

Концентрацию серной кислоты выбирают в зависимости от реакционной способности субстрата и от числа нитрогрупп, которое требуется ввести. Для получения моонитросоединений используется менее крепкая кислота, чем для тринитропроизводного. В практике нитрования обычно применяют купоросное масло (92-94%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), моногидрат и олеум с содержанием свободного  $\text{SO}_3$  10-20% и выше.

**Температура реакции.** Реакция нитрования экзотермична. При вхождении одной нитрогруппы выделяется 152,3-153,1 кДж/моль. Очень много теплоты выделяется также при разбавлении серной кислоты водой, образующейся в ходе реакции. Поэтому во многих случаях приходится прибегать к внешнему охлаждению содержимого колбы, а также практиковать медленное прибавление реагентов. Однако резкое понижение температуры внешним охлаждением иногда вызывает замораживание, что после его снятия может привести к спонтанному выбросу реакционной массы.

Для полноты проведения реакции нитрования, особенно при введении в ароматическое ядро второй или третьей нитрогруппы, реакционную смесь подвергают нагреванию.

**Нитрование в растворителях.** Создание гомогенных условий нитрования позволяет провести процесс в нужном направлении без осложнений. Во многих случаях эту проблему решает использование нитрующих смесей, так как один из компонентов является растворителем для данного субстрата. Кроме того, при проведении относительно небольшого числа реакций нитрования водной азотной кислотой применяются органические растворители: уксусная кислота, уксусный ангидрид, тетрахлорид углерода, хлороформ, хлорбензол, *o*-дихлорбензол. В условиях нитрования эти соединения не взаимодействуют с  $\text{HNO}_3$ , но обладают хорошей растворяющей способностью по отношению к исходным соединениям.

**Перемешивание.** Для увеличения контакта органического и неорганического слоев, а также для осуществления равномерного обогрева всей реагирующей массы используется перемешивание. Этот прием также способствует проведению реакции до конца и сокращению времени нитрования. Перемешивание проводят с помощью механических мешалок различного типа.

**Выделение нитросоединений.** В зависимости от агрегатного состояния и растворимости продуктов нитрования в нитросмеси используют различные способы выделения их в свободном виде. Если продукт реакции твердый и нерастворим в нитросмеси, то выделяют его фильтрованием, предварительно разбавив реакционную массу водой (кислотный слой приливают в воду!). В случае растворимости нитропродукта реакционную смесь осторожно по частям выливают на лед или в воду со льдом. В таком варианте выделения можно воспользоваться высаливанием с помощью  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и других солей. Использование хлорида натрия возможно только при отсутствии в реакционной смеси азотной кислоты или при ее незначительной концентрации (во избежание выделения хлора!).

Жидкие продукты реакции отделяют от кислотного слоя с помощью делительной воронки. Как правило, нитропродукты находятся в верхнем

органическом слое. Если для реакции использовался органический растворитель, то после разделения органический слой промывают водой, затем раствором соды, опять водой, высушивают и подвергают разгонке.

**Меры предосторожности.** В большинстве случаев реакции нитрования сопровождаются выделением оксидов азота, поэтому работу следует проводить в вытяжном шкафу. При использовании для синтезов дымящей азотной кислоты ( $d=1,5 \text{ г/см}^3$ ) необходимо работать в резиновых перчатках, чтобы исключить возможность сильных ожогов рук. Вследствие токсичности нитросоединений, которые могут проникать в организм даже через неповрежденную кожу, нужно избегать их попадания на незащищенные участки тела и в дыхательные пути.

*Вопросы для контроля:*

1. *Каковы основные стадии реакции нитрования? Какая частица является электрофилом в реакциях нитрования?*

2. *Какие нитрующие агенты существуют?*

3. *Какие существуют способы выделения из реакционной смеси получаемых нитросоединений?*

4. *В какое положение идет нитрование ацетанилида? Почему?*

## Практическая часть

### 4.2.2.1.1. Синтез нитробензола.

**Реактивы:** концентрированная азотная кислота, концентрированная серная кислота, бензол, 5%-ный раствор гидроксида натрия, хлорид кальция.

**Оборудование:** круглодонная колба, воздушный холодильник, водяная баня, делительная воронка, колба Вюрца.

В круглодонную колбу наливают 11 мл концентрированной азотной кислоты. При взбалтывании и наружном охлаждении холодной водой медленно добавляют 13 мл концентрированной серной кислоты. После охлаждения нитрующей смеси до комнатной температуры постепенно, по 1 мл вводят при непрерывной взбалтывании 10 мл бензола. Закончив приливание бензола, колбу закрывают пробкой с воздушным холодильником и содержимое нагревают на водяной бане 30 мин при  $60^\circ\text{C}$  (температура воды в бане), часто взбалтывая реакционную смесь и строго выдерживая температуру реакции.

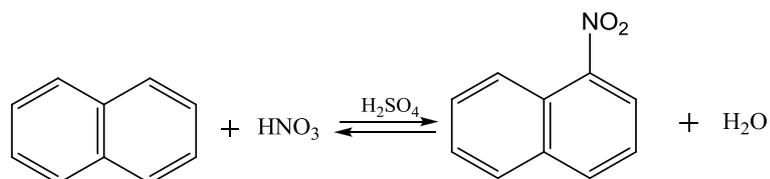
После завершения процесса колбу охлаждают водой до комнатной температуры и ее содержимое переливают в делительную воронку. Нижний слой (кислотный) сливают, а верхний (нитробензол) промывают последовательно водой, 5%-ным раствором гидроксида натрия (для нейтрализации остатка кислот) и снова водой. При проведении этих операций нитробензол будет находиться в нижнем слое. После промывания нитробензол сливают в сухую колбу и добавляют прокаленный хлорид кальция. Колбу закрывают пробкой с воздушным холодильником и нагревают на кипящей водяной бане до тех пор, пока жидкость не станет прозрачной. Затем ее переливают в колбу Вюрца (без хлорида кальция) и перегоняют с воздушным холодильником, собирая фракцию, кипящую при  $207^\circ\text{C}$ .

211°C. Нитробензол нельзя перегонять досуха во избежание разложения со взрывом побочного продукта реакции – *m*-динитробензола.

Нитробензол – маслянистая жидкость желтого цвета с запахом горького миндаля, легко растворяется в бензоле, ограниченно – в воде, растворяется в этиловом спирте и диэтиловом эфире. Т. кип. 210°C.

Хроматография: элюент: ацетон - петролейный эфир – бензол - метанол – водный раствор аммиака (конц.) (100:200:50:5:2). Проба в растворе ацетона.  $R_f=0.65$  (пластинки Sorbfil).

#### 4.2.2.1.2. Синтез 1- нитронафталина ( $\alpha$ -нитронафталина).



Реактивы: нафталин, серная кислота концентрированная, азотная кислота концентрированная, этиловый спирт.

Оборудование: фарфоровый стакан вместимостью 50 мл; термометр; мешалка.

В фарфоровом стакане смешивают 2,5 мл серной кислоты с 2 мл воды и приливают 2 мл азотной кислоты. Температуру реакционной смеси отслеживают термометром, который помещен в смесь и укреплен в штативе. Нитрующую смесь нагревают до 50°C и вносят 2,5 г хорошо измельченного нафталина. Реакционную смесь перемешивают на магнитной мешалке в течение 1 часа при 50°C. Затем температуру повышают до 60°C и перемешивают еще 1 час. После охлаждения реакционной массы полученный нитронафталин всплывает на поверхность кислоты в виде пористой лепешки. Продукт отделяют и промывают в фарфоровой чашке кипящей водой несколько раз. При этом с парами воды отгоняются остатки нафталина. Расплавленный нитронафталин выливают тонкой струей в стаканчик с холодной водой при сильном перемешивании. Застывший в виде мелких шариков продукт фильтруют и сушат на воздухе.

После того как нитронафталин высохнет, определяют выход. Выход 86% от теоретического.

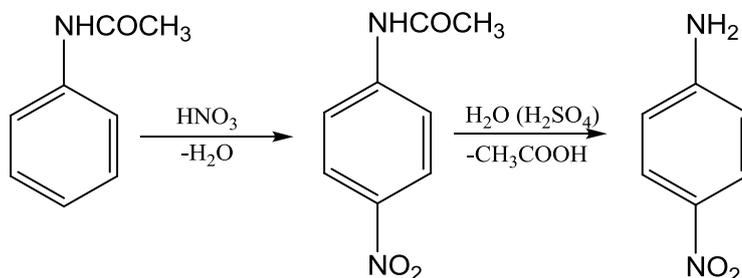
Проводят очистку  $\alpha$ -нитронафталина перекристаллизацией из этилового спирта. Выпавшие кристаллы после перекристаллизации отфильтровывают, высушивают. Затем определяют температуру плавления, растворимость и проводят ТСХ. Полученные данные сравнивают с теоретическими данными.

$\alpha$ -Нитронафталин – желтый кристаллический продукт с т. пл. 60°C. Растворяется в этаноле, эфире, хлороформе, ацетоне.

Хроматография: адсорбент: Sorbfil, элюент: ацетон – петролейный эфир – бензол – метанол – водный раствор аммиака (концентрированный) (100:200:50:2).  $\alpha$ -Нитронафталин вводится в ацетоновом растворе.  $R_f=0.8$ .

В отчете пишут все наблюдения, уравнения реакции и механизм нитрования нафталина. Делают вывод о полученном продукте по результатам идентификации.

#### 4.2.2.1.3. Синтез *p*-нитроацетанилида и *p*-нитроанилина.



Реактивы: ацетанилид, серная кислота концентрированная, 25%-ный раствор серной кислоты, азотная кислота концентрированная, 10%-ный раствор гидроксида натрия.

Оборудование: фарфоровый стакан вместимостью 50 мл; термометр; мешалка, колба.

В стаканчике на 50 мл растворяют при перемешивании 5 г ацетанилида в 10 мл концентрированной серной кислоте при температуре не выше  $40^\circ\text{C}$ . Затем в охлажденный до  $5^\circ\text{C}$  раствор медленно приливают при постоянном перемешивании смесь 4 мл концентрированной серной и 2,4 мл азотной кислоты, наблюдая за температурой, которая не должна быть выше  $15^\circ\text{C}$ . Реакционную смесь выдерживают при этой температуре 45 мин и выливают в 250-300 мл охлажденной льдом воды. Отбирают для анализа пробу вещества, которую сушат при температуре  $100\text{-}150^\circ\text{C}$ .

*p*-Нитроацетанилид - аморфное твердое вещество бледно-желтого цвета, труднорастворимое в большинстве органических растворителей, т. пл.  $210^\circ\text{C}$ .

Сырой *p*-нитроацетанилид помещают в колбу с обратным холодильником и кипятят с 26 мл 25%-ной серной кислоты до полного растворения. Горячий раствор фильтруют и подщелачивают 10%-ным раствором гидроксида натрия. После охлаждения выпавшие кристаллы *p*-нитроанилина отфильтровывают, промывают холодной водой и перекристаллизовывают из воды.

Выход 4 г (78% от теоретического из расчета на ацетанилид).

*p*-Нитроанилин - желтые кристаллы с т. пл.  $147^\circ\text{C}$ . Растворяется в этиловом спирте, ацетоне, эфире, плохо в воде.

Хроматография: адсорбент: Sorbfil, элюент: ацетон – петролейный эфир – бензол – метанол – водный раствор аммиака (концентрированный) (100:200:50:2).  $\alpha$ -Нитронафталин вводится в ацетоновом растворе.  $R_f=0.7$ .

Определяют выход полученного вещества, температуру плавления, растворимость и проводят ТСХ и сравнивают полученные результаты с теоретическими данными. Делают соответствующий вывод.

### Вопросы коллоквиума:

1. Нитрование ароматических соединений в концентрированной азотной кислоте сильно замедляется при добавлении солей азотной кислоты и ускоряется в присутствии даже небольших количеств серной кислоты. Дайте объяснение этим фактам.

2. Нитрование бензойной кислоты, ее метилового и этилового эфиров приводит к получению соответствующих *m*-нитросоединений с выходами 82, 73 и 68%. Почему снижается выход?

3. Расположите в ряд по убыванию скорости образования мононитропроизводных следующие соединения: бензол, хлорбензол, фенол.

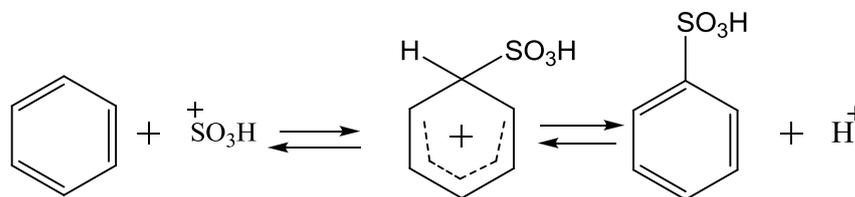
4. Какие продукты образуются при нитровании этана, пропана и изобутана? Какой из этих углеводородов нитруется легче и почему?

### 4.2.2.2. Сульфирование

Реакции, сопровождающиеся замещением водорода ядра сульфогруппой, относятся к сульфированию. Открытие реакции сульфирования принадлежит В. Бранду, который в 1819 г. осуществил синтез сульфопроизводного нафталина.



В зависимости от условий сульфирования в качестве сульфорирующих агентов могут выступать различные частицы, однако во всех случаях процесс протекает через стадию образования  $\sigma$ -комплекса:



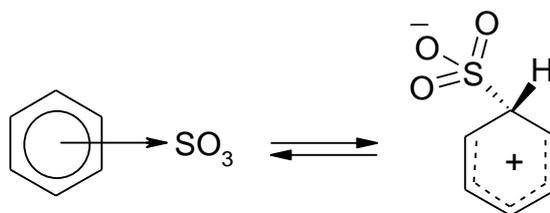
$\sigma$ -комплекс

Наиболее распространенным сульфорирующим агентом является серная кислота различной концентрации. Для трудно сульфируемых соединений применяют олеум с различным содержанием оксиды серы (VI). В этом случае первой стадией процесса является образование  $\pi$ -комплекса между  $\pi$ -электронной системой бензольного ядра (донор электрона) и электрон-дефицитным атомом серы в молекуле серного ангидрида  $\text{SO}_3$ :

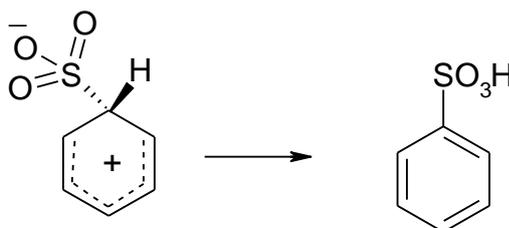


$\pi$ -комплекс

В ходе реакции  $\pi$ -комплекс перегруппировывается в  $\sigma$ -комплекс:



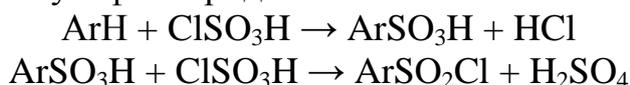
При дальнейшем течении процесса  $\sigma$ -комплекс с переносом протона от атома углерода к атому кислорода в экзотермической реакции превращается в бензолсульфо кислоту:



### Сульфорирующие агенты

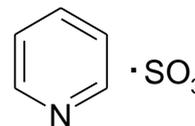
Наиболее распространенным сульфорирующим агентом является серная кислота различной концентрации (купоросное масло с содержанием 92-93%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или моногидрат – 98-100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Для трудно сульфорируемых соединений применяют олеум с различным содержанием оксида серы (VI), обычно до 25%  $\text{SO}_3$  или с 65%  $\text{SO}_3$ . Олеум, содержащий 40%  $\text{SO}_3$ , при обычной температуре является твердым веществом, поэтому он неудобен в обращении и из него путем разбавления моногидратом получают менее концентрированные растворы.

Сульфорирующим агентом служит также хлорсульфоновая кислота  $\text{ClSO}_3\text{H}$  (моноклорангидрид серной кислоты). Однако ее применение требует точной дозировки в соответствии со стехиометрией данной реакции, так как избыток приводит к образованию сульфохлорида:



Для проведения сульфирования в газовой фазе используется триоксид серы. Менее распространенные сульфорирующие агенты — соли сернистой кислоты и кислые соли серной кислоты. Сульфирование соединений, требующих мягких

условий, осуществляют пиридинсульфотриоксидом:



### Условия проведения реакции

**Влияние строения субстрата на реакцию.** Этот фактор является весьма существенным в процессе сульфирования. Заместители - ориентанты первого рода в общем облегчают электрофильную атаку сульфогруппой, направляя ее в *o*-

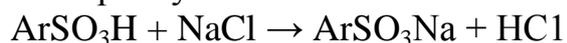
и *p*-положения. В этом случае достаточно использования купоросного масла или моногидрата.

Заместители – ориентанты второго рода затрудняют электрофильные реакции, ориентируя SO<sub>3</sub>H-группы в *m*-положение. Для сульфирования таких соединений применяют олеум. Так, для получения бензолсульфо кислоты бензол необходимо сульфировать олеумом при нагревании, в то время как толуол сульфируется моногидратом, а фенол – просто концентрированной серной кислотой.

Следует учитывать своеобразие реакций сульфирования анилина и нафтиламина. При эквимолекулярных соотношениях серной кислоты и амина образующаяся сернокислая соль при нагревании переходит, соответственно, в сульфаниловую и нафтионовую кислоты.

**Выделение сульфопроизводных.** Получение в свободном виде ароматических сульфокислот представляет большие трудности, поскольку все они являются, сильными кислотами. Кроме того, большинство из них хорошо растворимо в серной кислоте и воде.

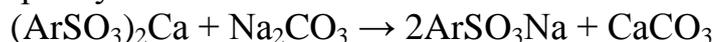
Наиболее распространенным методом выделения является *высаливание* – внесение реакционной массы в раствор поваренной соли или добавление последней к разбавленной водой реакционной массе. Этот прием позволяет перевести сульфокислоту в натриевую соль:



Иногда при высаливании хлоридом натрия кислый раствор предварительно частично нейтрализуют. Из других солей для высаливания применяют сульфаты натрия и магния.

Некоторые сульфокислоты образуют малорастворимые в реакционной смеси соли с другими катионами (Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>); такие сульфопроизводные выделяют в виде солей этих металлов.

В практике для выделения полисульфокислот применяют перевод последних в кальциевые и бариевые соли, которые в отличие от сульфатов кальция и бария хорошо растворимы в воде. Водные растворы этих солей затем обрабатывают содой и получают натриевую соль:



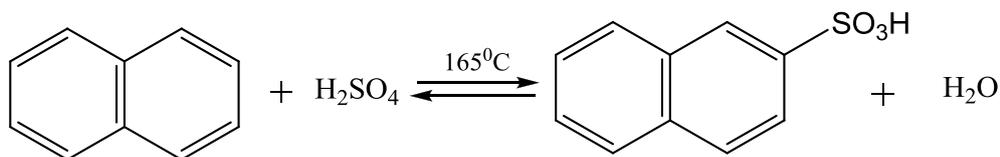
**Меры предосторожности.** Синтезы, проводимые с олеумом, необходимо выполнять в вытяжном шкафу! При выделении продуктов реакционную массу выливать в воду или на лед, а не наоборот. Приготовление серной кислоты требуемой концентрации осуществлять в перчатках и в защитных очках.

*Вопросы для контроля:*

- 1. Через какие стадии протекают реакции сульфирования в ароматическом ряду?*
- 2. Какие существуют сульфлирующие агенты?*
- 3. В какое положение идет сульфирование уже замещенного бензола, если заместитель является ориентантом 1 или 2 рода? В каком случае сульфирование идет лучше и почему?*
- 4. В чем заключается метод высаливания?*

## Практическая часть

### 4.2.2.2.1. Синтез 2-нафталинсульфокислоты.



Реактивы: нафталин, серная кислота концентрированная, соляная кислота концентрированная.

Оборудование: пипетки, пробирки, горелка, колба.

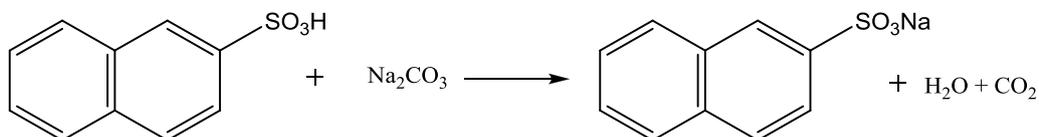
В колбе на 25 мл расплавляют 2,5 г нафталина и нагревают его до  $160^\circ\text{C}$  (шарик термометра должен быть погружен в жидкость). К расплавленному нафталину при перемешивании по каплям добавляют 3 мл серной кислоты, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше  $170^\circ\text{C}$ . Смесь перемешивают при  $160^\circ\text{C}$  в течение 20 мин, дают охладиться до комнатной температуры и медленно при перемешивании палочкой, выливают в стакан с 10-15 мл воды. Раствор отфильтровывают от выпавшего осадка ди-2-нафтилсульфона и непрореагировавшего нафталина, охлаждают до  $0^\circ\text{C}$  и оставляют до выпадения кристаллов тригидрата 2-нафталинсульфокислоты (Т. пл.  $124^\circ\text{C}$ . Выход 60%).

2-Нафталинсульфокислота – бесцветное, очень гигроскопическое вещество, хорошо растворима в воде и спирте, плохо – в бензоле.

Отфильтрованный осадок высушивают и определяют выход и температуру плавления.

Для доказательства структуры осуществите дальнейшее превращение 2-нафталинсульфокислоты в  $\beta$ -нафтол по методике. Для этого необходимо сначала получить натриевую соль 2-нафталинсульфокислоты.

### 4.2.2.2.2. Получение натриевой соли 2-нафталинсульфокислоты.



Реактивы: 2-нафталинсульфокислота, карбонат натрия.

Оборудование: коническая колба (стакан), фарфоровая чашка, пипетки, плитка.

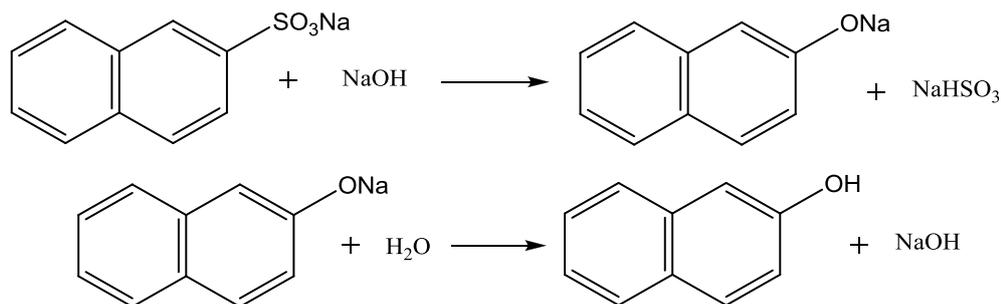
В термостойкой конической колбе или стакане на 100 мл растворяют в 10-15 мл воды 2,08 г (0,01 моль) 2-нафталинсульфокислоты при нагревании. К полученному раствору добавляют раствор 2,5 г (0,023 моль) карбонат натрия в 10 мл воды до щелочной реакции на лакмус. После охлаждения смесь фильтруют,

фильтрат упаривают в фарфоровой чашке до появления первых кристаллов. Полная кристаллизация продолжается несколько часов. Вторую фракцию кристаллов можно получить дальнейшим упариванием маточного раствора. Обе фракции сушат в фарфоровой чашке на водяной бане.

Натриевая соль 2-нафталинсульфонокислоты получается в виде мелких стекловидных пластинок (выход 66% от теоретического).

Определите выход продукта.

#### 4.2.2.2.3. Получение 2-нафтола ( $\beta$ -нафтола).



Реактивы: гидроксид натрия, натриевая соль 2-нафталинсульфонокислоты, 20%-ая соляная кислота.

Оборудование: тигель, фарфоровая чашка, пипетки, плитка, термометр.

В тигле растворяют 2,8 г (0,07 моль) гидроксида натрия в 5 мл воды. Когда температура плава достигнет  $280^\circ\text{C}$ , к нему при энергичном перемешивании, добавляют по возможности быстро 0,92 г (0,004 моль) натриевой соли 2-нафталинсульфонокислоты, причем температура реакционной массы не должна опускаться  $260^\circ\text{C}$ . Затем температуру повышают до  $300^\circ\text{C}$ ; реакционная масса при этом становится очень пористой вследствие выделения из нее водяного пара. Собственно реакция начинается при температуре  $310\text{--}320^\circ\text{C}$  и продолжается 5 минут. При температуре выше  $320^\circ\text{C}$  плав темнеет и становится жидким; его быстро выливают на железный противень. Застывшую массу измельчают в ступке и растворяют в возможно малом количестве воды. Раствор подогревают и подкисляют при перемешивании раствором соляной кислоты (1:1). При охлаждении  $\beta$ -нафтол выделяется в виде бесцветных игл. Кристаллы отфильтровывают и промывают подкисленной водой. Полученное вещество перекристаллизовывают из воды, слегка подкисленной соляной кислотой.

Выход  $\beta$ -нафтола составляет около 70%; т. пл.  $122^\circ\text{C}$ .

После получения проведите идентификацию полученного вещества, используя в качестве эталона  $\beta$ -нафтол (имеющийся реактив). Для этого определите физические константы (температура плавления, растворимость и  $R_f$ ) и сделайте вывод (см. 3.5.) о структуре полученного вещества:  $\beta$ -нафтола и 2-нафталинсульфонокислоты.

*В отчете пишут уравнения реакции и механизм сульфирования нафталина.*

### **Вопросы коллоквиума:**

1. Расположите приведенные ниже соединения в порядке уменьшения их активности по отношению к сульфирующему агенту: толуол, этилбензол, бромбензол, нитробензол, анизол, нафталин. Какие продукты реакции образуются в результате моносulfирования?

2. Какие моносulfокислоты могут быть получены при sulfировании анилина, N, N-диметиланилина, хлорбензола, бензальдегида?

3. Какой параметр реакции sulfирования необходимо изменять, чтобы преимущественно получать: а)  $\alpha$ - или  $\beta$ -нафталинсulfокислоту; б)  $\alpha$ - или  $\beta$ -антрахинонсulfокислоту? Каким образом можно осуществлять взаимные превращения изомерных моносulfокислот нафталина?

### **4.2.2.3. Галогенирование**

Галогенированием называются реакция введения одного или нескольких атомов галогена в молекулу органического соединения. В зависимости от природы галогена различают фторирование, хлорирование, бромирование и иодирование, а в зависимости от количества вводимых атомов галогена – моно-, ди- и полигалогенирование.

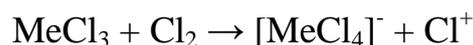
Методы введения галогена в органическое соединение могут быть разделены на две группы:

1. *прямое галогенирование* – замещение атома водорода галогеном, а также присоединение галогенов и галогенводородов по месту разрыва кратных связей;

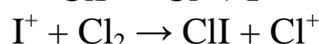
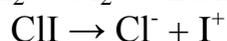
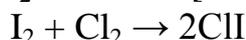
2. *непрямое галогенирование* – замещение атомами галогена гидроксильной группы, кислорода карбонильной группы и диазгруппы органических соединений.

### **Механизм прямого галогенирования**

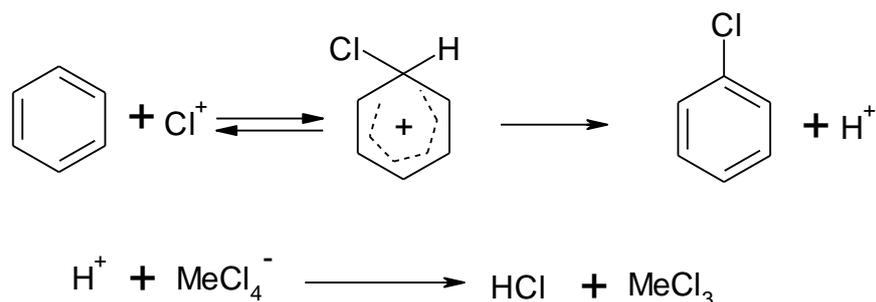
В зависимости от условий галогенирования процесс протекает по разным механизмам. Так, галогенирование ароматических углеводородов в присутствии галогенидов железа, алюминия, сурьмы, способствующих образованию галоген-катиона, протекает по электрофильному механизму замещения. На примере хлорирования схема выглядит так:



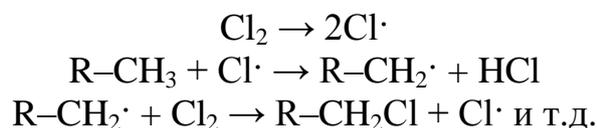
В качестве катализатора могут быть использованы серная кислота и иод:



Замещение атома водорода ядра хлором протекает через стадию образования  $\sigma$ -комплекса:



Механизм галогенирования гомологов бензола в боковую цепь и предельных углеводородов носит радикально-цепной характер. Под действием кванта света или инициаторов радикальных реакций происходит гомолитический разрыв связи в молекуле галогена с образованием соответствующих радикалов, которые далее вступают во взаимодействие с углеводородом:

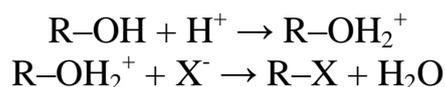


По радикальному механизму протекает также присоединение галогена по месту разрыва кратных связей алифатических и ароматических соединений.

### Механизм непрямого галогенирования

Среди значительного числа методов непрямого введения галогена в органическое соединение наиболее простым является получение алкилгалогенидов из спиртов путем взаимодействия последних с галогеноводородными кислотами. Следует отметить, что в большинстве случаев используют не свободные кислоты, а их соли, которые с серной кислотой в процессе реакции образуют соответствующие галогеноводороды.

Замещение гидроксильной группы спирта галогеном протекает по нуклеофильному механизму. Необходимым условием реакции является предварительная протонизация спирта:



### Галогенирующие агенты

Прямое галогенирование осуществляют с помощью галогенов ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ) или смешанных интергалогенидов ( $\text{BrCl}$ ,  $\text{FeCl}$ ,  $\text{ICl}$  и т.д.). Для получения фторароматических соединений используют реакцию замещения атомов хлора в

ароматическом ядре фтором с помощью фторидов кобальта и сурьмы ( $\text{CoF}_3$ ,  $\text{SbF}_3$ ,  $\text{SbF}_5$ ).

При непрямом галогенировании применяют галогенводородные кислоты и кислородсодержащие кислоты галогенов либо их соли со щелочными металлами. Для галогенирования кислородсодержащих органических соединений используют также галогенпроизводные фосфора ( $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PBr}_5$ ,  $\text{POCl}_3$  и т. д.), серы ( $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ), фосген  $\text{COCl}_2$ .

### Условия проведения реакций прямого галогенирования

**Температура реакции.** Реакция галогенирования является экзотермической, поэтому прибавление галогена в реакционную смесь проводят при комнатной температуре. Для завершения процесса реакционную массу непродолжительное время нагревают.

**Растворители.** Если субстрат является твердым веществом, необходимым условием осуществления процесса является использование растворителей. Для этой цели применяют метиловый и этиловый спирты, хлороформ, тетрахлорид углерода, воду и др. Применение того или иного растворителя зависит от того, насколько легко субстрат вступает в реакцию галогенирования. Например, в неполярных растворителях галогены реагируют с бензолом очень медленно, в полярных, когда молекула галогена поляризуется, электрофильное замещение облегчается.

**Строение субстрата.** Реакция галогенирования очень чувствительна к влиянию заместителя в ядре. Донорные группы ( $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ) настолько облегчают замещение атомов водорода в ядре, что 2,4,6-трибромфенол и 2,4,6-триброманилин образуются при воздействии соответственно на фенол и анилин бромной водой при комнатной температуре. Акцепторные заместители затрудняют вхождение галогена в ядро, поэтому необходимо использовать нагревание и катализаторы.

**Катализаторы реакции.** Роль катализатора в процессе галогенирования чрезвычайно велика. В зависимости от его природы замещение протекает либо по электрофильному, либо по радикальному механизму. Для введения галогена в ядро используют хлориды и бромиды железа, алюминия, сурьмы, а так же серную кислоту и иод. При получении производных, содержащих атомы галогена в боковой цепи, реакцию инициируют пероксидами или светом.

### Условия проведения реакций непрямого галогенирования

**Температура реакции.** Кроме увеличения скорости процесса нагревание реакционной смеси позволяет также обеспечить удаление из сферы реакции алкилгалогенида, если его температура кипения ниже  $100^\circ\text{C}$ , а в случае высококипящего продукта - отгонку воды. Галогенирование вторичных и третичных спиртов проводят при возможно более низкой температуре во избежание образования алкенов.

**Влияние природы реагирующих компонентов.** Реакционная способность галогеноводородных кислот понижается в ряду  $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ . Иодоводородная и бромоводородная кислоты реагируют в большинстве случаев легко, тогда как хлороводородная - малоактивна. Повысить реакционную способность соляной кислоты можно прибавлением хлорида цинка.

Необходимо помнить, что при реакции иодирования иодоводород может восстанавливать образовавшийся иодистый алкил до углеводорода. Особенно легко эта реакция протекает у третичных спиртов. В таких случаях используют спирт, иод и красный фосфор.

Реакционная способность спиртов понижается с возрастанием длины цепи. Скорость замещения гидроксильной группы галогеном увеличивается при переходе от первичных спиртов к третичным.

**Меры предосторожности.** Синтезы с применением галогенов в галогеноводородов необходимо проводить только в вытяжном шкафу! В работе с бромом использование резиновых перчаток, надетых на рукава халата, обязательно! Выделяющийся в процессе прямого галогенирования галогеноводород необходимо подвергать нейтрализации содой или гидроксидами щелочных и щелочно-земельных металлов.

*Вопросы для контроля:*

1. *Какие существуют виды галогенирования? Кратко опишите, в чем суть каждого из них?*

2. *Каков механизм галогенирования и какие галогенирующие агенты и катализаторы используются в этих реакциях?*

3. *Техника безопасности при работе с галогенами.*

## Практическая часть

### 4.2.2.3.1. Синтез 2,4,6-триброманилина.

**Реактивы:** анилин свежеперегнанный 2,55 г (2,5 мл); бром 15 г (4,8 мл); бромид калия 9 г; соляная кислота; гидроксид натрия, 10%-ный раствор; этиловый спирт 150 мл.

**Оборудование:** колба плоскодонная широкогорлая вместимостью 250 мл; стакан вместимостью 100 мл; воронка капельная; баня водяная.

Работу проводить в вытяжном шкафу!

В широкогорлой плоскодонной колбе вместимостью 250 мл растворяют 2,5 мл анилина в 75 мл воды, содержащей 2,5 мл концентрированной соляной кислоты. В стакане растворяют в 50 мл воды 15 г бромида калия и 4,8 мл брома при перемешивании. Полученный прозрачный раствор выливают в капельную воронку, помещенную над реакционной колбой. Постепенно, по каплям приливают его в течение 30 мин в реакционную смесь при энергичном помешивании. Реакция должна проходить при комнатной температуре. После окончания реакции окраска брома исчезает и выпадает осадок триброманилина. Его отсасывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре 10%-ным раствором

гидроксида натрия, а затем большим количеством воды. Еще влажный триброманилин очищают от примесей кристаллизацией из горячего спирта (около 150 мл). Для кристаллизации спиртовой раствор помещают в ледяную баню на 1 ч, а затем осадок отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе.

Выход 7 г (77% от теоретического).

2,4,6-Триброманилин - бесцветное кристаллическое вещество; растворим в эфире, хлороформе, трудно растворим в этиловом спирте, нерастворим в воде. Т.пл. 119-120°C.

Спектр ЯМР: синглет 7,58 м. д., синглет 6,55 м. д.

Хроматография: элюент: ацетон - петролейный эфир - бензол - метанол - водный раствор аммиака (конц.) (100:200:50:5:2). Проба в растворе ацетона  $R_f=0.60$  (пластинка Sorbfil).

#### 4.2.2.3.2. Синтез *n*-бромтолуола.

Реактивы: толуол 10 мл; железные опилки (обезжиренные) 0,2 г; бром 5 мл; иод, хлорид кальция (безводный); лед; соль поваренная.

Оборудование: колба двухгорлая вместимостью 100 мл; холодильник обратный; воронка капельная; бани водяные 2 шт.; газоотводная трубка; воронка коническая; стакан вместимостью 250 мл; воронка делительная; палочка стеклянная; прибор для перегонки с водяным паром.

Работу проводить в вытяжном шкафу!

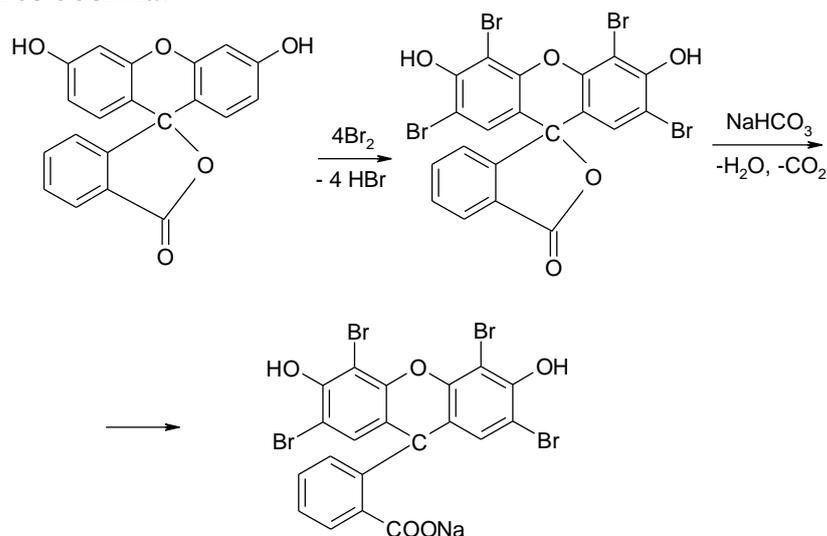
В тщательно высушенную двухгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, вносят кристаллик иода, 0,2 г предварительно обезжиренных железных опилок, 10 мл толуола и по каплям 5 мл брома. Реакция начинается через несколько минут. Ее течение регулируют, погружая колбу в горячую или холодную воду. Бромистый водород отводят из холодильника через трубку, соединенную с воронкой, опрокинутой в стакане над водой.

После окончания реакции смесь перегоняют с водяным паром до тех пор, пока не перестанет собираться на дне приемника тяжелая маслянистая жидкость. Ее отделяют с помощью делительной воронки и сушат, нагревая на водяной бане с безводным хлоридом кальция. Охладив продукт до комнатной температуры, его отделяют от затвердевшего кристаллогидрата хлорида кальция и перегоняют, собирая фракцию, кипящую около 180°C. Полученную жидкость охлаждают смесью льда с солью и слегка протирают стенки колбы стеклянной палочкой для ускорения кристаллизации. Образовавшиеся кристаллы *n*-бромтолуола отфильтровывают от маслянистой части на воронке Бюхнера.

Выход продукта 5-6 г (33-40% от теоретического).

*n*-Бромтолуол (*n*-метилбромбензол) - бесцветное кристаллическое вещество (кристаллизуется из спирта в виде ромбических кристаллов) с т. пл. 28,5°C. Т. кип. 184,5°C, практически нерастворим в воде, растворим в эфире, легко растворяется в этиловом спирте.

#### 4.2.2.3.3. Синтез эозина.



**Реактивы:** флуоресцеин 5 г; бром 14 г (4,5 мл); этиловый спирт 75 мл; карбонат натрия; диэтилоолин эфир.

**Оборудование:** колба коническая вместимостью 200 мл; чашка фарфоровая; бюретка.

Взвесь 5 г мелко растертого флуоресцеина в 30 мл спирта вносят в коническую колбу и при взбалтывании прибавляют в течение 15 мин по каплям из бюретки 4,5 мл брома. Раствор оставляют на 2 ч. Кристаллический осадок отделяют фильтрованием и сушат. Для превращения эозина в натриевую соль, легко растворимую в воде, его растирают в ступке с порошком карбоната натрия (из расчета на 6 г эозина 1 г Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), прибавляют смесь 10 мл спирта с 20 мл воды и нагревают на водяной бане до прекращения выделения CO<sub>2</sub>. К полученному раствору эозината натрия добавляют еще 20 мл спирта, смесь нагревают до 60-70°C и фильтруют. Через несколько часов из фильтрата выделяются кристаллы натриевой соли красителя, их отсасывают, промывают на фильтре небольшим объемом смеси спирта и эфира (1:1) и сушат при 45-50°C.

Выход 7-8 г (68-78% от теоретического).

Эозин (2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеин) - порошок красно-коричневого цвета. Растворяется в воде и этиловом спирте. При нагревании разлагается без плавления.

Хроматография: элюент: ацетон - петролейный эфир - бензол - метанол - водный раствор аммиака (конц.) (100:200:50:5:2). Вещество вводится в спирте. R<sub>f</sub>=0.66.

*Определяют выход полученного вещества, температуру плавления, растворимость и проводят ТСХ и сравнивают полученные результаты с теоретическими данными. Делают соответствующий вывод.*

### Вопросы коллоквиума:

1. Каково влияние природы реагирующих компонентов при прямом и непрямом галогенировании?

2. Напишите уравнения реакций бромирования (в присутствии катализатора) следующих соединений: а) толуола; б) этилбензола; в) *m*-ксилола; г) нитробензола; д) хлорбензола. Какие положения занимает атом брома по отношению к уже имеющимся в ядре заместителям? Назовите полученные соединения.

3. Хлорирование бензола до хлорбензола в дихлорэтаноле или тетрахлористом углеводе протекает значительно медленнее, чем в уксусной кислоте. Дайте этому объяснение.

4. Какой должна быть последовательность реакций для получения из бензола *m*-бромнитробензола?

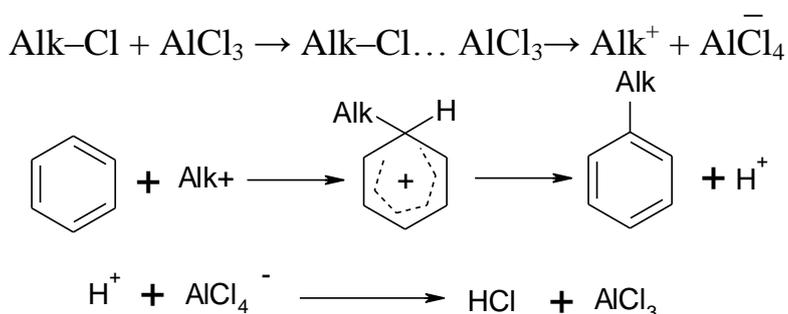
5. Какой из изомерных ксилолов легче бромруется на холоду в присутствии катализатора?

### 4.2.2.4. Алкилирование

Реакциями алкилирования называют реакции, включающие замену атома водорода органического соединения алкильным радикалом. В зависимости от того, при каком атоме в молекуле происходит замещение водорода, N-, O-, и C-алкилирование.

Независимо от природы реакционного центра субстрата и его строения, а также от строения алкилирующего агента во всех случаях процессы протекают по электрофильному механизму.

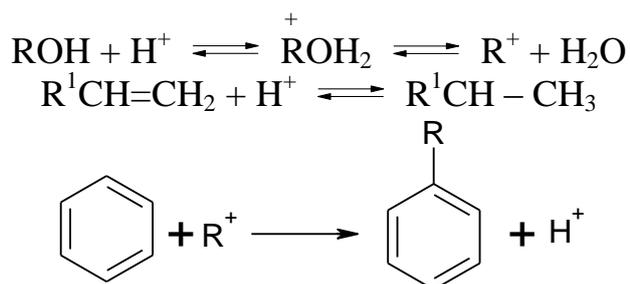
Механизм C-алкилирования ароматического ядра включает участие катализаторов типа хлористого алюминия, хлористого цинка, трехфтористого бора. Галогеналкилы испытывают под действием катализатора поляризацию, подобную поляризации молекулы галогена; при этом на углеводородной части галогеналкила индуцируется положительный заряд, что способствует образованию карбокатионов:



В зависимости от строения алкильного радикала (первичный, вторичный, третичный) степень поляризации связи R—X может быть различной, и у

третичных галогенопроизводных может наступить даже полная диссоциация с образованием карбениевого иона.

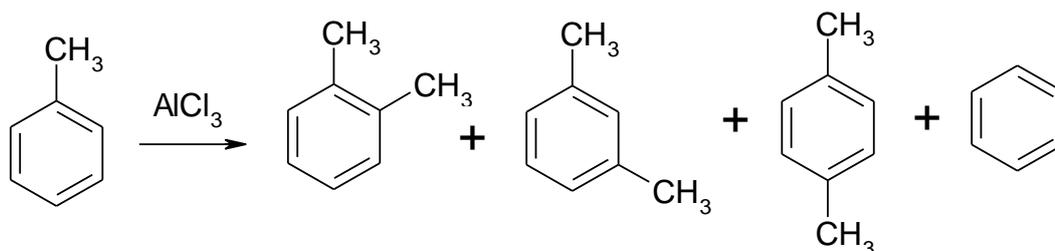
Положительно заряженная частица или карбениевый ион являются активными электрофильными агентами, способными взаимодействовать с бензолом или с производными бензола, имеющими в ядре активирующие заместители; ароматические соединения с дезактивирующими заместителями в ядре в реакции Фриделя - Крафтса не вступают. В качестве катализатора реакции алкилирования ароматических соединений спиртами и олефинами часто используют минеральные кислоты: плавиковую, серную или фосфорную. Действие кислот сводится к образованию карбениевого иона, который далее взаимодействует с ароматическим соединением:



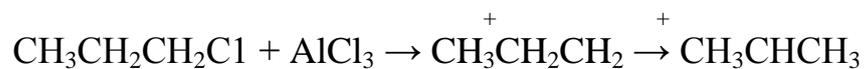
Некоторые особенности реакций алкилирования:

1. Образующееся при алкилировании ароматического ядра соединение является более нуклеофильным, чем исходный углеводород, и поэтому взаимодействует с еще не вступившим в реакцию галогеналкилом быстрее, чем исходное соединение. В результате реакции образуется смесь продуктов моно-, ди- и поли- алкилирования с непрореагировавшим исходным соединением. Для получения продуктов моноалкилирования бензола приходится использовать огромный избыток углеводорода.

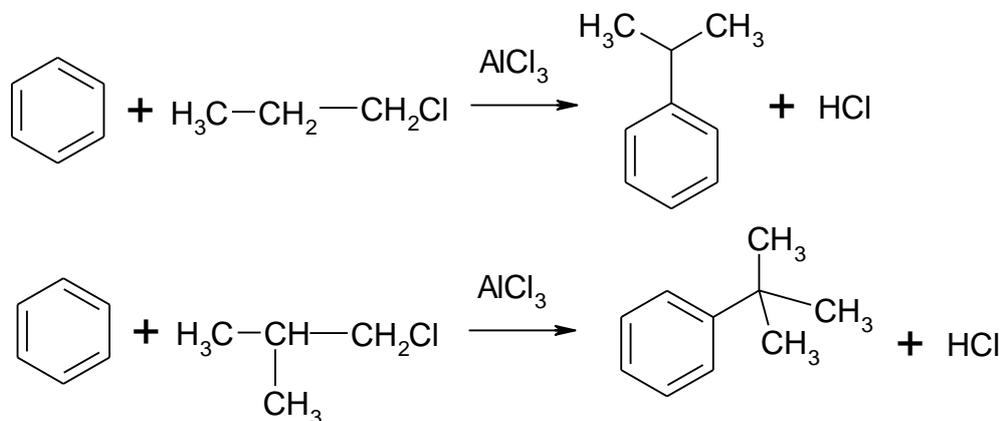
2. Реакция алкилирования является обратимой. Отсюда следует, что она плохо подчиняется правилам ориентации: при невысокой температуре всегда получается смесь всех возможных изомеров, а при повышении температуры преимущественно образуется термодинамически более устойчивый продукт с заместителями в *мета*-положении. Другим следствием обратимости является легко протекающее дезалкилирование ароматических углеводородов, а также перекрестное алкилирование, примером чего может служить образование смеси бензола и ксилолов при нагревании толуола в присутствии  $\text{AlCl}_3$ .



3. Поскольку в реакции алкилирования промежуточно образуются карбенаевые ионы (или комплексы их с катализатором) имеет место характерная для карбениевых ионов изомеризация первичных во вторичные или третичные карбокатионы, например:



Отсюда следует, что прямой реакцией алкилирования не удается или бывает трудно получить алкилбензолы с неразветвленной боковой цепочкой. Так, алкилирование бензола хлористым пропилом приводит к образованию изопропил бензола, а из хлористого изобутила и бензола получается *трет*-бутилбензол:



### Алкилирующие агенты

В синтезе алкилпроизводных широко используются одно-, двух- и многоатомные спирты алифатического ряда, а также жирно-ароматические спирты и фенолы. Не меньшее значение приобрели галогеналкилы и галогенарилы.

В случае малой реакционной способности субстратов применяют диалкилсульфаты - алкиловые эфиры серной кислоты  $(\text{Alk})_2\text{SO}_4$ . Более удобны в работе по сравнению с диалкилсульфатами метиловые эфиры бензол- и толуолсульфоокислот ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OCH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_3$ ), которые совершенно безвредны. В качестве мягкого алкилирующего средства используют диазометан. Его преимущество в том, что побочный продукт реакции - азот - легко удаляется из реакционной смеси. Для получения С-алкилпроизводных применяются также и непредельные углеводороды.

## Условия проведения реакции

Для алкилирования ароматических углеводородов используются те же реагенты, что и для аминов и спиртов. В случае применения в качестве алкилирующих агентов спиртов реакция протекает лишь с участием кислот. Хорошие результаты достигаются в синтезах с высшими алифатическими спиртами, главным образом с третичными. В процессе реакции происходит изомеризация радикала спирта, поэтому таким способом нельзя ввести в ядро заместители с нормальной цепью. Первичные спирты изомеризуются во вторичные, а вторичные - в третичные.

Как правило, при алкилировании ароматических углеводородов спиртами в присутствии серной кислоты последнюю нагревают до 70-80°C и к ней при перемешивании медленно, в течение 3-5 ч, приливают смесь ароматического углеводорода и спирта.

**Меры предосторожности.** Особое внимание при проведении реакции алкилирования обращают на правила работы с диметилсульфатом. Последний, являясь ядовитым продуктом, требует проведения синтеза в вытяжном шкафу с припущенной дверцей и использования резиновых перчаток для защиты рук. Работу с галогеноводородами также проводят в вытяжном шкафу.

*Вопросы для контроля:*

1. *Что такое реакции алкилирования?*
2. *Каков механизм алкилирования аренов?*
3. *Какие используются алкилирующие агенты и катализаторы для алкилирования аренов?*

## Практическая часть

### 4.2.2.4.1. Синтез изопропилбензола.

**Реактивы:** бензол 100 мл; хлористый пропилен 8,9 г (10 мл); хлорид алюминия (безводный) 2 г; гидроксид натрия, 10%-ный раствор; соляная кислота 10%-ная; хлорид кальция (безводный); лед.

**Оборудование:** колба круглодонная вместимостью 300 мл; стакан вместимостью 200 мл; форштос двурогий; капельная воронка; делительная воронка; колба Вюрца вместимостью 100 мл; прямой и обратный водяные холодильники; прямой воздушный холодильник; хлоркальциевая трубка (2 шт.); термометр; баня водяная.

Работу проводить в вытяжном шкафу!

Круглодонную колбу соединяют при помощи двурогого форштоса с капельной воронкой и обратным холодильником. Капельную воронку и холодильник закрывают хлоркальциевыми трубками. К наружному концу хлоркальциевой трубки, закрывающей холодильник, присоединяют стеклянную трубку, опущенную в колбу или стакан с водой для поглощения хлороводорода. Конец трубки должен находиться на расстоянии 1 см от поверхности воды. В колбу

вносят 80 мл сухого бензола, 2 г безводного измельченного хлорида алюминия и нагревают, содержимое на водяной бане до 80°C (термометр в бане). Все операции с безводным хлоридом алюминия необходимо проводить по возможности быстро, так как он чрезвычайно гигроскопичен, с водой реагирует со взрывом!

В капельную воронку наливают 10 мл хлористого пропила, 20 мл бензола, перемешивают и по каплям вносят этот раствор в нагретую реакционную массу. После прибавления всего количества хлористого пропила колбу выдерживают в бане при 80°C до прекращения выделения хлороводорода (контроль по смоченной вводе индикаторной бумаге). Затем реакционную смесь выливают в стакан со льдом и 10%-ным раствором соляной кислоты, переносят в делительную воронку, отделяют верхний слой, представляющий собой раствор изопропилбензола в бензоле, промывают его 10%-ным раствором гидроксида натрия, потом водой до нейтральной реакции и сушат прокаленным хлоридом кальция. Высушенный раствор перегоняют из колбы Вюрца, отгоняя сначала бензол с водяным холодильником, а затем изопропилбензол с воздушным холодильником, собирая фракцию с т. кип. 151-153°C.

Выход 10 г (73,5% от теоретического).

Изопропилбензол (кумол) - бесцветная жидкость, смешивается с эфиром, этиловым спиртом, ацетоном, хлороформом, бензолом. Температура кипения его 152,4°C, легко воспламеняется, т. всп. 38°C.

*Определяют выход полученного вещества, температуру плавления, растворимость и проводят ТСХ и сравнивают полученные результаты с теоретическими данными. Делают соответствующий вывод.*

#### **Вопросы коллоквиума:**

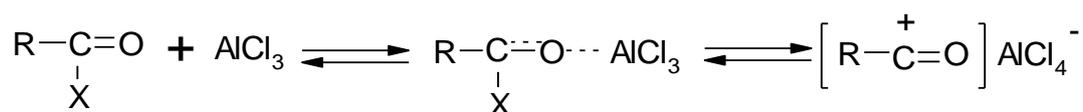
1. Расположите в порядке увеличения реакционной способности следующие алкилирующие агенты: метилхлорид, изопропилхлорид, бензилхлорид, этилхлорид и *трет*-бутилхлорид.
2. Какие углеводороды образуются при действии на бензол хлористого пропила в присутствии хлорида алюминия (следует учитывать, что катализатор вызывает изомеризацию пропильного радикала)?
3. Какое влияние оказывают уже имеющиеся в кольце заместители на протекание реакций алкилирования?

### **4.2.2.5. Ацилирование**

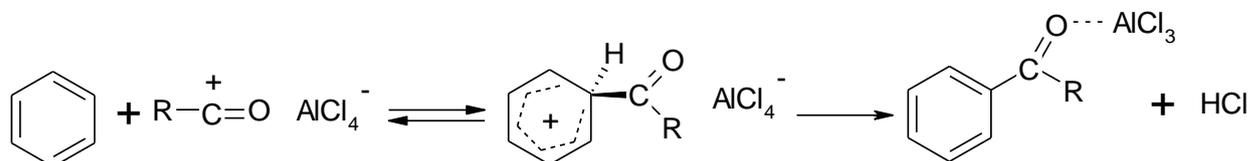
Замена атома водорода amino- или гидроксигруппы остатком кислородсодержащей минеральной, карбоновой или сульфокислоты называется *ацилированием*.

Ацилирование ароматических соединений по *Фриделю-Крафтсу* проводят хлорангидридами или ангидридами кислот. Большое значение в реакциях ацилирования приобрели хлорангидриды, например, хлористый бензоил

$C_6H_5COCl$  и ряд его замещенных. При взаимодействии галогенангидридов с хлоридом алюминия образуется комплекс:



Далее протекает электрофильное замещение по схеме:

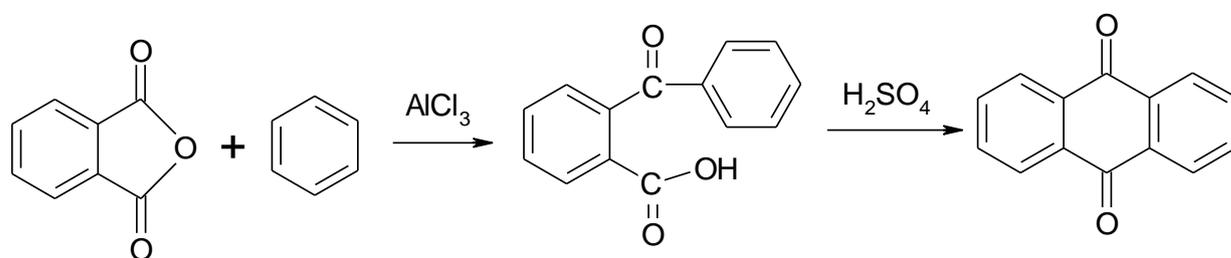


Так как кетон образует с хлоридом алюминия аддукт, для проведения реакции практически берут более чем эквимольное количество катализатора.

При ацилировании ангидридами кислот выделяющаяся кислота связывает еще 1 моль катализатора. Чаще применяют уксусный и фталевый ангидриды, а из неорганических оксид серы (VI).

Ароматические соединения, имеющие в молекуле такие дезактивирующие заместители, как COR, COOR, CN, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> и др. (например, нитробензол, бензойная кислота), в реакцию ацилирования по *Фриделю-Крафтсу* не вступают.

Аналогично ангидридам monocarboxylic acids реагируют ангидриды dicarboxylic acids. Продуктами реакции в этом случае являются кетокислоты. Из фталевого ангидрида и бензола образуется *o*-бензоилбензойная кислота, которую в дальнейшем можно перевести в антрахинон:



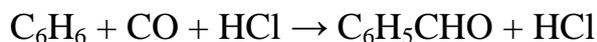
Растворителем в данном случае является избыток бензола.

В практике ацилирования наиболее широкое применение получили и кислоты, среди которых особое значение имеет муравьиная, уксусная щавелевая, реже бензойная кислота.

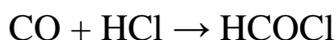
Реакцию ацилирования обычно ведут в растворе в избытке ацилируемого соединения. В качестве растворителей могут иногда применяться инертные по отношению к реакционной среде нитропроизводные ароматического ряда или четыреххлористый углерод, взаимодействующий с катализатором медленнее, чем хлорангидриды кислот.

Выбор катализатора определяется реакционной способностью исходных ароматических соединений. Большей частью применяется хлористый алюминий, но в некоторых случаях могут быть использованы также бромистый алюминий, хлорное железо, треххлористый бор и др.

В присутствии хлористого алюминия можно получать ароматические альдегиды по методу *Гаттермана-Коха*. Этот метод состоит во взаимодействии ароматических углеводородов с окисью углерода и хлористым водородом в присутствии кислот Льюиса. Так, бензол, реагируя со смесью CO и HCl под давлением, образует бензойный альдегид:



Вероятно, промежуточно образуется нестойкий хлорангидрид муравьиной кислоты - хлористый формил:



который реагирует далее с бензолом, образуя бензойный альдегид. Толуол и другие более реакционноспособные производные бензола взаимодействуют со смесью CO и HCl даже при нормальном давлении с образованием, соответственно, *n*-толуилового и других альдегидов.

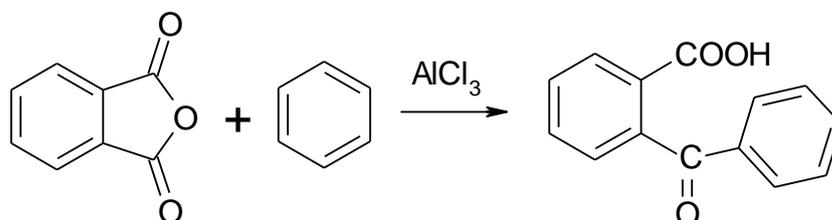
Ацильные группы в отличие от алкильных являются дезактивирующими заместителями и поэтому более одной группы в ароматическое ядро при обычных условиях ввести не удастся. Этим объясняется тот факт, что реакция ацилирования проходит весьма однозначно и приводит к хорошим выходам продуктов реакции.

*Вопросы для контроля:*

1. Какие используются ацилирующие агенты и какие применяют катализаторы?
2. Каков механизм ацилирования?
3. Какие используют растворители при проведении реакций ацилирования?

### Практическая часть

#### 4.2.2.5.1. Синтез *o*-бензоилбензойной кислоты.



Реагенты: фталевый ангидрид 25 г, бензол сухой 90 г, хлористый алюминий безводный 50 г, сода насыщенный раствор 150 мл, соляная кислота.

Оборудование: трехгорлая колба, снабженная механической мешалкой и обратным холодильником.

Работу выполняют в вытяжном шкафу!

В трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой и обратным холодильником, смешивают 25 г фталевого ангидрида с 90 г бензола и к смеси при механическом перемешивании через третий тубус колбы прибавляют 50 г хлористого алюминия. Ангидрид быстро растворяется и начинается выделение хлористого водорода. Приблизительно через 2 ч смесь медленно нагревают на масляной бане, доводя температуру бани за 9 ч до 75°C, после чего реакцию можно считать законченной.

По охлаждении смеси обратный холодильник заменяют нисходящим, а в другой боковой тубус колбы вставляют пароподводящую трубку, соединенную с парообразователем. К реакционной смеси осторожно прибавляют воду и отгоняют бензол с водяным паром. Водный слой из перегонной колбы сливают и к остатку добавляют 150 мл насыщенного раствора соды. Затем через смесь пропускают водяной пар еще в течение 4-5 ч. Выпавший гидроксид алюминия отфильтровывают, а *o*-бензоилбензойную кислоту осаждают из фильтрата, прибавляя соляную кислоту до явно кислой реакции среды. Температура плавления моногидрата кислоты 90°C. Выход 35 г (91% теоретического). Безводная кислота плавится при 127°C.

#### **4.2.2.5.2. Синтез 2-(4-толуоил)бензойной кислоты.**

Реагенты: фталевый ангидрид 3 г, толуол 18 мл, хлористый алюминий безводный 6 г, карбонат натрия, соляная кислота.

Оборудование: трехгорлая колба, водяной холодильник, установка для перегонки с водяным паром, коническая воронка, стакан на 100 мл, мешалка.

Работу выполняют в вытяжном шкафу!

В трехгорлую колбу вместимостью 100 мл, снабженную обратным холодильником, мешалкой, помещают измельченный фталевый ангидрид и безводный толуол. Смесь охлаждают и через боковой тубус вносят в нее хлорид алюминия. Содержимое колбы хорошо перемешивают и, если реакция не начинается, нагревают 1-2 мин на кипящей водяной бане до начала выделения HCl.

После прекращения основной реакции реакционную смесь нагревают 30 мин на водяной бане и затем охлаждают. Не перенося смесь из колбы, ее разлагают водой со льдом, подкисляют 5 мл соляной кислоты и отгоняют с водяным паром избыточный толуол. Остающаяся в перегонной колбе *o*-толуоилбензойная кислота выделяется в виде масла, которое при охлаждении быстро затвердевает.

Для очистки кислоту растворяют при нагревании в 15 мл 10%-ного раствора соды, фильтруют полученный раствор и выделяют 2-(4-толуоил)бензойную кислоту из фильтра подкислением соляной кислотой (проверяют по индикатору реакцию среды).

Перекристаллизованная из лигроина кислота плавится при 144-146°C. Выход 3-4 г.

#### 4.2.2.5.3. Синтез 4-метилацетофенона (метил-*n*-толилкетона).

**Реагенты:** Толуол 8,5 г, хлористый ацетил 8,6 г, хлористый алюминий безводный 14 г, четыреххлористый углерод сухой 60 мл, соляная кислота 2 н раствор, сода 10%-ный раствор.

**Оборудование:** трехгорлая колба, водяной холодильник, мешалка, капельная воронка, хлоркальциевая трубка, колба Вюрца, аллонж, делительная воронка, приемники.

Работу выполняют в вытяжном шкафу!

Синтез проводят в приборе, изображенном на рис. 48 а, или 48 б. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 14 г безводного хлористого алюминия и 60 мл сухого четыреххлористого углерода и при сильном перемешивании и охлаждении в бане со льдом медленно добавляют по каплям 8,6 г хлористого ацетила, а затем из той же воронки - 8,5 г толуола.

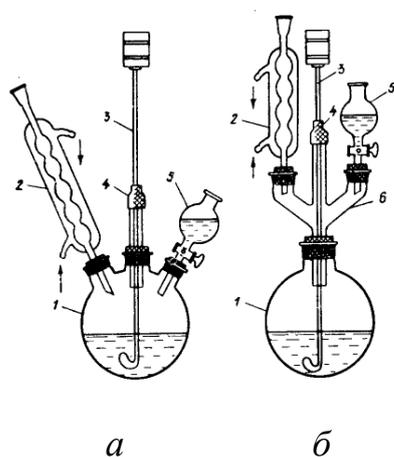


Рис. 48. Виды приборов для синтеза метил-*n*-толилкетона

- 1 — реакционная колба;
- 2 — обратный холодильник;
- 3 — мешалка;
- 4 — резиновый уплотнитель;
- 5 — капельная воронка;
- 6 — трехрогий форштос;
- 7 — хлоркальциевая трубка;
- 8 — ртутный затвор

Смесь перемешивают при комнатной температуре до прекращения выделения хлористого водорода и постепенно выливают в разбавленный раствор соляной кислоты со льдом (100 г льда и 150 мл 2 н кислоты). Тяжелый органический слой отделяют, промывая 2 н раствором соляной кислоты, содой, водой. Четыреххлористый углерод отгоняют, причем вместе с ним отгоняется и содержащаяся в органическом слое вода. Остаток перегоняют в вакууме. Получают 10,5 г 4-метилацетофенона (85% от теоретического) с т. кип. 93°C при 6 мм рт. ст. (112°C при 11 мм рт. ст.), т. пл. 27°C.

*Определяют выход полученного вещества, температуру плавления, растворимость и сравнивают полученные результаты с теоретическими данными. Делают соответствующий вывод.*

#### **Вопросы коллоквиума:**

1. Почему при обычных условиях, как правило, не удается ввести в бензольное кольцо более одной ацильной группы?

2. Какие соединения можно получить при действии хлористого ацетила на бензол, фенол, анилин? Напишите уравнения реакций с указанием условий их проведения.

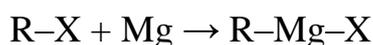
3. *n*-Анизидин (*n*-аминоанизол) ацилируется в бензоле эквимолярной смесью хлорангидридов *n*-метоксибензойной и *n*-нитробензойной кислот. Какое производное преимущественно получается в этих условиях?

4. Расположите в ряд по силе ацилирующего действия следующие соединения: уксусная кислота, этилацетат, хлористый ацетил, ацетамид, уксусный ангидрид?

### 4.2.3. Магнийорганические соединения

Металлорганическими соединениями называют такие вещества, в молекуле которых атом металла непосредственно связан с атомом углерода.

Большинство моногалогенопроизводных углеводородов жирного, алициклического и ароматического рядов способно при взаимодействии с магнием образовывать магнийорганические соединения по общей схеме:



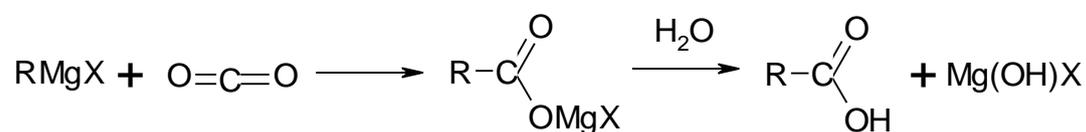
где X – атом хлора, брома или иода.

Эта реакция гладко протекает при обычной температуре лишь в присутствии простых эфиров или третичных аминов, которые образуют с получающимися веществами комплексные соединения (например,  $C_2H_5MgBr \cdot 2(C_2H_5)_2O$ ), обычно растворимые в избытке эфира.

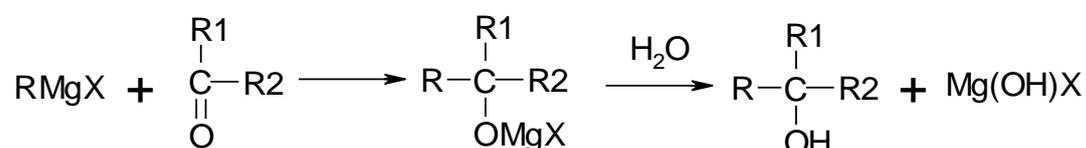
Магнийорганические соединения образуются в процессе опытов как промежуточные продукты и сразу же вводятся в дальнейшие реакции.

Магнийорганические соединения исключительно реакционноспособны и легко присоединяются по кратным связям  $C=O$ ,  $C \equiv N$  и т.п. Образующиеся продукты при разложении их водой дают основную соль магния и органическое соединение, более сложное по структуре, чем исходное, причем точно с тем строением, которое было предусмотрено.

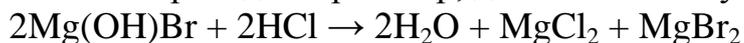
Так, при действии двуокиси углерода получают карбоновые кислоты:



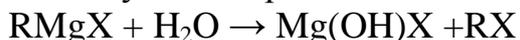
При реакции магнийорганических соединений с кетонами образуются третичные спирты, а с альдегидами - вторичные:



Для удобства последующего выделения продукта реакции нерастворимые в воде основные соли магния переводят в раствор, добавляя соляную кислоту:



Работу с магниорганическими соединениями необходимо проводить в отсутствие влаги (до момента окончательного разложения водой промежуточного продукта), так как вода тормозит реакцию и разлагает алкил(арил)магнигалогениды до углеводородов:



**Общий ход работы при магниорганическом синтезе.** Синтез с помощью магниорганического соединения состоит из *трех стадий*, которые проводятся последовательно и по возможности непрерывно в одной установке: 1) приготовление реактива Гриньяра; 2) реакция между реактивом Гриньяра и так называемым «вторым компонентом» (например, карбонилсодержащим соединением); 3) разложение полученного соединения (например, алкоголята) водой или разбавленной кислотой.

Приготовление реактива Гриньяра производится в приборе, изображенном на рис. 49. Колба соединяется с хорошо действующим обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой, а также снабжается капельной воронкой и механической мешалкой. Холодильник лучше брать шариковый и достаточной длины. Рекомендуется применение нормальных шлифов, в том числе и шлифа для мешалки.

Все части прибора должны быть совершенно сухими. Все реактивы (магний, галогеналкил) должны быть также предварительно высушены. На рабочем столе нельзя зажигать горелки.

В колбу помещают стружки магния. В большинстве случаев необходима предварительная активация магния иодом. Для этого в колбу со стружками магния добавляют несколько кристаллов иода и нагревают колбу до появления фиолетовых паров. После этого нагревание прекращают и дают колбе охладиться до комнатной температуры. Затем в колбу наливают через капельную воронку небольшое количество абсолютного эфира.

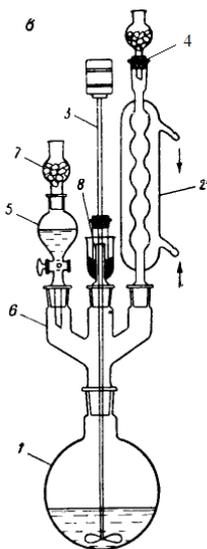


Рис. 49. Виды приборов для работы с механической мешалкой

- 1 — реакционная колба;
- 2 — обратный холодильник;
- 3 — мешалка;
- 4 — резиновый уплотнитель;
- 5 — капельная воронка;
- 6 — трехрогий форштос;
- 7 — хлоркальциевая трубка;
- 8 — ртутный затвор

Для начала реакции добавляют 2-3 мл галогеналкила (арила). В случае применения бромистых или иодистых алкилов обычно сразу же начинается реакция. Жидкость начинает мутнеть, происходит заметное

разогревание и вскипание эфира (реакция протекает с выделением тепла). Во избежание бурного характера реакции не следует прибавлять сразу большие количества галогеналкила. Напротив, если реакция не начинается, то следует подогреть колбу, подставив на некоторое время баню с водой (нагретой в стороне от прибора).

После того как реакция началась, включают механическую мешалку и начинают через капельную воронку постепенно прибавлять раствор галогеналкила (арила) в абсолютном эфире. Скорость прибавления должна быть такой, чтобы непрерывно шла реакция, при этом эфир обычно слегка кипит. Если реакция принимает бурный характер, скорость приливания уменьшают и колбу охлаждают водой. Однако нельзя допускать прекращения реакции путем излишнего охлаждения смеси. После прибавления всего количества галогенопроизводного для завершения реакции нагревают колбу не более получаса на водяной бане.

Признаком конца реакции считается почти полное исчезновение магния (обычно остается небольшой темный остаток). Находящийся в эфирном растворе реактив Гриньяра теперь может быть использован для соответствующего синтеза. Желательно применять реактивы Гриньяра в синтезах сразу после их получения, так как магнийорганические соединения способны окисляться кислородом воздуха (во время реакции пары эфира над раствором в известной мере предохраняют магнийорганическое соединение от окисления).

**Дополнительные замечания относительно условий приготовления реактива Гриньяра.** Магний лучше всего брать в виде стружек, а не в порошке. Особенно высокой реакционной способностью обладает электролитически осажденный магний. Количество взятого магния обычно соответствует количеству галогенопроизводного; иногда применяют небольшой (5-10%-ный) избыток магния. Галогенопроизводные не должны содержать влаги и спиртов, примеси которых задерживают начало реакции. Эфир (абсолютный) вводится в реакцию обычно в таком количестве, чтобы концентрация галогенопроизводного в эфирном растворе составляла 25-30%.

Реакция реактива Гриньяра со «вторым компонентом» проводится в приборе, изображенном на рис. 49. К реактиву Гриньяра, находящемуся в реакционной колбе, охлаждаемой водой со льдом, при непрерывной работе мешалки постепенно добавляют из капельной воронки охлажденный раствор «второго компонента» (альдегида, кетона или другого соединения) в абсолютном эфире. Если выделяется тепло, то регулируют скорость приливания так, чтобы эфир слабо кипел. Обычно реакцию доводят до конца путем короткого (получасового) нагревания на водяной бане. В некоторых случаях, однако, требуется для завершения реакции длительное кипячение смеси на водяной бане.

Как и первая стадия (получение реактива Гриньяра), вторая стадия проводится в безводных условиях. Вещество, выполняющее роль «второго компонента», должно быть предварительно хорошо высушено. Прибор по-прежнему защищен от влаги воздуха хлоркальциевой трубкой. В случае попадания воды реактив Гриньяра будет разрушен.

Разложение полученного соединения водой производят при охлаждении реакционной колбы водой со льдом и непрерывном перемешивании. Из капельной воронки постепенно приливают охлажденную разбавленную минеральную кислоту (соляную или серную). Обычно используется 5-7%-ный раствор кислоты. В случае синтеза легко дегидратирующихся спиртов (особенно третичных) рекомендуется проводить разложение алкоголятов насыщенным раствором хлористого аммония.

Перед началом разложения следует снять хлоркальциевую трубку с верхнего конца обратного холодильника. Когда разложение закончено, необходимо разделить в делительной воронке два образовавшихся слоя: верхний - эфирный слой, содержащий органические соединения (продукты реакции), и нижний - водный слой, содержащий магниевые соли. Из водного слоя производят 2-3 эфирные вытяжки, объединяют все эфирные растворы, промывают их раствором гидрокарбоната натрия (для нейтрализации следов кислоты), сушат безводным сернокислым натрием или другим осушителем и отгоняют эфир. Продукт реакции подвергается далее очистке перегонкой или иным путем.

*Вопросы для контроля:*

1. *Что такое реактив Гриньяра?*
2. *Как реактивы Гриньяра реагируют со сложными эфирами? Приведите уравнение реакции фенилмагнийбромида с этиловым эфиром бензойной кислоты.*
3. *Предположите механизм синтеза реактивов Гриньяра с использованием активации магния кристаллическим иодом.*
4. *Каковы побочные реакции при получении реактивов Гриньяра, напишите уравнения этих реакций.*

## **Практическая часть**

### **4.2.3.1. Синтез 2-метилбутанола-2 (диметилэтилкарбинола).**

Реактивы: поташ прокаленный, ацетон, магний (стружки), абсолютный эфир, хлористый аммоний, бромистый этил (4.2.4.1.1)

Оборудование: круглодонная колба, трехрогий форштос, обратный холодильник, мешалка, капельная воронка, хлоркальциевая трубка, ртутный затвор.

Синтез производится в приборе, изображенном на рис. 49. В круглодонную поллитровую колбу с трехрогим форштосом, снабженным механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 6 г магниевых стружек и наливают 15 мл абсолютного эфира. Затем через капельную воронку прибавляют 2-3 мл бромистого этила (из 30 г, взятых для синтеза) и ждут начала реакции, что видно по помутнению раствора и по кипению эфира. Когда реакция начнется, пускают в ход мешалку и постепенно приливают раствор бромистого этила в 50 мл абсолютного эфира, регулируя приливание так, чтобы эфир слегка кипел. После прибавления всего бромистого этила колбу нагревают в

течение 30 мин на водяной бане при постоянной работе мешалки. О конце реакции образования магнийорганического соединения можно судить по почти полному исчезновению металлического магния.

Колбу охлаждают льдом и приливают по каплям из капельной воронки при работающей мешалке охлажденный раствор 14 г ацетона в 15 мл абсолютного эфира. Сначала при приливании ацетона образуется белый осадок, который далее растворяется в эфире, а к концу реакции осаждается в виде довольно густой массы серого цвета. Чтобы довести реакцию до конца, реакционную колбу в течение 30 мин нагревают на водяной бане (температура бани 40°C).

Охладив колбу, разлагают образовавшийся алкоголь, осторожно приливая через капельную воронку при охлаждении и перемешивании, раствор 26 г хлористого аммония в 100 мл воды. После разложения реакционной массы и растворения соли магния отделяют эфирный слой от водного, делают из последнего 2-3 эфирные вытяжки (по 20 мл каждая); основной эфирный раствор и вытяжки соединяют и сушат безводным поташом. Эфир отгоняют на водяной бане, пока термометр не покажет 70°C, остаток переливают в маленькую круглодонную колбу с дефлегматором и перегоняют спирт, собирая фракции: 1) 70-95°C, 2) 95-105°C и 3) 105-110°C. При повторной перегонке 2-й и 3-й фракций собирают основную фракцию в пределах 100-104°C. Чистый диметилэтилкарбинол кипит при 102°C. Выход - 11 г (50% от теоретического);  $n_D^{20} = 1,4052$ .

**ПРИМЕЧАНИЯ.** 1. Все реактивы должны быть сухими. Магниевые стружки высушиваются в эксикаторе над хлористым кальцием. Бромистый этил промывают раствором щелочи, водой и сушат над хлористым кальцием. Ацетон высушивают над безводным поташом.

2. Металлические примеси, находящиеся в магниевых стружках, остаются после реакции в виде темной взвеси в эфирном растворе или оседают тонким порошком на дно колбы.

3. При разложении алкоголята минеральными кислотами может произойти дегидратация спирта с образованием изомерных олефинов.

*Напишите соответствующее уравнение реакции.*

#### **4.2.3.2. Синтез трифенилметанола (трифенилкарбинола).**

**Реактивы:** бромбензол, бензофенон (4.2.4.4.6), магний (стружки), абсолютный эфир, соляная кислота, иод, бикарбонат натрия 5% раствор.

**Оборудование:** круглодонная колба, трехрогий форштос, обратный холодильник, мешалка, капельная воронка, хлоркальциевая трубка, ртутный затвор, делительная воронка, колбы для слива водного и органического слоев, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

Синтез производится в приборе, изображенном на рис. 49. Активацию магния иодом и реакцию образования  $C_2H_5MgBr$  проводят, как описано выше (абсолютного эфира берут 15 мл). Когда к концу реакции в колбе почти не останется стружек магния, колбу охлаждают холодной водой со льдом и

медленно приливают из капельной воронки охлажденный раствор 18,2 г бензофенона в 25 мл абсолютного эфира (бензофенон предварительно должен быть очищен перекристаллизацией из этилового спирта; т. пл. 48°C). После прибавления бензофенона колбу нагревают в течение 30 мин на водяной бане.

Охладив колбу снова водой со льдом, разлагают алкоголь холодной водой, к которой добавлено рассчитанное количество соляной кислоты. Воду приливают из капельной воронки при непрерывном перемешивании. Водный и эфирный слои разделяют в делительной воронке, из водного слоя делают 2-3 эфирные вытяжки (по 20 мл эфира каждая). Основной эфирный слой и эфирные вытяжки соединяют, промывают раствором бикарбоната натрия, эфир отгоняют на водяной бане, а остаток обрабатывают водяным паром для удаления непрореагировавшего бромбензола и бензофенона, а также дифенила. После охлаждения оставшийся в колбе трифенилкарбинол отфильтровывают на воронке Бюхнера, высушивают на воздухе и перекристаллизовывают из спирта. Трифенилметанол имеет т. пл. 162°C, выход 15 г (60% от теоретического).

#### 4.2.3.3. Синтез бензойной кислоты.

Реактивы: бромбензол, магний (стружки), абсолютный эфир, соляная кислота, углекислый газ, NaOH 10% раствор.

Оборудование: круглодонная колба, трехрогий форштос, обратный холодильник, мешалка, капельная воронка, хлоркальциевая трубка, ртутный затвор.

В круглодонную колбу емкостью 500 мл, снабженную механической мешалкой с затвором, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 3,6 г стружек магния, приливают 50 мл абсолютного эфира и прибавляют кристаллик иода. Из капельной воронки приливают 5 мл раствора 23,5 г бромбензола в 50 мл абсолютного эфира. Если реакция не начинается сама в течение нескольких минут (эфир должен помутнеть и закипеть), то колбу погружают в баню с теплой водой и нагревают некоторое время до начала реакции. Когда реакция начнется, убирают водяную баню и прибавляют по каплям эфирный раствор бромбензола с такой скоростью, чтобы эфир все время равномерно и не слишком сильно кипел.

После прибавления всего бромбензола реакционную колбу нагревают на водяной бане 1-1,5 ч до полного растворения магния. Затем хорошо охлаждают колбу снегом с солью, прибавляют еще 30 мл абсолютного эфира и, заменив капельную воронку трубкой для ввода газа трубкой, доходящей до дна колбы, пропускают 3-4 ч не слишком быстрый ток углекислого газа (из аппарата Киппа или из баллонов), высушив его предварительно пропусканием через две промывалки с серной кислотой. Затем заменяют газопроводную трубку капельной воронкой и, продолжая сильно охлаждать колбу, прибавляют по каплям раствор 24 мл концентрированной соляной кислоты в 24 мл воды. Разложение считают законченным, когда образуются два прозрачных слоя - эфирный и водный. Эфирный слой отделяют, а водный дважды экстрагируют эфиром (по 20 мл эфира). Соединенные эфирные вытяжки повторно обрабатывают в делительной

воронке 10%-ным раствором едкого натра. Щелочную вытяжку подкисляют разбавленной соляной кислотой (по конго) и выделившуюся бензойную кислоту отсасывают, промывают небольшим количеством холодной воды и высушивают. Бензойную кислоту перекристаллизовывают из горячей воды, т. пл. 121°C. После возгонки т. пл. 122°C, выход 9 г (50% теоретического).

**ПРИМЕЧАНИЯ.** 1. Можно ввести в реакцию 30,6 г иодбензола, причем в этом случае активация магния иодом не нужна.

2. Конденсат эфира не должен стекать из обратного холодильника непрерывной струей; конденсат должен стекать по каплям (30-40 капель в минуту).

3. Газопроводную трубку с пробкой подбирают к прибору заранее.

4. Можно получить лучшие результаты, если в эфирный раствор магнийорганического соединения вводить твердую углекислоту. В этом случае капельная воронка заменяется пробкой; периодически вынимая пробку, всыпают через двурогий форштос небольшими порциями кусочки твердой углекислоты. Этим достигается одновременно и сильное охлаждение реакционной смеси. Добавление твердой углекислоты прекращают, когда реакционная смесь загустеет и колба покроется снаружи слоем инея. Нельзя применять твердую углекислоту, долго остававшуюся на воздухе и покрытую инеем (т. е. влагой); перед употреблением надо протереть крупные куски такой углекислоты сухой тряпочкой, быстро разбить их и ввести мелкие куски в колбу.

#### ***Вопросы коллоквиума:***

1. Реактивы Гриньяра являются нуклеофильными или электрофильными реагентами? Почему?

2. Как можно получить диметилхлорсилан, используя реактив Гриньяра? Напишите соответствующее уравнение реакции.

3. Напишите уравнения взаимодействия реактивов Гриньяра с аммиаком, первичными и вторичными аминами?

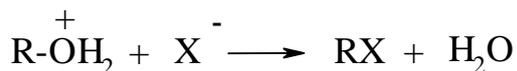
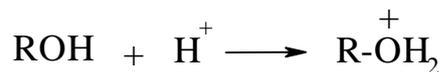
4. Как реагирует этилмагний бромид с ацетиленом? Что такое «комплекс Иоцича»?

## **4.2.4. Кислородсодержащие органические соединения**

### **4.2.4.1. Спирты**

Важное значение в органической химии спиртов имеют реакции нуклеофильного замещения гидроксила. Все эти реакции катализируются кислотами.

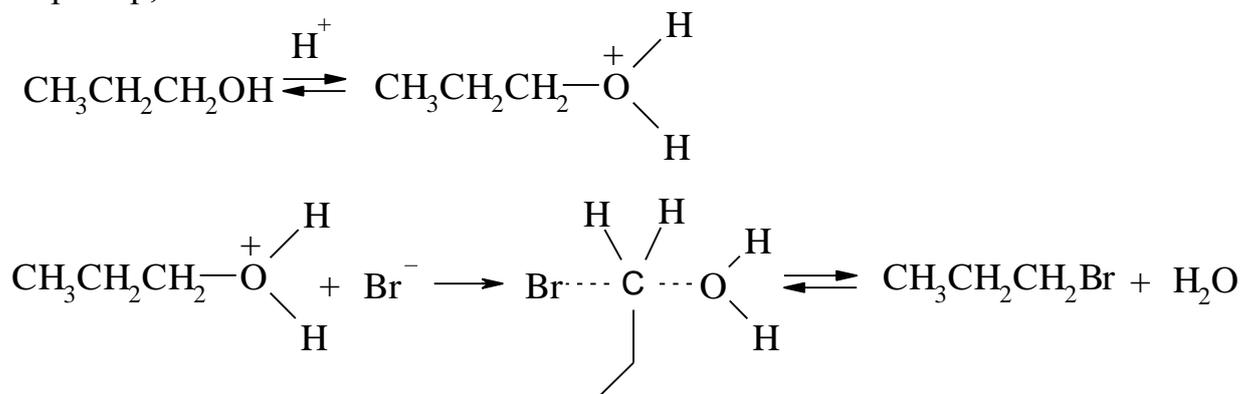
Гидроксильная группа спиртов легко замещается на галоген, что достигается действием галогенопроизводных кислот или галогенагидридов минеральных кислот (хлористый тионил,  $\text{PCl}_5$  и др.).



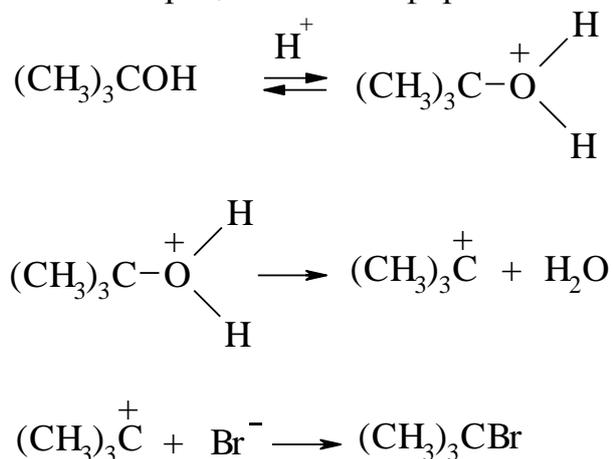
Образование галогенопроизводного из оксониевой соли может проходить по механизму как  $\text{S}_{\text{N}}1$ , так и  $\text{S}_{\text{N}}2$ . Символом  $\text{S}_{\text{N}}1$  обозначают реакции мономолекулярного, а символом  $\text{S}_{\text{N}}2$  – бимолекулярного нуклеофильного замещения.

По механизму  $\text{S}_{\text{N}}2$  протекают реакции метанола и большинства пространственно незатрудненных первичных спиртов, из которых карбокатионы образуются с трудом.

Например,



Третичные спирты реагируют с галогеноводородами по механизму  $\text{S}_{\text{N}}1$  уже при комнатной температуре. Реакции  $\text{S}_{\text{N}}1$  оптически активных спиртов, протекающие с разрывом связи C-OH у хирального атома углерода, приводят преимущественно к образованию рацемической формы.



Реакционная способность галогенпроизводных кислот уменьшается в ряду: HI, HBr, HCl. В таком же порядке уменьшается сила кислоты и нуклеофильность соответствующего аниона. Взаимодействию спиртов с HCl способствует добавление безводного хлорида цинка, который повышает реакционную способность как спирта, так и HCl. Легче всего вступают в реакцию третичные, труднее – вторичные, еще труднее реагируют первичные спирты. Для получения

галогенопроизводных из спиртов часто используют галогеноводородные кислоты в момент их образования.

*Вопросы для контроля:*

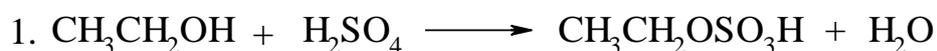
1. Можно ли получить алкилфториды, действуя на спирты фтороводородной кислотой?

2. Укажите побочные процессы, протекающие при получении галогенопроизводных из спиртов. Приведите уравнения реакций.

3. Почему для получения алкилиодида лучше исходить из спирта, иода и красного фосфора вместо HI?

### Практическая часть

#### 4.2.4.1.1. Синтез бромэтана (бромистого этила).



Реактивы: этиловый спирт 95%-ный 16 мл; бромид калия 15 г; серная кислота ( $d=1,84$  г/мл) 16 мл.

Оборудование: колба круглодонная на 200 мл, дефлегматор, водяной холодильник, аллонж, плоскодонная колба вместимостью 50 мл, делительная воронка, сухая пробирка с пробкой, термометр.

К 16 мл концентрированной серной кислоты, находящейся в круглодонной колбе (рис. 50), быстро, при постоянном перемешивании и не охлаждая, приливают 16 мл спирта. Теплую смесь охлаждают до комнатной температуры, осторожно прибавляют при постоянном внешнем охлаждении 10 мл ледяной воды, и затем прибавляют 15 г тонко измельченного бромида калия. Воду добавляют с целью подавления побочной реакции – образования диэтилового эфира и устранения потери бромоводородной кислоты за счет улетучивания. Для более полного использования бромоводорода этиловый спирт берут в небольшом избытке.

Чтобы избежать потерь легко летучего бромэтана, в приемник наливают немного воды, бросают несколько кусочков льда и погружают в воду конец аллонжа.

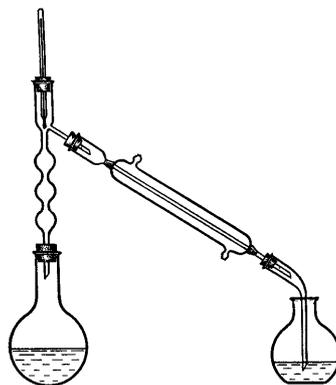


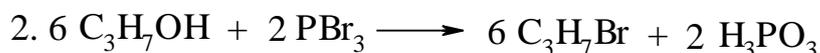
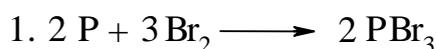
Рис. 50. Прибор для получения бромистого этила

Реакционную смесь нагревают на песчаной бане до тех пор, пока в приемник не перестанут поступать маслянистые капли, опускающиеся на дно. В случае сильного вспенивания реакционной массы нагревание на короткое время прерывают. По окончании реакции при помощи делительной воронки бромистый этил отделяют от воды, собирая его в сухую пробирку. Для осушения бромистого этила добавляют несколько кусочков хлорида кальция. Через 20-30 минут бромистый этил становится прозрачным и его перегоняют. Перегонку ведут на водяной бане. Выход бромистого этила 12 г.

Перед проведением перегонки бромистый этил можно освободить от примесей промыванием в делительной воронке концентрированной серной кислотой. При обработке серной кислотой из бромистого этила извлекаются этиловый спирт (примесь), диэтиловый эфир (побочный продукт) и вода. Бромистый этил – бесцветная жидкость, смешивается со спиртом, диэтиловым эфиром, хлороформом; перегоняется в интервале 36-40<sup>0</sup>С.

При хранении, особенно на свету, бромистый этил разлагается с выделением свободного брома и бромоводорода. Хранят его в толстостенной склянке из темного стекла с притертой крышкой.

#### 4.1.4.1.2. Синтез 1-бромпропана (бромистого пропила).



Реактивы: *n*-пропиловый спирт 9,5 мл; бром 3,5 г; красный фосфор 1,5 г; карбонат натрия; хлорид кальция.

Оборудование: колба круглодонная на 100 мл, водяной холодильник, двурогий форштосс, капельная воронка, аллонж, плоскодонная колба вместимостью 50 мл, делительная воронка, термометр.

В сухую круглодонную колбу емкостью 100 мл помещают 1,5 г красного фосфора и 9,5 мл *n*-пропилового спирта. Затем соединяют ее с двурогим форштоссом, снабженным капельной воронкой и обратным водяным

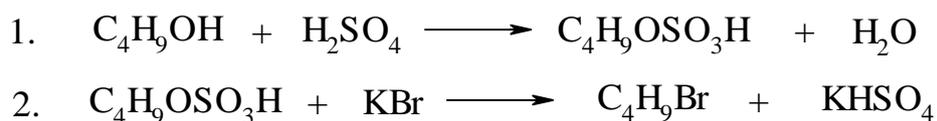
холодильником. Кран капельной воронки должен быть хорошо смазан вазелином и проверен на герметичность.

Охлаждая реакционную колбу в бане с холодной водой, постепенно в течение 50-60 мин прибавляют по каплям из капельной воронки 3,5 мл брома при частом встряхивании. После введения брома баню с холодной водой убирают и дают реакционной смеси нагреться до комнатной температуры. Затем реакционную смесь нагревают (сначала осторожно) в водяной бане при постоянном встряхивании и кипятят до исчезновения бурых паров брома (примерно 2,5-3 ч).

После окончания реакции колбу соединяют с нисходящим холодильником и отгоняют бромистый пропилен (нагревание на водяной бане). Бромистый пропилен отделяют от водного слоя в делительной воронке и промывают сначала 10%-ным раствором карбоната натрия, затем водой. Сушат хлоридом кальция и перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 68-73<sup>0</sup>С. Выход 12 г.

Бромистый пропилен – бесцветная жидкость, смешивается с этиловым спиртом и диэтиловым эфиром.

#### 4.2.4.1.3. Синтез 1-бромбутана (бромистого бутила).



Реактивы: *n*-бутиловый спирт 15 мл; бромид калия 25 г; серная кислота ( $d=1,84$  г/мл) 17 мл; гидросульфит натрия; гидрокарбонат натрия; хлорид кальция.

Оборудование: колба круглодонная на 200 мл, двурогий форштосс, водяной холодильник, капельная воронка, аллонж, плоскодонная колба вместимостью 50 мл, делительная воронка, термометр.

В круглодонную колбу емкостью 200 мл помещают 15 мл *n*-бутилового спирта и 23 мл воды. Затем вносят 25 г тонко растертого бромида калия и несколько кипелок. К колбе с помощью двурогого форштосса присоединяют капельную воронку и обратный холодильник (рис. 51). Из капельной воронки небольшими порциями (по 2-3 мл) приливают 17 мл концентрированной серной кислоты. После прибавления каждой порции кислоты смесь перемешивают покачиванием колбы. Реакционную смесь нагревают до кипения и выдерживают в течение 2 ч. Затем обратный холодильник заменяют нисходящим и отгоняют *n*-бутилбромид.

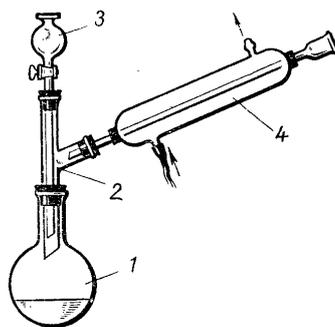
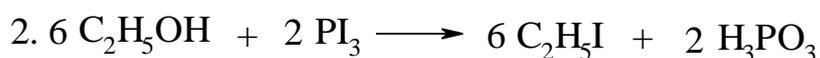
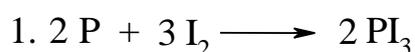


Рис. 51. Прибор для получения бромистого *n*-бутила

Сырой продукт, содержащий примеси, переносят в делительную воронку и промывают разбавленным раствором гидросульфита натрия (для удаления следов брома). Примеси дибутилового эфира и *n*-бутилового спирта удаляют путем обработки продукта равным объемом концентрированной серной кислоты в сухой делительной воронке. Сливают кислоту (нижний слой) и в той же воронке промывают бромистый бутил водой, разбавленный раствором гидрокарбоната натрия. Из делительной воронки бромистый бутил сливают в сухую колбу и сушат хлоридом кальция. Выход 16-17 г.

1-Бромбутан – бесцветная жидкость, смешивается с этиловым спиртом, диэтиловым эфиром, хорошо растворяется в ацетоне; перегоняется в интервале 98-103°C.

#### 4.2.4.1.4. Синтез иодэтана (иодистого этила).



Реактивы: этиловый спирт абсолютный 15 мл; иод 15 г; красный фосфор 1,5 г; гидросульфит натрия; гидроксид натрия; хлорид кальция.

Оборудование: колба круглодонная на 100 мл, водяной холодильник, аллонж, плоскодонная колба вместимостью 50 мл, делительная воронка, термометр.

В круглодонную колбу емкостью 100 мл вносят 1,5 г красного фосфора и приливают 15 мл абсолютного этилового спирта. Колбу помещают в баню с холодной водой и постепенно в течение примерно 10 мин вносят 15 г тонко растертого иода (при частом встряхивании реакционной смеси). После внесения иода колбу соединяют с обратным холодильником и оставляют на 1 ч при комнатной температуре, периодически встряхивая ее содержимое. Затем колбу помещают на водяную баню и при частом встряхивании нагревают ее в течение 1,5-2 ч. Далее реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры. Заменяют обратный холодильник нисходящим и отгонят иодистый этил.

В сыром продукте содержатся примеси этилового спирта и иода, окрашивающего жидкость в бурый цвет. Для удаления примесей дистиллат промывают в делительной воронке: 2-3 раза водой (для удаления спирта), водой с добавлением небольшого количества гидросульфита натрия (для удаления иода) и, наконец, водой с небольшим количеством раствора гидроксида натрия (для удаления следов иодоводородной кислоты).

Промытый иодистый этил (бесцветную тяжелую маслообразную жидкость) сливают в сухую коническую колбу и сушат хлоридом кальция. Выход 15 г.

Иодистый этил – тяжелая бесцветная жидкость, растворимая в этиловом спирте, диэтиловом эфире, хлороформе, бензоле.

#### 4.2.4.1.5. Синтез бромистого аллила (3-бромпропена).



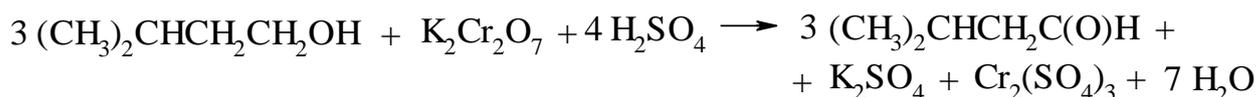
Реактивы: аллиловый спирт 23,3 г (0,4 моль); серная кислота концентрированная 60 г; бромистоводородная кислота (48%) 100 г (0,59 моль); хлорид кальция.

Оборудование: колба круглодонная на 500 мл, водяной холодильник, капельная воронка, аллонж, плоскодонная колба вместимостью 50 мл, делительная воронка, термометр.

В полулитровую колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и эффективно действующим холодильником (нисходящим), вливают смесь 100 г водной 48%-ой бромистоводородной кислоты и 30 г концентрированной серной кислоты. Затем добавляют через капельную воронку смесь 23,3 г аллилового спирта и 13,5 г воды. Пускают в ход мешалку и постепенно к теплomu раствору прибавляют из капельной воронки 30 г концентрированной серной кислоты. При этом бромистый аллил начинает отгоняться из реакционной среды. Если перегонка идет медленно, реакционную смесь слегка подогревают. Сырой продукт промывают разбавленным раствором соды, сушат хлористым кальцием и перегоняют при обычном давлении. Т кип. 69-72°C.

**ВНИМАНИЕ! АЛЛИЛ БРОМИСТЫЙ – СИЛЬНЫЙ ЛАКРИМАТОР!  
РАБОТАТЬ ТОЛЬКО В ВЫТЯЖНОМ ШКАФУ!**

#### 4.2.4.1.6. Синтез 3-метилбутанала (изовалерианового альдегида).



Реактивы: 3-метилбутанол-1 13,2 г (0,15 моля); двуххромовокислый калий 16,5 г (0,06 моля); серная кислота; углекислый натрий; бисульфит натрия; эфир; хлористый кальций.

Оборудование: круглодонная колба; водяной холодильник; капельная воронка; делительная воронка.

В полулитровую перегонную колбу, соединенную с нисходящим холодильником, помещают смесь 16,5 г двуххромовокислого калия, 160 мл воды и 16 мл концентрированной серной кислоты. Смесь нагревают до 90°C и по каплям из капельной воронки приливают изоамиловый спирт, все время легким покачиванием перемешивая содержимое колбы. Так как окисление спирта сопровождается большим выделением тепла, реакцию следует вести медленно, с осторожностью, во избежание бурного вскипания и выбрасывания содержимого колбы. После того как весь спирт прилит, колбу нагревают еще минут 15-20 на

кипящей водяной бане; при этом альдегид частично отгоняется. Затем убирают баню, обтирают колбу снаружи, и, нагревая смесь до кипения, отгоняют альдегид.

Дистиллат, разделяющийся на два слоя, обрабатывают раствором углекислого натрия до появления щелочной реакции (по лакмусу); верхний слой, состоящий из альдегида и не прореагировавшего спирта, отделяют при помощи делительной воронки и взбалтывают с равным объемом насыщенного раствора бисульфита натрия. Выпавшие кристаллы бисульфитного производного отсасывают на воронке Бюхнера, промывают эфиром, отжимают между листами фильтровальной бумаги и высушивают в эксикаторе над хлористым кальцием.

Выход около 15 г.

Для выделения альдегида в свободном состоянии бисульфитное производное разлагают раствором углекислого натрия, альдегид отделяют при помощи делительной воронки, сушат небольшим количеством хлористого кальция и перегоняют. Т. кип. 92°C.

### ***Вопросы коллоквиума***

1. Классификация механизмов реакций нуклеофильного замещения. Основные характеристики. Энергетический профиль реакции. Механизм нуклеофильного замещения первичных, вторичных и третичных спиртов.
2. Приведите другие методы получения галогенпроизводных углеводородов.
3. Как изменяется реакционная способность спиртов с увеличением длины углеродной цепи?

## **4.2.4.2. Фенолы и нафтолы**

Реакция щелочного плавления натриевых солей сульфокислот со щелочью лежит в основе одного из наиболее старых промышленных процессов органического синтеза. Ее применяют и для получения многоатомных фенолов и нафтолов.

При работе в лабораторных условиях необходимо помнить, что сплавление со щелочью нельзя проводить в стеклянной или фарфоровой посуде: расплавленная щелочь быстро разрушает стеклянные и фарфоровые изделия!

Для фенолов характерны реакции по гидроксильной группе и реакции электрофильного ароматического замещения.

Действие диметил- или диэтилсульфатов на феноляты приводит к образованию соответствующих эфиров. Ацилирование фенолов при помощи ангидридов и хлорангидридов кислот является очень часто применяемым методом получения сложных эфиров.

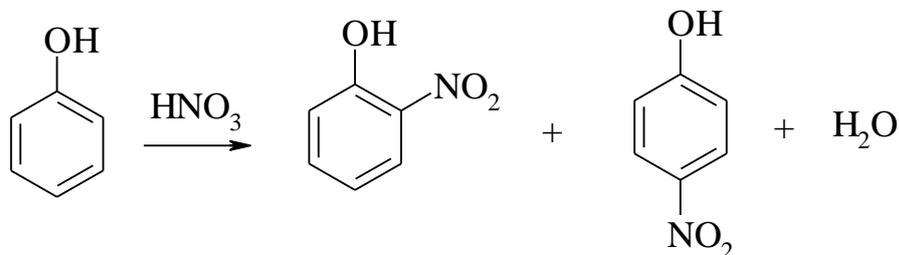
*Вопросы для контроля:*

1. Ориентантом какого рода является гидроксильная группа? Приведите резонансные структуры фенола.
2. Какие нитрующие агенты используются в органическом синтезе?

3. Какие существуют способы *O*-алкилирования и *O*-ацилирования фенолов?  
4. Какая реакция лежит в основе получения фенолфталеина? Приведите уравнение реакции.

### Практическая часть

#### 4.2.4.2.3. Синтез *o*- и *p*-нитрофенола.



Реактивы: фенол 50 г; азотная кислота ( $d=1,11$  г/мл) 333 мл.

Оборудование: коническая колба на 200 мл; термометр; водяной холодильник; круглодонная колба; аллонж.

В коническую колбу на 150-200 мл помещают 50 г фенола, приливают 5 мл воды и расплавляют фенол, слегка нагревая колбу.

Расплавленный фенол постепенно, при постоянном встряхивании и перемешивании, прибавляют к 333 мл разбавленной азотной кислоты ( $d=1,11$  г/мл), находящейся в литровой колбе, охлаждаемой холодной водой. Прибавляя фенол, внимательно следят за тем, чтобы температура реакционной смеси все время была ниже  $20^\circ\text{C}$ . После введения всего фенола колбу с темнокрашенной смесью оставляют стоять в холодной воде на 3-5 ч, время от времени встряхивая ее. Затем сливают кислоту с выделившегося масла, промывают его несколько раз водой, переносят в колбу для перегонки с водяным паром (рис. 39) и перегоняют с паром до тех пор, пока не станет перегоняться лишь одна вода.

*o*-Нитрофенол переходит в приемник в виде желтого быстро кристаллизующегося масла; если он будет закристаллизовываться в холодильнике и начнет закупоривать трубку холодильника, то сливают на некоторое время охлаждающую воду из холодильника и, продолжая перегонку с паром, смывают горячим конденсатом расплавляющиеся кристаллы *o*-нитрофенола в приемник.

По окончании перегонки отфильтровывают желтые кристаллы *o*-нитрофенола на воронке Бюхнера, хорошо отжимают и высушивают между листами фильтровальной бумаги.

Выход 22-23 г.

*o*-Нитрофенол перекристаллизовывают из разбавленного метилового спирта: растворяют нитрофенол в горячем метиловом спирте и осторожно добавляют горячей воды, пока не наступит слабое помутнение; эту муть растворяют, прибавляя по каплям горячий метиловый спирт, и дают смеси охладиться. При охлаждении выделяются призмы с т. пл.  $45^\circ\text{C}$ .

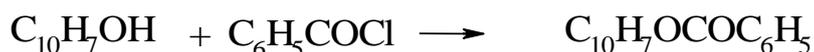
Чистый *o*-нитрофенол плавится при 45°C.

*n*-Нитрофенол не перегоняется с водяным паром и находится в смолистом остатке от перегонки. Для выделения *n*-нитрофенола этот остаток отделяют от воды, переносят в 350 мл 2 н раствора едкого натра, добавляют тонко растертый активированный (обесцвечивающий) уголь, кипятят и фильтруют. Фильтрат упаривают на водяной бане до тех пор, пока капля раствора не будет застывать по охлаждению, добавляют к нему 30 мл 30%-ного раствора едкого натра и охлаждают.

Выделившийся *n*-нитрофенолят натрия отсасывают, промывают на воронке несколько раз небольшими количествами 10%-ного раствора едкого натра и хорошо отжимают.

Полученную соль переносят в стакан и разлагают 10%-ной соляной кислотой при нагревании. Выделившийся маслообразный *n*-нитрофенол застывает при охлаждении. Его отделяют и перекристаллизовывают из горячей очень разбавленной (1-2%) соляной кислоты: бесцветные иглы с т. пл. 114°C. Выход 7-8 г. Чистый *n*-нитрофенол плавится при 114°C.

#### 4.2.4.2.4. Синтез бензойного эфира $\beta$ -нафтола (2-нафтилбензоата).



Реактивы: 2-нафтол ( $\beta$ -нафтол) 0,36 г; хлористый бензоил 0,47 г (0,4 мл); гидроксид натрия.

Оборудование: пробирка; фильтровальная воронка.

В пробирку помещают 0,36 г  $\beta$ -нафтола, добавляют туда около 5 мл 10%-ного раствора едкого натра и затем постепенно, при энергичном встряхивании - 0,47 г (0,4 мл) хлористого бензоила. После этого реакцию смесь осторожно нагревают (следует избегать нагревания до кипения), встряхивая, до полного исчезновения слоя хлористого бензоила, на что требуется около 5-10 мин. По охлаждении водой отсасывают выделившийся  $\beta$ -нафтилбензоат, промывают его сначала 5%-ным раствором гидроксида натрия, а затем водой, высушивают в эксикаторе и определяют выход неочищенного бензонафтола. Перекристаллизовывают  $\beta$ -нафтилбензоат из этилового спирта; т. пл. 107°C.

#### 4.2.4.2.5. Синтез анизол (метилфениловый эфир).



Реактивы: фенол 7,5 г; диметилсульфат 11 мл; гидроксид натрия 2 н раствор 60 мл; хлористый кальций.

Оборудование: коническая колба, круглодонная колба; водяная баня

Растворяют 7,5 г фенола в 25 мл и 42,5 мл 2 н раствора гидроксида натрия; растворение ведут в колбе с притертой пробкой. К полученному раствору

прибавляют в три приема 11 мл диметилсульфата (под тягой!). Сначала сразу прибавляют около одной трети указанного количества и сильно встряхивают; при этом начинается метилирование, сопровождающееся саморазогреванием. Примерно через 5 мин прибавляют вторую порцию и вновь встряхивают, а через короткий промежуток времени приливают остаток. При встряхивании склянки ее время от времени приоткрывают.

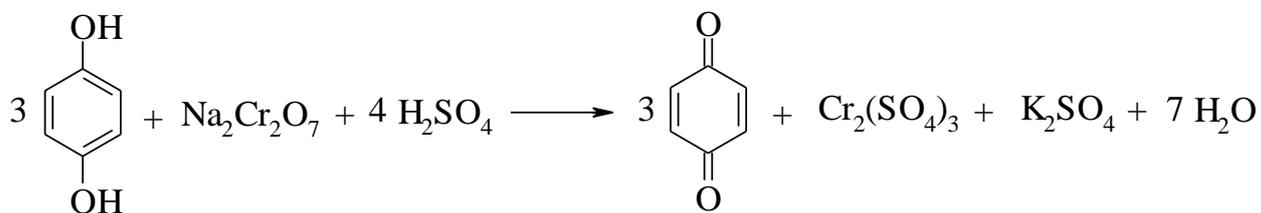
Когда водный раствор, на поверхности которого плавает в виде масла образовавшийся анизол, перестанет давать щелочную реакцию, содержимое склянки переливают в маленькую круглодонную колбу, соединенную с обратным холодильником; склянку споласкивают 18,5 мл раствора щелочи, который добавляют в ту же колбу. Для окончания реакции и для разложения взятого в избытке диметилсульфата смесь нагревают в течение получаса на водяной бане. По охлаждении водный слой отделяют, сушат анизол хлористым кальцием и, наконец, перегоняют. Если анизол трудно отделяется от водного слоя, его извлекают эфиром.

Температура кипения чистого анизолы 155°C. Выход 90%.

Аналогичным путем - действуя диэтилсульфатом на фенол, получают фенетол.

Так как нейтральные эфиры серной кислоты, и особенно диметилсульфат, очень ядовиты, то все операции с ними следует проводить под тягой, в резиновых перчатках, соблюдая большую осторожность!

#### 4.2.4.2.6. Синтез *n*-бензохинона.



Реактивы: гидрохинон 10 г; бихромат натрия 28 г; серная кислота (d=1,83 г/мл) 10 г; бензол.

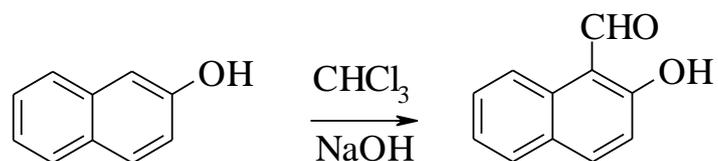
Оборудование: колба на 500 мл; колба на 100 мл; колба Бунзена; воронка Бюхнера; делительная воронка; термометр; водяной холодильник; водяная баня; стакан.

10 г гидрохинона растворяют при 50°C в 200 мл воды. К полученному раствору, охлажденному до 20°C, по каплям прибавляют 10 г концентрированной серной кислоты, снова охлаждают до 20°C и затем медленно приливают раствор 28 г двуххромовокислого натрия в 13 мл воды. Температура реакционной массы должна быть не выше 30°C. Сначала образуется темно-зеленый осадок хингидрона, который по мере добавления бихромата натрия превращается в желтовато-зеленый. После этого смесь охлаждают до 10°C, осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают небольшим количеством холодной воды. Фильтрат два раза обрабатывают бензолом порциями по 20 мл.

Соединенные бензольные вытяжки переносят в колбу с обратным водяным холодильником, прибавляют ранее отфильтрованный осадок и при перемешивании нагревают на водяной бане до полного растворения хинона. Горячий бензольный раствор переливают в другую колбу и встряхивают с хлористым кальцием (раствор становится прозрачным). Еще теплый раствор фильтруют и из колбы Вюрца медленно отгоняют бензол на водяной бане.

После того как объем раствора уменьшится вдвое, остаток выливают в колбу и охлаждают в ледяной воде. Выпавший осадок отфильтровывают, тщательно отжимают и сушат между листами фильтровальной бумаги. Хинон имеет желтую окраску. Выход 8 г. Т. пл. 115-116°C.

#### 4.2.4.2.7. Синтез 2-гидроксинафтольного альдегида.



Реактивы:  $\beta$ -нафтол 50 г; хлороформ 55 г; этиловый спирт; концентрированная соляная кислота ( $d=1,19$  г/мл).

Оборудование: колба круглодонная, трехгорлая; мешалка механическая; воронка капельная; холодильник обратный, делительная воронка; колба Клайзена

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой емкостью 250 мл и обратным холодильником, вводят 150 мл этилового спирта и в нем растворяют 50 г (около 0,35 моля)  $\beta$ -нафтола. Затем, при перемешивании, приливают раствор 100 г гидроксида натрия (2,5 моля) в 200 мл воды. Полученный раствор нагревают на водяной бане и при 80°C начинают приливать по каплям 66 г (0,55 моля) хлороформа. Реакция начинается уже после приливания нескольких мл хлороформа. В этот момент следует прекратить нагревание бани, а приливание хлороформа регулировать так, чтобы реакционная смесь постоянно кипела, что длится около 45 минут (после введения около 1/4 всего количества хлороформа начинает выпадать желтый осадок соли образующегося альдегида). По окончании приливания хлороформа смесь перемешивают еще около 1 часа.

Избыток спирта и хлороформа отгоняют, заменив обратный холодильник холодильником Либиха и продолжают перемешивание. Затем остаток в колбе охлаждают и, продолжая энергичное перемешивание, вводят по каплям концентрированную соляную кислоту ( $d=1,19$  г/мл) до кислой реакции на конго; для этого требуется около 85 мл кислоты. К выделившемуся маслянистому веществу добавляют столько воды, чтобы растворился образовавшийся при реакции хлористый натрий, и смесь переносят в делительную воронку. Масло отделяют и три раза промывают горячей водой, затем переносят в колбу Клайзена емкостью 150 мл (Перегонка влажного неочищенного альдегида является очень неприятной операцией ввиду сильного вспенивания и затвердевания дистиллата в

отводной трубке перегонной колбы. Поэтому рекомендуется, особенно при получении небольших количеств альдегида, растворять его в эфире или бензоле и сушить его перед перегонкой. Перегонку лучше всего проводить из колбы для перегонки твердых веществ.).

Полученное вещество перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 175-180°C / 20 мм рт. ст. (160-168°C / 8 мм рт. ст.). Перегнаный продукт окрашен в желтый (иногда в зеленоватый или розоватый) цвет. Получается около 42-47 г продукта, который перекристаллизовывают из 35 мл этилового спирта. Очищенный таким образом альдегид образует желтые иглы с т. пл. 80-81°C.

Выход - около 20-24 г (36-40% от теоретического).

### **Вопросы коллоквиума**

1. По какому механизму осуществляется реакция щелочного плавления? Дайте пояснения.

2. Перечислите основные способы получения фенолов. Приведите уравнения соответствующих реакций.

3. Приведите уравнение химической реакции получения ароматических оксикислот карбоксилированием фенолов (реакция Кольбе).

4. Какая реакция лежит в основе получения фенолформальдегидных смол?

5. Приведите уравнения химических реакций перегруппировок Фриса и Кляйзена.

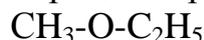
### **4.2.4.3. Простые эфиры (R<sup>1</sup>-O-R<sup>2</sup>)**

- Симметричные эфиры – эфиры, в состав которых входят два одинаковых углеводородных радикала (R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>)

- Несимметричные эфиры – эфиры, в состав которых входят два разных углеводородных радикала (R<sup>1</sup>≠R<sup>2</sup>)

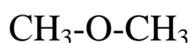
#### **Номенклатура**

К названию одного углеводородного радикала в алфавитном порядке добавляется название другого углеводородного радикала и слово *эфир*. Пример:

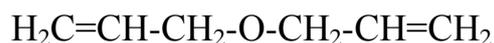


метилэтиловый эфир

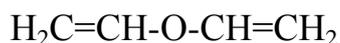
Если углеводородные радикалы одинаковые, то к названию радикала прибавляется приставка *ди-*. Пример:



диметиловый эфир

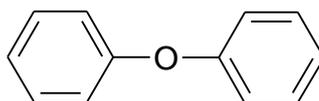


диаллиловый эфир



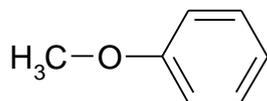
дивиниловый эфир

Выше приведенные примеры относятся к *диалкиловым*. Если оба радикала являются ароматическими углеводородными радикалами, то такие эфиры называют *диариловыми*. Пример:

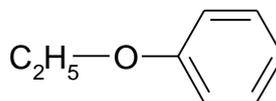


дифениловый эфир

Если один радикал является ароматическим, а другой радикал – алкильным, то такие эфиры – *алкилариловые*. Пример:



метилфениловый эфир  
(анизол)

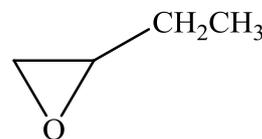


этилфениловый эфир  
(фенетол)

Если эфирный атом кислорода входит в состав трехчленного цикла, такое соединение называется *эпоксидом*. Пример:

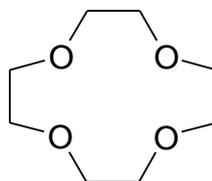


эпоксидэтан (окись этилена  
или этиленоксид)



1,2-эпоксидбутан

Макроциклические полиэфиры с четырьмя и более кислородными атомами в цикле называют *краун-эфирами*. Большинство из них получают из этиленгликоля. В названиях краун-эфиров цифра в квадратных скобках указывает число атомов в макроцикле, а вторая цифра – число атомов кислорода. Пример:



[12]-краун -4

Взаимодействием этиленоксида со спиртами получают моноэфиры этиленгликоля (*целлозольвы*) с общей формулой  $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Диметилловый эфир диэтиленгликоля (*диглим*)  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  получают из метилцеллозольва и этиленоксида.

*Вопросы для контроля:*

1. Что такое простые эфиры? Как их классифицируют?
2. Что такое алкилсерные кислоты и диалкилсульфаты? Как они получают?
3. Что такое пероксиды?
4. Приведите пример комплексного оксониевого соединения. Как образуются такие соединения?

5. *Приведите пример перегруппировки Кляйзена.*

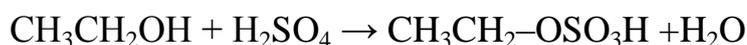
### Практическая часть

#### 4.2.4.3.1. Получение диэтилового эфира

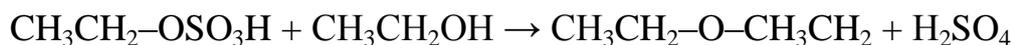
Реактивы: этиловый спирт, концентрированная серная кислота, углекислый натрий (насыщенный водный раствор).

Оборудование: пипетки, колбочка, холодильник Либиха, стакан.

Смешивают 25 мл спирта и 20 мл конц. серной кислоты. Поместив в колбу кипелки, присоединяют холодильник и отгоняют жидкость в приемник, помещенный в стакан с холодной водой. При отгонке следят, чтобы вблизи приемника не было зажженных горелок или включенных электроплиток. К отгону добавляют тройной объем насыщенного раствора соды и встряхивают. Всплывший слой эфира снимают пипеткой. Испытывают горючесть и испаряемость полученного эфира.



Реакция образования алкилсерной кислоты экзотермична и обратима.



Простые эфиры более летучи, чем спирты с теми же углеводородными радикалами, и менее реакционноспособны.

*Напишите механизмы реакции образования этилсерной кислоты и диэтилового эфира ( $S_N2$ ). Почему, в отличие от этилового спирта, диэтиловый эфир горит светящимся пламенем? Рассчитайте процентное содержание углерода в молекуле этилового спирта и диэтилового эфира. Напишите уравнения реакций горения этилового спирта и диэтилового эфира.*

#### 4.2.4.3.2. Обнаружение перекисей в этиловом эфире.

Реактивы: этиловый эфир (полученный в 4.2.4.3.1); раствор иодистого калия; серноватистокислый натрий (очень разбавленный водный раствор); соль Мора ( $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , свежеприготовленный 2% раствор); роданистый аммоний или калий (1% водный раствор).

Оборудование: пипетки, пробирки.

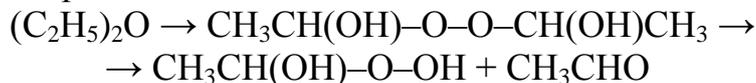
Опыт для сравнения проводится с чистым и неочищенным эфиром параллельно.

А) К 1 мл раствора иодистого калия добавляют 2-3 капли серной кислоты. Если жидкость пожелтела, то ее обесцвечивают, осторожно добавляя серноватистокислый натрий (тиосульфат) без избытка. К бесцветному кислому раствору добавляют 1 мл исследуемого эфира, сильно встряхивают смесь и дают ей отстояться.

Б) К 1 мл соли Мора добавляют несколько капель раствора роданистой соли; бесцветную жидкость сильно встряхивают с 1 мл исследуемого эфира.

Через несколько минут сравнивают окраску эфирного слоя в пробирках опыта А) и водного слоя в пробирках опыта Б).

При длительном хранении на воздухе, в особенности на свету, этиловый эфир частично окисляется. При этом образуются органические производные пероксида водорода, преимущественно перекись оксиэтила. В присутствии воды она распадается на гидроперекись оксиэтила и ацетальдегид:



Органические перекиси и гидроперекиси являются сильными окислителями; они выделяют иод из подкисленного раствора иодистого калия и окисляют соли железа (II) до солей железа (III), которые образуют с роданистыми солями ярко окрашенный роданид железа (III). Иод – хорошо растворим в эфире, а роданид железа – в воде.

**4.2.4.3.3.** Взаимодействие этилового эфира с кислотами (образование оксониевых соединений).

Реактивы: этиловый эфир (полученный в 4.2.4.3.1), концентрированная серная кислота, концентрированная соляная кислота, разбавленный раствор щелочи.

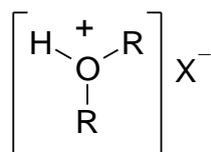
Оборудование: пипетки, пробирки, лед, стаканчики.

Отмеряют в одну пробирку 2 мл концентрированной серной кислоты, а в другую 2 мл концентрированной соляной кислоты. Охладив кислоты до 0°C (в воде со льдом или снегом), осторожно в каждую пробирку добавляют по 1 мл этилового эфира, предварительно отмеренного и охлажденного. Эфир приливают малыми порциями при взбалтывании и постоянном охлаждении. Отмечают, имеют ли запах эфира образующиеся гомогенные растворы.

Затем осторожно выливают каждую из полученных жидкостей в отмеренные в отдельной пробирке 5 мл холодной воды с кусочками льда, так же при взбалтывании и постоянном охлаждении. Появляется запах эфира, и над водой всплывает слой его. При осторожном добавлении нескольких капель разбавленного раствора щелочи для нейтрализации части кислоты слой эфира заметно увеличивается.

Повторяют опыт, изменив его условия: полученные указанным выше путем растворы эфира в кислотах нагревают до начала кипения. Затем охлаждают и потом уже выливают в воду. Отмечают осмоление смеси, содержавшей серную кислоту.

Простые эфиры образуют с концентрированными кислотами комплексные *оксониевые* соединения типа:



где X<sup>-</sup> - ион кислотного остатка.

Соединения этого типа обычно образуются с выделением тепла, но сравнительно мало прочны. Разбавление полученных комплексов водой вызывает их распад на исходные компоненты, усиливающийся с нейтрализацией кислоты. При нагревании эфира с серной кислотой сначала образуется этилсерная кислота, которая при дальнейшем нагревании частично распадается с выделением этилена, частично осмоляется и окисляется избытком серной кислоты.

#### 4.2.4.3.4. Синтез дибутилового эфира.



Реактивы: бутанол-1 (*n*-бутиловый спирт); серная кислота ( $d=1,84 \text{ г/см}^3$ ); 10% раствор гидроксида натрия; безводный хлорид кальция; насыщенный раствор хлорида натрия; натрий металлический.

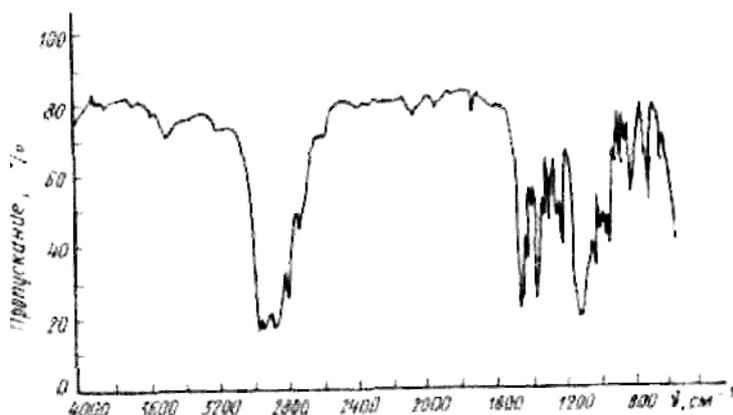
Оборудование: круглодонные колбы на 100 мл; двурогий форштос; капельная воронка; водяной холодильник; «ловушка» для воды; масляная баня; дефлегматор; делительная воронка.

В круглодонную колбу, соединенную с помощью двурогого форштоса с капельной воронкой и «ловушкой» для воды, снабженной обратным холодильником, вносят 30 мл *n*-бутилового спирта и при перемешивании добавляют 3,4 мл концентрированной серной кислоты. В колбу опускают «кипелки» и медленно нагревают на масляной бане до слабого кипения. При температуре  $91^\circ\text{C}$  отгоняется тройная смесь: *n*-бутиловый спирт - вода - дибутиловый эфир. Дистиллат по мере накопления сливают из ловушки в мерный цилиндр, верхний слой, представляющий собой смесь спирта с эфиром, медленно возвращают в реакционную колбу через капельную воронку, а нижний - воду - собирают. Такой процесс многократно повторяют, пока не соберется вода в количестве, рассчитанном по уравнению реакции. Добавление спирта - эфирной смеси из капельной воронки и отбор воды нужно производить медленно, не допуская перегревания и осмоления реакционной массы. После окончания реакции (примерно через 3 ч) содержимое колбы охлаждают, к нему осторожно приливают 20 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия и всю смесь переносят в делительную воронку. Там ее промывают несколько раз 10%-ным раствором гидроксида натрия, затем водой и насыщенным водным раствором хлорида натрия (около 20 мл).

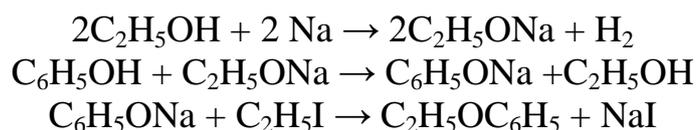
Продукт реакции сушат прокаленным хлоридом кальция, затем фильтруют и перегоняют из круглодонной колбы с небольшим дефлегматором. Сначала собирают фракцию с т. кип. до  $135^\circ\text{C}$ , ее отбрасывают, а в колбу вносят небольшой (с полгорошины) кусочек металлического натрия и отгоняют дибутиловый эфир, собирая фракцию с т. кип.  $140-145^\circ\text{C}$ . Перегонку нельзя вести досуха, так как простые эфиры с кислородом воздуха образуют пероксиды, которые при нагревании взрываются. Выход 12 г (55% от теоретического).

Дибутиловый эфир (1-бутоксидбутан) - бесцветная жидкость, смешивается с этиловым спиртом, диэтиловым эфиром, в воде не растворяется. Т. кип. 142,4°C,  $\rho_4^{20} = 0,6788$ . ИК-спектр дибутилового эфира приведен на рис. 52.

Рис. 52. ИК-спектр дибутилового эфира



#### 4.2.4.3.5. Синтез фенола (этилфенилового эфира).



Реактивы: фенол 9,4 г (0,1 моль); натрий 2,3 г (0,1 моль); иодистый этил 20 г (0,13 моль); спирт этиловый 30 мл.

Оборудование: круглодонная колба на 100 мл; форштосс; водяной холодильник; делительная воронка; плоскодонная колба на 100 мл; насадка Вюрца; воздушный холодильник; аллонж; термометр.

Для проведения реакции собирают прибор, состоящий из круглодонной колбы, снабженной форштоссом и обратным водяным холодильником. В колбу наливают 30 мл абсолютного этилового спирта и постепенно небольшими кусочками вносят 2,3 г натрия. Полученный раствор охлаждают, прибавляют фенол и иодистый этил и нагревают реакционную смесь на кипящей водяной бане до исчезновения щелочной реакции спиртового раствора.

По окончании реакции колбу соединяют с нисходящим холодильником, отгоняют возможно более полно спирт и к остатку прибавляют небольшое количество воды для растворения иодида натрия. Фенетол извлекают эфиром. Эфирный раствор отделяют с помощью делительной воронки, промывают разбавленным раствором едкого натра. Сушат хлоридом кальция.

Затем отгоняют эфир и, заменив водяной холодильник воздушным, перегоняют фенетол. Собирают фракцию 167-172°C. Выход около 9 г (74%).

Фенетол – бесцветная жидкость с характерным запахом: т. кип. 172°C;  $\rho = 0,9702$ .

В отчете пишут наблюдения, уравнения всех проделанных реакций и называют полученные вещества.

#### Вопросы коллоквиума:

1. Почему эфиры способны вступать в реакции комплексообразования?
2. Напишите схему получения диметилсульфата.
3. Напишите схему получения этил-*трет*-бутилового эфира из:
  - а) бромистого этила и *трет*-бутилата натрия;
  - б) *трет*-бромистого бутила и этилата натрия.

В каком из этих двух случаев выход будет больше и почему? Изобразите механизм  $S_N2$  для случая а).

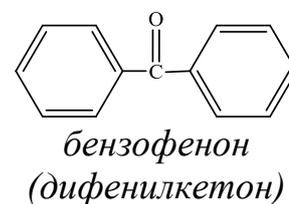
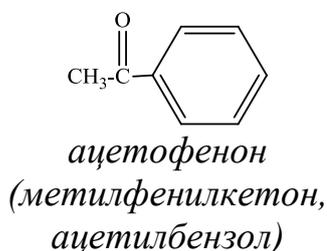
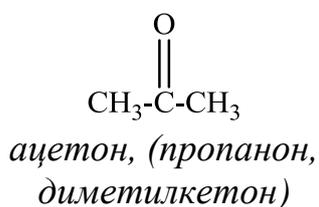
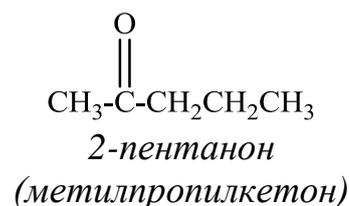
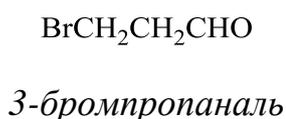
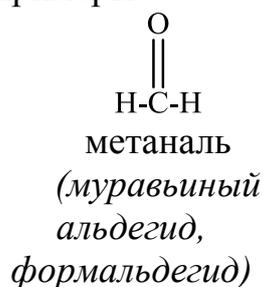
4. Напишите уравнение реакции [18]-краун-6 с гидроксидом калия (комплексообразование).

### 4.2.4.4. Карбонильные соединения

При построении названий *альдегидов* за основу выбирают наиболее длинную цепь атомов углерода, включающую альдегидную группу  $-CHO$ , и прибавляют к ее названию окончание *-аль*. Альдегидному атому углерода приписывают номер 1.

*Кетоны* называют также, но только окончанием в данном случае будет *-он*. Кетонному атому углерода приписывают наименьший возможный номер. Либо название кетонов образуется из названий углеводородных радикалов и слова «кетон»

Примеры:



Вопросы для контроля:

1. Что такое альдегиды и кетоны?
2. Напишите схему реакции альдольной и кротоновой конденсации пропаналя с ацетоном.

3. С помощью каких реакций можно отличить альдегиды от кетонов?  
 4. С помощью какой реакции можно отличить муравьиный альдегид от других альдегидов?

### Практическая часть

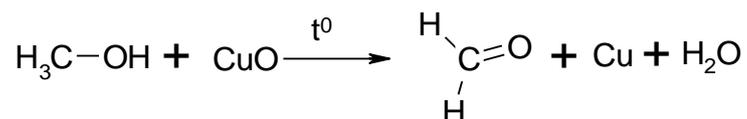
#### Некоторые способы получения альдегидов

**4.2.4.4.1.** Синтез формальдегида и уксусного альдегида окислением спиртов (метилового и этилового) оксидом меди (II).

Реактивы: метиловый и этиловый спирты, фуксинсернистая кислота, резорцин.

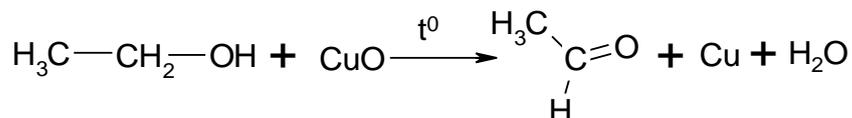
Оборудование: спираль из медной проволоки, пробирки.

В пламени газовой горелки нагревают спираль из медной проволоки до образования на ее поверхности черного налета оксида меди (II). Раскаленную докрасна спираль опускают в заранее подготовленную пробирку со спиртом. Операцию повторяют несколько раз. Образующаяся очень тонкая пленка черного оксида меди в горячем состоянии легко восстанавливается спиртом до ярко-красной металлической меди. Метиловый спирт превращается в формальдегид, который имеет резкий запах (*нюхать осторожно*).



Далее проводят качественные реакции на формальдегид с резорцином и фуксинсернистой кислотой (4.2.4.4.3, 4.2.4.4.4).

Для получения уксусного альдегида опыт повторяют, но вместо метилового спирта стенки пробирки смачивают этанолом. Образовавшийся уксусный альдегид обнаруживают по запаху и цветной реакцией с фуксинсернистой кислотой (4.2.4.4.3) и по *пробе Либена* (4.2.4.4.8).



**4.2.4.4.2.** Образование и реакции акролеина (пропеналя).

Реактивы: глицерин, гидросульфит калия или натрия (порошок), раствор фуксинсернистой кислоты, бромная вода, перманганат калия.

Оборудование: пробирки с отводной трубкой, стакан, горелка.

Опыт проводят в вытяжном шкафу!

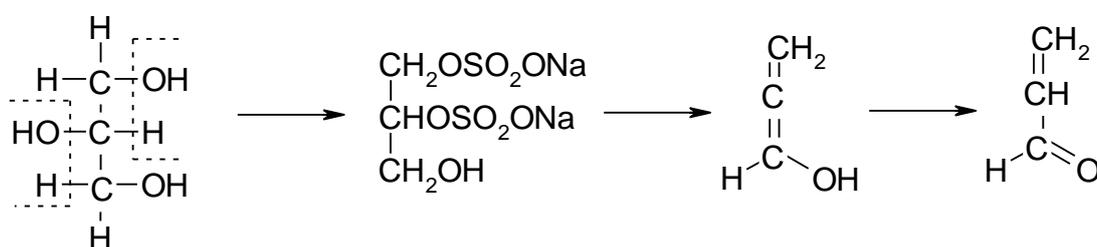
К нескольким каплям глицерина в сухой пробирке с присоединенной отводной трубкой добавляют около 1 г кислой сернокислой соли. Встряхнув смесь, осторожно нагревают ее, конец трубки погружают почти до дна во вторую пробирку-приемник с 1-2 мл холодной воды, охлаждаемую в стакане с водой.

Смесь глицерина и гидросульфита калия (натрия) нагревают 2-3 минуты до прекращения заметного образования белых паров, после чего разбирают прибор, а нагретую пробирку оставляют в вытяжном шкафу.

Для уничтожения остатков акролеина в пробирке ее заполняют щелочным раствором  $\text{KMnO}_4$ .

Отгон в приемнике имеет резкий запах акролеина. Полученную жидкость делят на несколько частей и проводят с ними реакцию, характерную для альдегидов (с фуксинсернистой кислотой), и реакции, характерные для непредельных соединений (с бромной водой, перманганатом калия).

В результате дегидратации глицерина сначала образуется соль глицериносерных кислот, которая затем распадается с образованием непредельного альдегида – акролеина:



## Реакции альдегидов

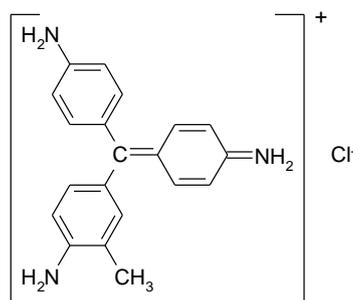
### 4.2.4.4.3. Реакция альдегидов с фуксинсернистой кислотой.

**Реактивы:** исследуемый альдегид, фуксинсернистая кислота.

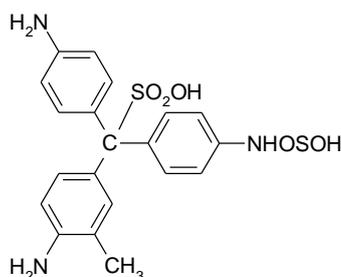
**Оборудование:** пробирки.

Для обнаружения альдегидов используют фуксинсернистую кислоту. В пробирку налипают 1 мл исследуемого альдегида, 1 мл раствора фуксинсернистой кислоты и через несколько минут отмечают появление фиолетового окрашивания.

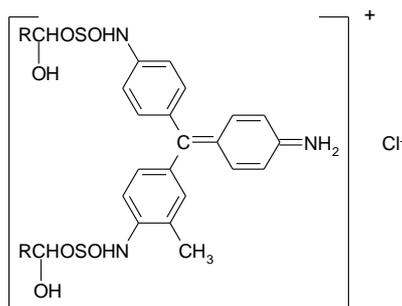
Фуксин (розанилин) является производным трифенилметана:



Его цвет обусловлен хиноидной структурой. Присоединяя две молекулы сернистой кислоты, фуксин образует бесцветное соединение, уже не имеющее хиноидной структуры, - фуксинсернистую кислоту:



При присоединении альдегидов к фуксинсернистой кислоте происходит перегруппировка и образуются новые вещества, обладающие хиноидной структурой и поэтому окрашенные подобно исходному фуксину, но более синеватым оттенком:



Эти соединения постепенно реагируют с избытком находящегося в растворе оксида серы (IV) отщепляя альдегид в виде его бисульфитного соединения и переходя снова в свободную фуксинсернистую кислоту; поэтому при стоянии содержащий альдегид раствор постепенно обесцвечивается.

При добавлении минеральных кислот в большом избытке как исходный фуксин, так и окрашенные продукты присоединения альдегидов к фуксинсернистой кислоте обесцвечиваются, за исключением соответствующего производного формальдегида, которое более устойчиво и сохраняет окраску в присутствии сильных кислот, хотя оттенок ее становится еще синее.

Таким образом, цветная реакция с фуксинсернистой кислотой в сильно-кислой среде позволяет отличить муравьиный альдегид от других альдегидов. При длительном хранении, нагревании, действии щелочей и солей, обладающих в растворе (в результате гидролиза) щелочной реакцией, а также при действии солей двухвалентной меди, аминов и веществ, связывающих  $\text{SO}_2$ , бесцветный раствор фуксинсернистой кислоты может приобретать окраску в результате отщепления сернистой кислоты и появления фуксина в растворе.

Реакция с фуксинсернистой кислотой очень чувствительна и характерна для альдегидов; кетоны, как правило, не дают этой реакции. Однако некоторые кетоны связывают сернистую кислоту и раствор реактива розовеет.

#### 4.2.4.4. Реакция формальдегида с резорцином.

Реактивы: исследуемый альдегид, резорцин 0,5%-ный раствор, концентрированная серная кислота.

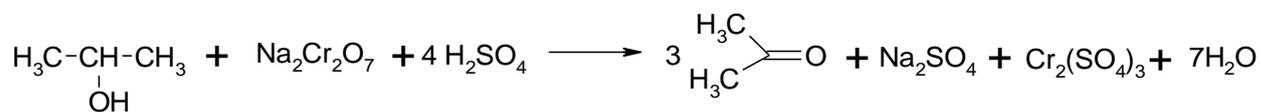
Оборудование: пробирки.

В пробирку наливают 2-3 мл 0,5%-ного раствора резорцина и 1 мл 10%-ного раствора формальдегида. На полученную смесь осторожно по стенке пробирки

наслаивают пипеткой 1-2 мл концентрированной серной кислоты. Наблюдают появление малинового кольца на границе двух жидкостей.

## Некоторые способы получения кетонов

### 4.2.4.4.5. Синтез ацетона.



**Реактивы:** пропанол-2 (изопропиловый спирт) 15,6 г (20 мл); дихромат натрия 15 г; серная кислота ( $\rho=1,84 \text{ г/см}^3$ ) 33,1 (18 мл).

**Оборудование:** двухгорлая колба на 200 мл; водяной холодильник; капельная воронка; термометр; колба Вюрца; водяная баня.

В двухгорлую колбу, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 20 мл изопропилового спирта. Отдельно готовят хромовую смесь, растворяя 15 г дихромата натрия в 60 мл воды и смешивая полученный раствор с 18 мл концентрированной кислоты (осторожно прибавляют кислоту в водный раствор дихромата). Полученную хромовую смесь из капельной воронки небольшими порциями (по 1-2 мл) прибавляют в колбу. Сразу начинается реакция окисления, сопровождаемая сильным разогреванием реакционной смеси. Следующую порцию окислителя добавляют после того, как реакция замедляется.

После прибавления всей хромовой смеси колбу нагревают на водяной бане в течение 10 мин. Затем реакционную смесь охлаждают, переливают в колбу Вюрца с нисходящим холодильником и отгоняют ацетон на водяной бане, собирая фракцию, кипящую в пределах 55-58°C.

Выход ацетона 10 г (66,3%).

Ацетон (пропанон-2) – бесцветная прозрачная жидкость с характерным запахом, смешивается с водой во всех соотношениях. Т. кип. 56°C,  $d=0,7908 \text{ г/см}^3$ ,  $n_D^{20}=1,3590$ .

Измеряют показатель преломления полученного ацетона и сравнивают его с литературным. Проводят реакции 4.2.4.4.7, 4.2.4.4.8, 4.2.4.4.10, 4.2.4.4.11 с полученным ацетоном.

### 4.2.4.4.6. Синтез бензофенона.

**Реактивы:** бензол, четыреххлористый углерод,  $\text{AlCl}_3$ .

**Оборудование:** круглодонная двухгорлая колба с трехрогим форштосом, механическая мешалка, капельная воронка, термометр, обратный и нисходящий холодильники, баня со льдом, колба Вюрца.

Бензофенон получают в приборе, изображенном на рис. 53. В круглодонную двухгорлую колбу с трехрогим форштосом, снабженным мощной механической мешалкой, капельной воронкой, термометром и обратным холодильником,

соединенным с уловителем хлористого водорода, помещают 23 г безводного хлористого алюминия и 50 мл высушенного четыреххлористого углерода. Колбу помещают в баню со льдом, пускают в ход мешалку и, когда температура четыреххлористого углерода понизится до 10-15°C, прибавляют 5 мл сухого бензола. Немедленно начинается реакция, что заметно по выделению хлористого водорода и по повышению температуры. Как только реакция начнется, ко льду для лучшего охлаждения добавляют соль. Когда температура опять начнет понижаться, добавляют смесь 25 мл бензола и 30 мл четыреххлористого углерода с такой скоростью, чтобы температура держалась между 5 и 10°C.

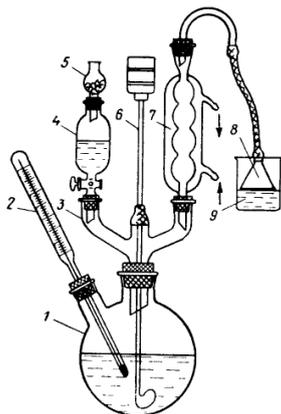


Рис. 53. Прибор для синтеза бензофенона.

После прибавления всего количества бензола и четыреххлористого углерода перемешивание продолжают еще 3 ч, причем температуру поддерживают около 10°C. После этого останавливают мешалку и оставляют массу в покое приблизительно на 12 ч, при этом температура массы постепенно сравнивается с комнатной.

Обратный холодильник заменяют на нисходящий, пускают в ход мешалку и в колбу из капельной воронки медленно добавляют 25 мл воды. Колбу снаружи охлаждают холодной водой, чтобы реакция не пошла слишком бурно. В это время обычно отгоняется избыток четыреххлористого углерода.

Когда отгонка  $CCl_4$  замедлится в боковой тубус колбы, вместо термометра, вставляют трубку, соединенную с парообразователем, и через нее подают в колбу водяной пар. Перегонкой с паром удаляют остаток  $CCl_4$ , причем одновременно дифенилдихлорметан превращается в бензофенон. Четыреххлористый углерод отгоняется в течение 30 мин, но пар через реакционную смесь пропускают еще полчаса - для завершения гидролиза. Затем отделяют верхний слой бензофенона от водного слоя и из последнего извлекают бензофенон с помощью 10 мл бензола. Бензольный слой и бензофенон переливают в колбу Вюрца с широкой низкоприпаянной отводной трубкой и отгоняют при атмосферном давлении сначала бензол и воду. Затем отгоняют бензофенон из колбы прямо в фарфоровую чашку (без холодильника). Температура кипения бензофенона 306°C (760 мм рт. ст.). Бензофенон затвердевает в белую массу: т. пл. 47-48°C. Иногда полученный продукт имеет голубоватый оттенок, от которого можно избавиться, смочив массу бензолом и отжав ее. Выход бензофенона 25 г (82% от теоретического, считая на бензол).

**ПРИМЕЧАНИЯ.** 1. Мешалка должна быть мощной, так как в противном случае хлористый алюминий образует корку на стенках колбы. Этим очень затрудняется охлаждение и тем самым увеличивается время, необходимое для добавления бензола и четыреххлористого углерода.

2. Сухой четыреххлористый углерод легко получается, если при перегонке технического четыреххлористого углерода отбрасывают первые 10% дистиллата.

3. Охлаждение смесью льда и соли необходимо применять уже после того, как начнется реакция. При температурах ниже 10°C реакция не начинается. После начала реакции раствор следует энергично охладить, чтобы прибавление бензола и четыреххлористого углерода заняло как можно меньше времени. При падении температуры ниже 5°C реакция протекает слишком медленно. При повышении температуры выше 10°C увеличивается образование смолистых веществ и понижается выход.

4. Для синтеза бензофенона рекомендуется использовать бензол, свободный от тиофена. Бензол сушат так же, как и четыреххлористый углерод.

## Реакции кетонов

### 4.2.4.4.7. Проба Легалья на ацетон.

Реактивы: ацетон (полученный ранее), 0,25 М раствор нитропруссиды натрия, 2М раствор гидроксида натрия, 2М раствор уксусной кислоты.

Оборудование: пробирки.

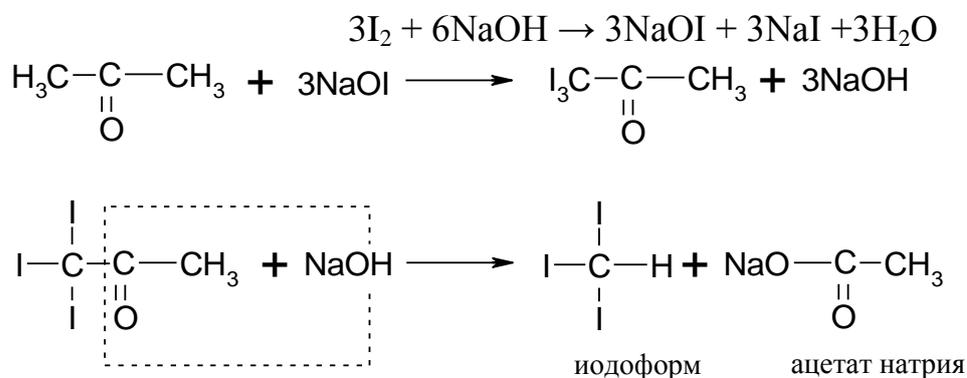
В пробирку помещают 1 каплю свежеприготовленного 0,25М раствора нитропруссиды натрия, 5 капель воды и 1-2 капли исследуемого ацетона. При добавлении 1 капли 2М раствора гидроксида натрия появляется темно-красное окрашивание, переходящее в оранжевое, которое при подкислении 1 каплей 2М раствора уксусной кислоты усиливается и становится вишнево-красным.

### 4.2.4.4.8. Проба Либена на ацетон.

Реактивы: ацетон (полученный ранее), иод в иодиде калия, 2М раствор гидроксида натрия, 2М раствор уксусной кислоты.

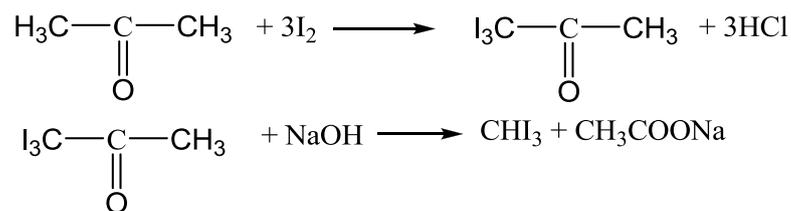
Оборудование: пробирки.

В пробирку помещают 1 каплю раствора иода в иодиде калия и 5 капель 2М раствора гидроксида натрия. К обесцвеченному раствору добавляют 1-2 капли исследуемого ацетона. Немедленно без нагревания выпадает желто-белый осадок с характерным запахом иодоформа:



Аналогично пробу Либена проводят с уксусным альдегидом, полученным в 4.2.4.4.1.

#### 4.2.4.4.9. Синтез иодоформа.



Реактивы: ацетон, иод, иодид калия, 10%-ный раствор гидроксида натрия.

Оборудование: стакан вместимостью 150 мл, воронка капельная.

В стакан помещают 2 г иодида калия, приливают 4 мл дистиллированной воды и после растворения соли добавляют 1 г иода. К полученному раствору приливают 10 мл воды. Затем в реакционную массу вводят 2,5 мл ацетона и при перемешивании по каплям добавляют из капельной воронки 10%-ный раствор гидроксида натрия до исчезновения красноватой окраски раствора. Иодоформ, который при этом выпадает в виде желтого кристаллического осадка, через 30 мин отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды и высушивают на воздухе.

Иодоформ (трийодметан) – твердое кристаллическое вещество желтого цвета со специфическим запахом и т. пл. 119°C. Растворяется в этиловом спирте, диэтиловом эфире, хлороформе. В воде практически не растворим. Под действием света быстро гидролизуеться раствором щелочи, поэтому следует избегать сильнощелочной среды в процессе синтеза.

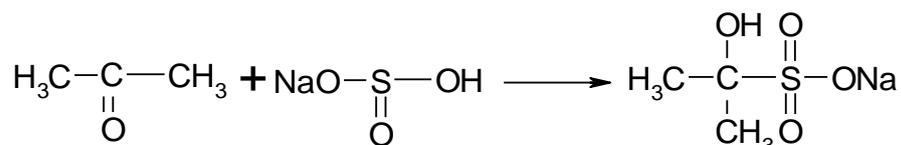
*Хроматография*: адсорбент: Sorbfil, элюент: гексан – ацетон – бензол – метанол (20:20:5:1). Иодоформ вводится в ацетоновом растворе.  $R_f=0.81$ .

**4.2.4.4.10.** Реакция ацетона с гидросульфитом натрия (бисульфитом натрия) (реакция нуклеофильного присоединения).

Реактивы: насыщенный раствор гидросульфита натрия  $\text{NaHSO}_3$ , ацетон (полученный ранее), 10%-ная соляная кислота, 10%-ный раствор карбоната натрия.

Оборудование: пробирки, стаканы, лед.

В пробирку наливают 3 мл насыщенного раствора гидросульфита натрия и добавляют при энергичном встряхивании 2 мл ацетона. Разогревшуюся реакционную смесь охлаждают в стакане со льдом. Через некоторое время в пробирке выпадает кристаллический осадок гидросульфитного производного ацетона:



Если осадок не появляется, то кристаллизацию вызывают потиранием стеклянной палочкой о стенку пробирки.

Необходимо отметить, что в эту реакцию вступают альдегиды и только те кетоны, которые имеют метильную группу, непосредственно связанную с карбонильной группой.

*Напишите механизм реакции образования гидросульфитного производного ацетона и формальдегида ( $A_N$ ).*

Эту реакцию применяют для очистки альдегидов и кетонов и для выделения их из трудно разделяемых смесей. Отфильтрованное от растворимых примесей гидросульфитное производное легко гидролизуеться под действием разбавленной соляной кислоты или раствора соды.

Отфильтрованные кристаллы гидросульфитного производного переносят в две пробирки. В одну пробирку приливают 1 мл 10%-ной соляной кислоты, во вторую - 1 мл 10%-ного раствора карбоната натрия. Пробирки слегка нагревают и отмечают запах выделяющихся паров (*нюхать осторожно*).

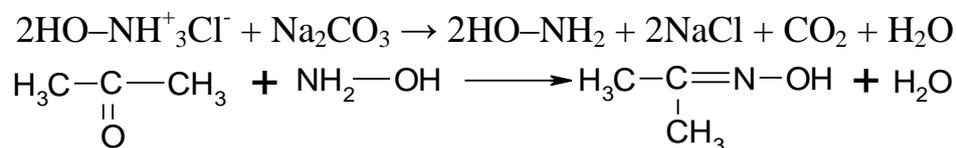
*Напишите уравнения реакций гидролиза гидросульфитного производного ацетона в кислой и щелочной среде.*

#### 4.2.4.4.11. Реакция замещения карбонильного кислорода в кетонах.

Реактивы: полученный ранее ацетон, солянокислый гидросиламин, карбонат натрия (безводный).

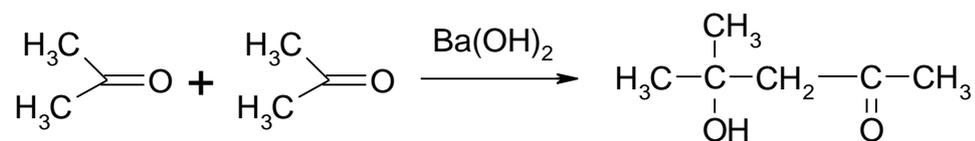
Оборудование: пробирки, стаканы, лед.

**Получение оксима ацетона.** В пробирке растворяют 1 г солянокислого гидросиламина в 3 мл воды. Полученный кислый раствор нейтрализуют 0,7 г безводного карбоната натрия. При встряхивании пробирки наблюдают выделение оксида углерода (IV). Пробирку с полученным раствором охлаждают в стакане с ледяной водой, а затем добавляют к раствору 0,7 мл ацетона при встряхивании. Смесь разогревается, снова выделяется углекислый газ и появляются бесцветные кристаллы оксима ацетона. При дальнейшем охлаждении пробирки количество кристаллов увеличивается.



*Напишите механизм реакции образования оксима ацетона и реакцию получения фенилгидразона уксусного альдегида. Рассмотрите механизм реакции образования фенилгидразона уксусного альдегида.*

#### 4.2.4.4.12. Синтез диацетонового спирта (4-метил-4-гидроксипентанон-2).



**Реактивы:** ацетон 58 г (1 моль); гидроксид бария.

**Оборудование:** круглодонная колба на 250 мл; экстрактор Сокслета; водяной холодильник, плоскодонная колба на 100 мл; насадка Вюрца; прибор для перегонки в вакууме (рис. 41); дефлегматор.

Реакцию проводят в круглодонной колбе, соединенной с насадкой Сокслета и хорошо действующим водяным холодильником (рис. 54).



Рис. 54. Аппарат Сокслета

- 1 – колба;
- 2 – насадка;
- 3 – трубка для стока экстракта;
- 4 – пароводная трубка;
- 5 – гильза;
- 6 – холодильник

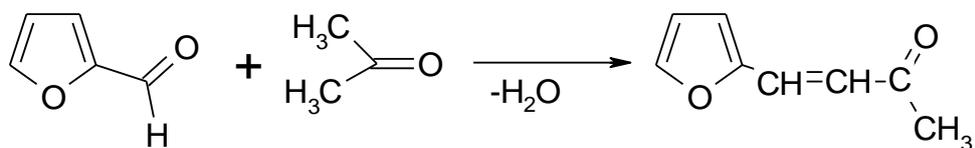
В колбу наливают ацетон, высушенный хлоридом кальция, и «кипелки», гильзу АККУРАТНО заполняют гидроксидом бария и помещают ее в насадку, укрепив сверху стеклянной ватой. Колбу нагревают на водяной бане до энергичного кипения. Нагревание прекращают, когда жидкость перестанет кипеть на кипящей водяной бане. Из реакционной массы отгоняют ацетон вместе с небольшим количеством диацетонового спирта до тех пор, пока температура паров в дефлегматоре не достигает 70°C. Остаток после отгонки ацетона перегоняют в вакууме.

Т. кип. 71-74°C (23 мм рт. ст.),  $n_D^{20}=1,4235$ . Выход около 40 г (70%).

Измеряют показатель преломления полученного диацетонового спирта и сравнивают его с теоретическим.

## Конденсация альдегидов и кетонов

### 4.2.4.4.13. Синтез 4-(2-фурил)-3-бутен-2-он (фурфуральацетона).



**Реактивы:** ацетон, фурфурол, NaOH 33% раствор, 10% серная кислота.

**Оборудование:** круглодонная колба, трехрогий форштосс, механическая мешалка, обратный холодильник, капельная воронка, делительная воронка и т.д.

Синтез проводят в приборе, изображенном на рис. 55. В поллитровой круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой, смешивают 38,5 г 95%-ного фурфурола с 300 мл воды и приливают 50 г ацетона. Смесь при перемешивании охлаждают до 10°C и затем приливают 8 мл 33%-ного раствора едкого натра; наблюдается выделение тепла. Не охлаждая реакционной массы, перемешивание продолжают 4 ч. К концу этого промежутка времени прибавляют 10%-ную серную кислоту до кислой реакции на лакмус (около 35 мл). Образовавшиеся слои разделяют и верхний водный слой подвергают перегонке при атмосферном давлении до тех пор, пока дистиллат не перестанет расслаиваться.

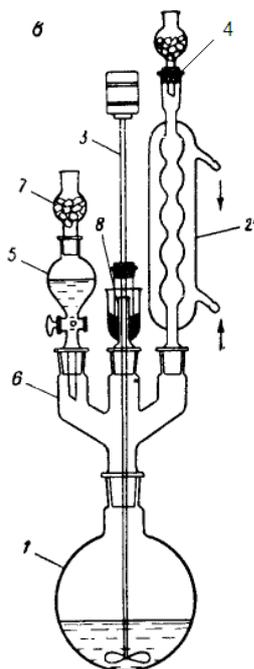


Рис. 55. Виды приборов для работы с механической мешалкой

- 1 — реакционная колба;
- 2 — обратный холодильник;
- 3 — мешалка;
- 4 — резиновый уплотнитель;
- 5 — капельная воронка;
- 6 — трехрогий форштосс;
- 7 — хлоркальциевая трубка;
- 8 — ртутный затвор

Нижний слой дистиллата добавляют к первоначальному нижнему слою и жидкость перегоняют в вакууме на масляной бане из колбы Кляйзена, которую соединяют с воздушным холодильником. Приемник помещают в воронку и охлаждают струей воды. Как только дистиллат начнет кристаллизоваться, приемник меняют и собирают фурфуральацетон, перегоняющийся в пределах 114-118°C (10 мм рт. ст.) или 135-145°C (50 мм рт.

ст.). По охлаждении дистиллат застывает в желтую кристаллическую массу, плавящуюся при 37-39°C. Выход 31 г (60% теоретического, считая на фурфурол). Кристаллы при хранении, даже в темноте, постепенно краснеют.

ПРИМЕЧАНИЯ. 1. Водный слой можно и не подвергать перегонке, так как из него получается лишь 1-2 г продукта.

2. В колбе остается большой остаток, содержащий дифурфуральацетон; последний образуется в значительном количестве, несмотря на большой избыток ацетона.

*В отчете пишут наблюдения, уравнения всех проделанных реакций и называют полученные вещества.*

#### **Вопросы коллоквиума:**

1. Приведите реакцию окисления формальдегида аммиачным раствором гидроксида серебра (реакция серебряного зеркала). Вступают ли в эту реакцию кетоны? Приведите объяснение.

2. До какого соединения идет окисление формальдегида гидроксидом меди (II)?

3. Напишите схему альдольной и кротоновой конденсации уксусного альдегида и его осмоления.

4. Как можно осуществить полимеризацию формальдегида? Напишите уравнение реакции.

5. Напишите уравнение бромирования ацетона?

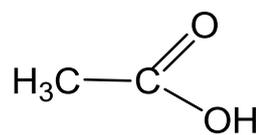
6. Что такое хиноидная структура?

7. Напишите уравнение реакции получения кетона пиролизом кальциевой соли янтарной кислоты.

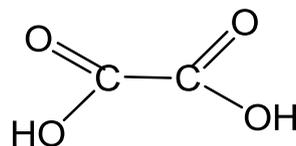
8. Образуют ли иодоформ муравьиный альдегид и ацетоуксусный эфир? Напишите уравнения реакций муравьиного альдегида и ацетоуксусного эфира с иодом в присутствии щелочи.

#### **4.2.4.5. Карбоновые кислоты и их производные**

По количеству карбоксильных групп различают моно- и дикарбоновые кислоты. Например:



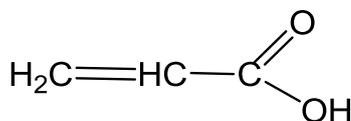
Уксусная кислота



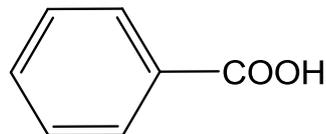
Щавелевая кислота

Монокарбоновые кислоты называют также одноосновными, поскольку их молекула может связывать один эквивалент основания.

Также различают алифатические и ароматические кислоты. Среди алифатических кислот встречаются предельные и непредельные карбоновые кислоты. Например:



Акриловая кислота



Бензойная кислота

Кислотные свойства карбоновых кислот (легкость отщепления протона от карбоксильной группы) обусловлены не только электроноакцепторным влиянием двух атомов кислорода, но и сравнительной устойчивостью образующегося аниона ( $\text{RCOO}^-$ ).

Карбоновые кислоты в большинстве случаев являются слабыми кислотами и уступают таким кислотам, как соляная, азотная и серная. Двухосновные карбоновые кислоты сильнее соответствующих одноосновных кислот.

Первые четыре представителя ряда карбоновых кислот – жидкости, смешивающиеся с водой во всех отношениях. Кислоты, в молекулах которых содержится от пяти до девяти атомов углерода (а также изомаляновая кислота), – маслянистые жидкости и растворимость их в воде невелика.

Высшие кислоты (от  $\text{C}_{10}$ ) – твердые тела, практически нерастворимы в воде, при перегонке в обычных условиях они разлагаются.

*Вопросы для контроля:*

- 1. Определение, классификация и номенклатура карбоновых кислот.*
- 2. Методы синтеза карбоновых кислот.*
- 3. Отношение кислот к окислению (муравьиная, уксусная и щавелевая кислоты).*
- 4. Электрофильное замещение в бензойной кислоте.*

## Практическая часть

### 4.2.4.5.1. Выделение высших жирных кислот из мыла.

Реактивы: мыло, безводный ацетат натрия, концентрированная серная кислота.

Оборудование: пробирки, пипетки, водяная баня.

В стакане готовят 10 мл водного раствора мыла (1 г мыльной стружки на 8-10 мл дистиллированной воды). В пробирку наливают 2-3 мл полученного водного раствора мыла и добавляют 2-3 мл 10%-ого раствора серной кислоты. *Почему происходит помутнение раствора?* Пробирку со смесью нагревают почти до кипения на водяной бане. Расплавившиеся жирные кислоты всплывают в виде слоя, который затвердевает при охлаждении. Какие высшие предельные кислоты входят в состав мыла?

#### 4.2.4.5.2. Получение бензойной кислоты.

Реактивы: толуол, перманганат калия, соляная кислота.

Оборудование: круглодонная колба, холодильник, песчаная баня, стакан, колба коническая.

В круглодонной колбе, снабженной холодильником, кипятят на песчаной бане в течение 4 ч 1,5 мл толуола с 90 мл воды и 4 г мелко растертого перманганата калия. Для равномерного кипения в колбу бросают несколько «кипелок». После завершения реакции раствор в колбе над осадком диоксида марганца должен быть бесцветным. Если реакционная смесь остается окрашенной, обесцвечивания достигают прибавлением 0,5 мл спирта или 0,125 г щавелевой кислоты при нагревании.

Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр, осадок диоксида марганца промывают небольшим количеством горячей воды. Фильтрат упаривают в стакане до объема 25 мл и отфильтровывают от вновь выпавшего оксида марганца (IV). Промыв осадок 5 мл горячей воды, объединенный фильтрат подкисляют концентрированной соляной кислотой до кислой реакции по универсальной индикаторной бумаге. При этом осаждается бензойная кислота, которую отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды и сушат.

Бензойная кислота – белое кристаллическое вещество в виде пластинок, плохо растворяется в холодной воде, лучше – в горячей. Хорошо растворяется в хлороформе, ацетоне, бензоле. Т. пл. 122°C.

Хроматография: пластинки «Sorbfil», «Silufol» и др., система петролейный эфир – этилацетат – ледяная уксусная кислота (17:2:1), проявитель – смесь 2 г глюкозы, 2 мл анилина, 20 мл воды и 60 мл *n*-бутанола.  $R_f=0.2$ .

#### 4.2.4.5.3. Нитрование бензойной кислоты.

Реактивы: бензойная кислота, серная кислота, нитрат калия, гидроксид бария.

Оборудование: трехгорлая колба вместимостью 50 мл, мешалка, термометр, воронка для горячего фильтрования, установка для перегонки с водяным паром.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и термометром, внести 6,5 мл серной кислоты и нагреть на водяной бане до 70°C. Баню удалить и при постоянном перемешивании постепенно прибавить смесь 2,5 г бензойной кислоты и 5 г нитрата калия, следя за температурой, которая не должна превышать 80°C. Затем содержимое колбы нагреть на водяной бане при 85-90°C до тех пор, пока на поверхности реакционной массы не образуется маслянистый слой нитробензойной кислоты. После охлаждения реакционную массу вылить в холодную воду, выпавшую в осадок нитробензойную кислоту отфильтровать, промыть сначала холодной водой, а затем несколько раз горячей.

Осадок перенести в колбу для перегонки с водяным паром и отогнать непрореагировавшую бензойную кислоту.

Нитробензойную кислоту очищают в виде бариевой соли. Для этого сырую кислоту растворить в 20-кратном по массе количестве воды и обработать горячим раствором гидроксида бария до слабощелочной реакции. Затем добавить 100 мл

воды и смесь кипятить до полного растворения осадка. Раствор отфильтровать через воронку для горячего фильтрования, фильтрат охладить и продукт отфильтровать.

Для получения свободной кислоты бариевую соль кипятят с 10%-ной соляной кислотой. После охлаждения нитробензойную кислоту отфильтровать, промыть холодной водой и перекристаллизовать из воды.

#### 4.2.4.5.4. Свойства салициловой кислоты.

Реактивы: салициловая кислота, фенол, раствор хлорида железа (III), этиловый спирт, 10%-ный раствор серной кислоты, формальдегид.

Оборудование: пробирки, пипетки, водяная баня, шпатель.

А) К разбавленным водным растворам салициловой кислоты и фенола добавить несколько капель сильно разбавленного раствора хлорида железа (III). Аналогично провести опыт с спиртовыми растворами салициловой кислоты и фенола.

К слабому водному раствору салициловой кислоты добавить несколько капель раствора сульфата меди и нагреть.

Б) В пробирку поместим взятый на кончике скальпеля бихромат калия (яд) и несколько миллилитров 10%-ной разбавленной серной кислоты. После добавления салициловой кислоты (тоже на кончике скальпеля) слегка нагреть пробирку. Если осторожно понюхать смесь, то по резкому запаху можно обнаружить образование метановой (муравьиной) кислоты.

В) К 3 мл концентрированной серной кислоты и осторожно добавить 3 капли формальдегида. Полученный раствор называется реактивом Коберта. Малое количество салициловой кислоты поместить на часовое стекло, добавить 2 капли серной кислоты и через несколько минут смешать с одной каплей реактива, то вскоре появится розовое окрашивание (иногда для этого необходимо слабое нагревание).

#### 4.2.4.5.5. Свойства ацетилсалициловой кислоты.

Реактивы: салициловая кислота мыло, раствор хлорида железа (III), этиловый спирт, 10%-ный раствор серной кислоты, формальдегид.

Оборудование: пробирки, пипетки, горелка, шпатель, резиновая пробка.

Таблетку ацетилсалициловой кислоты растворить при слабом нагревании и перемешивании в 200 мл воды. Проверить реакцию раствора с помощью индикаторной бумаги. Проверьте, способна ли ацетилсалициловая кислота вступать в описанные выше для салициловой кислоты реакции с хлоридом железа, сульфатом меди (II) и с реактивом Коберта (опыт 4.2.4.5.4. В).

#### 4.2.4.5.6. Получение щавелевой кислоты.

Реактивы: сахар, концентрированная азотная кислота.

Оборудование: коническая колба 200 мл и 2 шт. по 250 мл, фарфоровая чашка, водяная баня.

***Работа под тягой!***

В конической колбе нагревают 1,125 г растертого в порошок сахара с 7,5 мл концентрированной азотной кислоты. Как только начнется выделение бурых паров оксида азота, нагревание прекращают. Реакция окисления самопроизвольно протекает еще некоторое время. Затем, когда выделение бурых паров заканчивается, жидкость выливают в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане до объема 5 мл. При охлаждении из раствора выкристаллизовывается щавелевая кислота. Ее отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды.

Щавелевая кислота – бесцветное вещество, кристаллизующееся с двумя молекулами воды, температура плавления кристаллогидрата  $102^{\circ}\text{C}$ . Безводная кислота плавится  $190^{\circ}\text{C}$  с разложением. Растворяется в этиловом спирте и в воде.

Хроматография: пластинки Silufol, система *n*-бутанол – муравьиная кислота – вода (25:2,5:29,7), проявитель – смесь 2г глюкозы, 2 мл анилина, 20 мл воды и 60 мл *n*-бутанола.  $R_f=0.46$ .

#### 4.2.4.5.7. Свойства щавелевой кислоты.

Реактивы: щавелевая кислота, концентрированная серная кислота, 5%-ный раствор  $\text{KMnO}_4$ , известковая вода.

Оборудование: пробирки с газоотводной трубкой, пипетки, горелка.

#### ***Работа под тягой!***

А) *Разложение щавелевой кислоты*. В пробирку помещают 1 г щавелевой кислоты и добавляют 1-2 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опускают в пробирку с известковой водой. Смесь в пробирке осторожно нагревают. *Что при этом наблюдается?* После чего извлекают газоотводную трубку из пробирки с известковой водой и у ее отверстия поджигают другое газообразное вещество, которое горит характерным пламенем – голубоватыми вспышками.

*Какие газообразные вещества выделяются при разложении щавелевой кислоты?*

Б) *Отношение щавелевой кислоты*. ***Работа под тягой!*** В пробирку наливают 1 мл 10%-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 3 мл 5%-ного раствора  $\text{KMnO}_4$  и 1 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты. Пробирку соединяют с газоотводной трубкой, конец которой опускают в пробирку с известковой водой. Реакционную смесь осторожно нагревают. *Как изменяется окраска реакционной смеси и что происходит в пробирке с известковой водой?*

#### ***Вопросы коллоквиума:***

1. Строение карбоксильной группы и карбоксилат-иона.
2. Какие химические свойства характерны для карбоновых кислот? Почему? Зависимость кислотности от индуктивных эффектов заместителей, от характера и положения заместителей в алкильной цепи и бензольном ядре.
3. Галогенирование кислот по Гелю-Фольгарду-Зелинскому. Пиролитическая кетонизация, электролиз солей карбоновых кислот по Кольбе, декарбоксилирование по Хунсдиккеру.

4. Особенности малеиновой и фумаровой кислот. Их химические свойства.

#### 4.2.4.6. Производные карбоновых кислот

*Вопросы для контроля:*

1. Омыление жиров.
2. Реакции этерификации.
3. Что такое эмульсия? Какие явления лежат в основе действия моющих средств?

**4.2.4.6.1.** Растворимость и обменные реакции мыла и синтетических моющих средств (СМС).

Реактивы: мыло, синтетическое моющее средство, 5%-ный раствор сульфата кальция, раствор хлорида магния, раствор сульфата меди (II).

Оборудование: пробирки, пипетки, водяная баня, шпатель, резиновая пробка.

А) В одну из двух пробирок помещают мелко раздробленные кусочки мыла на кончике шпателя, в другую – синтетическое моющее средство (СМС). В каждую из пробирок добавляют 3-4 мл дистиллированной воды. Смесь нагревают и встряхивают, переводя испытуемые вещества в раствор. Охлаждают содержимое пробирок холодной водой. В результате раствор мыла образует плотный студень, а раствор СМС остается без изменения и в отличие от раствора мыла сильно пенится при встряхивании.

Б) *Образование нерастворимых солей высших карбоновых кислот.* Загустевший раствор мыла (опыт А) снова нагревают до полного растворения. Растворы мыла и моющих средств разделяют на четыре части (восемь пробирок) и добавляют к каждой из них такие же объемы: водопроводной воды, 5%-ный раствор  $\text{CaSO}_4$ , растворы  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{CuSO}_4$ . Растворы мыла дают осадки кальциевого, магниевое и медного мыла, а при встряхивании жидкости над осадком пены не образуется. Содержимое пробирки с осадком медного мыла разделяют на две части, одну нагревают до начинающегося кипения, при этом наблюдают, как медное мыло всплывает в виде изумрудно-зеленого кольца (если в растворе находится избыток натриевого мыла, то зеленого кольца не получается). Растворы СМС при взаимодействии с теми же реактивами резких изменений не дают.

**4.2.4.6.2.** Качественная характеристика эмульгирующих свойств мыла и моющих средств.

Реактивы: растительное масло, мыло (раствор), синтетическое моющее средство (раствор).

Оборудование: пробирки, пипетки, резиновая пробка.

В каждую из трех пробирок помещают по 2 капли растительного масла. В одну пробирку доливают 5-6 мл дистиллированной воды, а в другие по 5-6 мл 10%-ных растворов мыла и моющих средств. Сильно встряхивают содержимое пробирок и оставляют на 5 минут до образования эмульсий. В первой пробирке

(вода) эмульсия содержит довольно крупные капли масла, которые выделяются сразу при стоянии; эмульсия в водном растворе мыла более устойчива, но уступает эмульсии в растворе СМС.

#### 4.2.4.6.3. Омыление жира.

Реактивы: растительное масло, 15%-ный раствор гидроксида натрия.

Оборудование: пробирки, коническая колба на 50 мл, электрическая плитка, асбестовая сетка.

В коническую колбу вместимостью 50 мл наливают 20 капель растительного масла и 4-5 мл 15%-ного раствора гидроксида натрия, тщательно перемешивают и кипятят на асбестовой сетке 3-4 мин. Гидролиз жира можно считать законченным, если несколько капель гидролизата (белого цвета), внесенные в пробирку, будут полностью растворяться в дистиллированной воде (без выделения капелек масла). Полное растворение пробы свидетельствует о том, что нерастворимое в воде масло полностью гидролизировано.

#### 4.2.4.6.4. Получение уксусноэтилового эфира.

Реактивы: уксусная кислота (ледяная), концентрированная серная кислота, этиловый спирт, карбонат натрия, насыщенный раствор хлорида кальция, хлорид кальция безводный.

Оборудование: колбы Вюрца, капельная воронка, делительная воронка, холодильник прямой, термометр, водяная баня, масляная баня.

В колбу Вюрца, снабженную капельной воронкой и соединенную с нисходящим водяным холодильником, поместить 1,5 мл этилового спирта и 1,25 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое нагревать на масляной бане до 140°C (термометр в бане) и после достижения этой температуры из капельной воронки начать медленно приливать смесь 10 мл ледяной уксусной кислоты и 10 мл этилового спирта с такой же скоростью, с какой отгоняется образующийся эфир.

После окончания отгонки этилацетата перенести его в делительную воронку и промыть насыщенным раствором карбоната натрия для удаления непрореагировавшей уксусной кислоты, контролируя индикаторной бумагой (рН водного слоя) Эфирный слой отделить и встряхнуть с насыщенным раствором хлорида кальция для удаления непрореагировавшего спирта (с первичными спиртами хлорид кальция образует кристаллическое молекулярное соединение  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , не растворимое в уксусноэтиловом эфире, но растворимое в воде). После разделения слоев в делительной воронке эфирный слой отделить, высушить безводным хлоридом кальция и перегнать из колбы Вюрца на водяной бане, собирая фракцию, кипящую при 75-79°C.

Уксусноэтиловый эфир (этиловый уксусной кислоты, этилацетат) – бесцветная жидкость с приятным запахом. Смешивается со многими органическими растворителями: этиловым спиртом, диэтиловым эфиром, бензолом, хлороформом, ограниченно растворяется в воде. Т. кип. 77,15°C,  $n_D^{20}=1,3724$ .

#### 4.2.4.6.5. Получение уксусноизопентилового эфира.

**Реактивы:** уксусная кислота (ледяная), концентрированная серная кислота, изоамиловый спирт, 5%-ный раствор карбоната натрия, хлорид кальция безводный.

**Оборудование:** колба круглодонная вместимостью 100 мл, капельная воронка, делительная воронка, холодильник водяной, «ловушка для воды», двурогий форштос, термометр, колба Вюрца, дефлегматор, баня масляная и песчаная.

В круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой, «ловушкой» и обратным холодильником, поместить 15 мл ледяной уксусной кислоты, 29 мл изоамилового спирта и 1 мл серной кислоты. Смесь кипятить на масляной или песчаной бане. Постепенно в «ловушке» собирается вода. Реакцию считают законченной, когда выделиться количество воды, примерно равное рассчитанному по уравнению реакции.

Полученный эфир перенести в делительную воронку и промыть водой и 5%-ным раствором карбоната натрия до нейтральной реакции и высушить безводным хлоридом кальция. Затем продукт перегнать из колбы, снабженной дефлегматором. Основная фракция отгоняется при 138-142<sup>0</sup>С.

Уксуноизоамиловый эфир (изоамилацетат, изоамиловый эфир уксусной кислоты) – бесцветная жидкость с фруктовым запахом, смешивается с этиловым спиртом, диэтиловым эфиром, хлороформом, трудно растворяется в воде. Т. кип. 142<sup>0</sup>С,  $n_D^{20}=1,3724$ .

*В отчете напишите наблюдения, уравнения всех проделанных реакций, механизмов и дайте названия полученным веществам.*

#### **Вопросы коллоквиума:**

1. Производные карбоновых кислот (ацилгалогениды, ангидриды карбоновых кислот, сложные эфиры, амиды и нитрилы карбоновых кислот, гидроксикислоты, альдегидо- и кетокислоты), определение и номенклатура.
2. Получение производных карбоновых кислот.
3. Гидролиз производных карбоновых кислот.

#### 4.2.4.7. Углеводы

Углеводы удобно разделять на следующие классы:

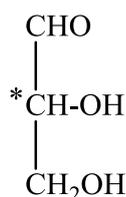
- *моносахариды* (простые сахара)
- *олигосахариды* (полимеры, содержащие от двух до десяти моносахаридных единиц)
- *полисахариды* (высокомолекулярные углеводы, представляющие собой продукты поликонденсации моносахаридов или их производных). К полисахаридам относят крахмал, целлюлозу и др.

Поскольку моносахариды являются либо полигидроксиальдегидами или полигидроксикетонами, либо их производными, их подразделяют на **альдозы** [альдегид + окончание *оза*] и **кетозы** [кетон + *оза*].

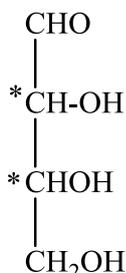
По числу атомов углерода в цепи моносахариды также можно классифицировать на: триозы (3 атома углерода), тетрозы (4 атома углерода), пентозы (5 атомов), гексозы (6 атомов).

Если объединить эти две классификации, то глюкоза будет альдогексозой, а фруктоза – кетогексозой.

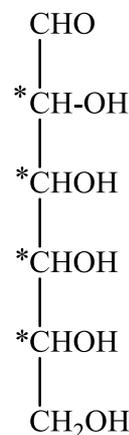
Например (хиральные центры отмечены звездочками):



*альдотреоза*



*альдотетроза*



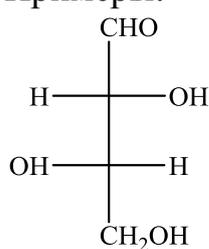
*альдогексоза*

Фишерские проекции линейных моносахаридов рисуют, помещая карбонильную группу наверху структуры, и нумеруют верхний атом углерода цифрой 1.

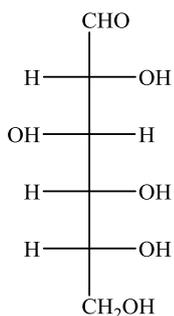
Поскольку в молекулах моносахаридов содержатся от одного до четырех хиральных центров, конфигурация каждого моносахарида определяется по наиболее старшему хиральному центру (наиболее удаленному от карбонильной группы). Обозначение конфигураций моносахаридов по старшему хиральному центру осуществляется по D/L- и R/S-номенклатуре.

Моносахариды, в которых одна из гидроксигрупп замещена водородом, называют дезоксисахарами.

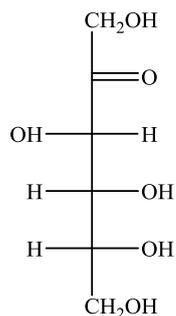
Примеры:



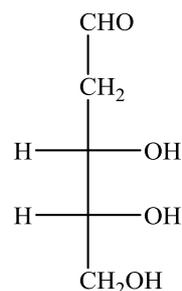
*L-треоза*



*D-глюкоза*



*D-фруктоза*



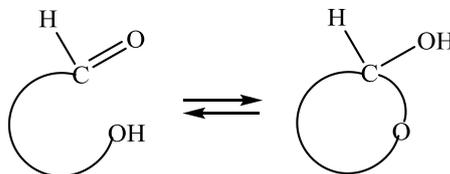
*2-дезоксид-D-рибоза*

Моносахариды в циклической форме изображаются с помощью структуры Хеурса.

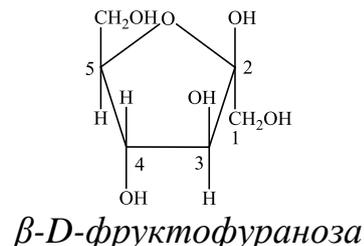
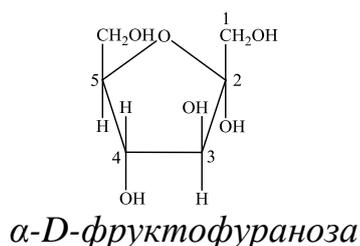
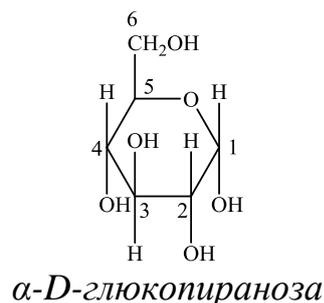
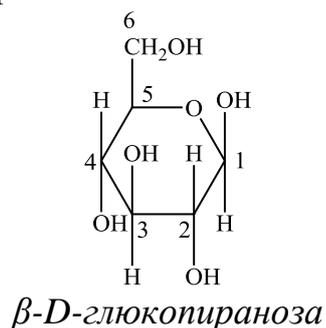
Циклические формы глюкозы являются внутренними *полуацетальми*: гидроксигруппа при атоме C<sub>5</sub> присоединена к группе -CHO. Циклическая форма фруктозы представляет собой *полукеталь*: гидроксигруппа при атоме C<sub>5</sub> присоединена к группе C=O. «Полуацетальная» гидроксигруппа при атоме C<sub>1</sub> в

циклической форме называется *гликозидной гидроксигруппой*. В структурах Хеурса гидроксильная группа при C<sub>1</sub> направлена у α-формы «вниз», а у β-формы – «вверх». Шестичленные циклические формы моносахаридов называют пиранозами, пятичленные – фуранозами.

Образование циклического полуацетала в общем виде:



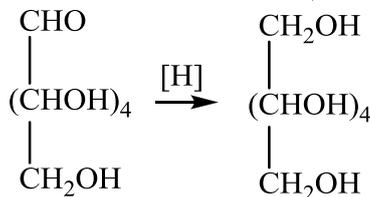
Примеры:



### *Химические свойства*

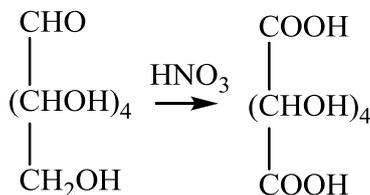
#### **Моносахариды**

1. Восстановление. Моносахариды восстанавливаются до полиоксиалканов. Этот продукт реакции называют глицитом. Так D-глюкоза восстанавливается в глицит, который в данном случае называется глюцитом или сорбитом.

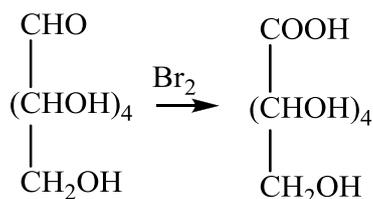


2. Окисление.

Азотная кислота окисляет альдозы и кетозы до дикарбоновых кислот – *гликаровых (или сахарных) кислот*.

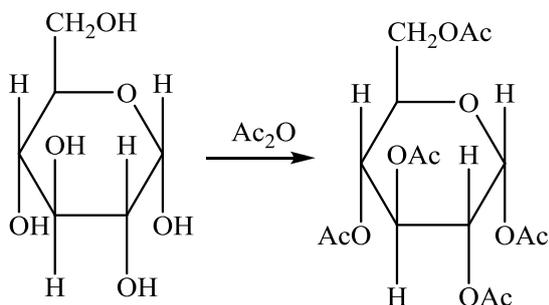


Бромная вода, как более мягкий окислитель, окисляет только альдегидные группы до карбоксильных групп с образованием монокарбоновых *гликоновых кислот*.

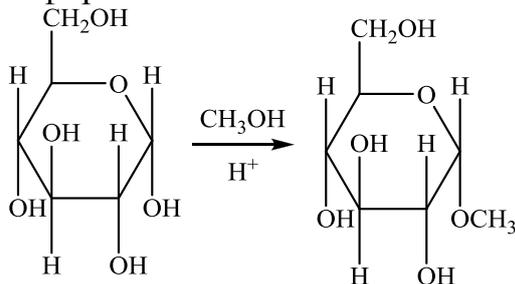


Реактивы Фелинга и Толленса окисляют альдозы до гликоновых кислот. Каждый из этих реактивов содержит катион металла, который восстанавливается альдозами (отсюда и название восстанавливающих сахаров)

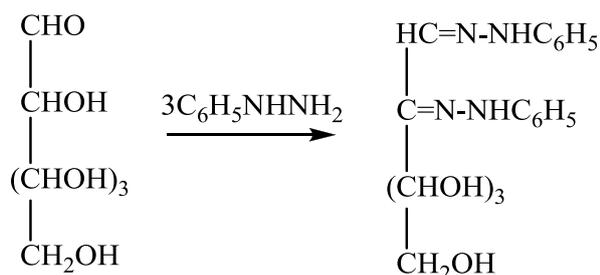
3. Образование сложных эфиров. Гидроксильные группы сахаров легко этерифицируются.



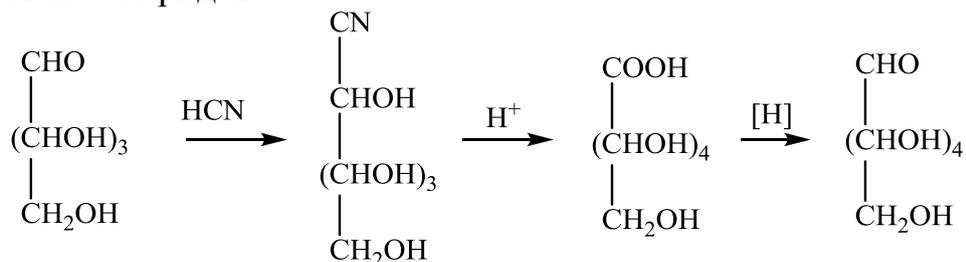
4. Образование простых эфиров



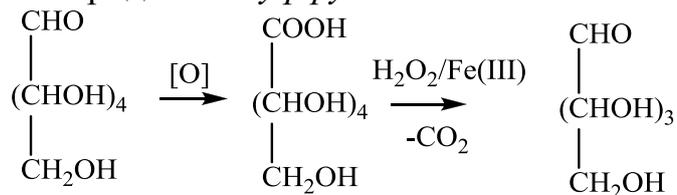
5. Образование озазонов



6. Синтез моносахаридов

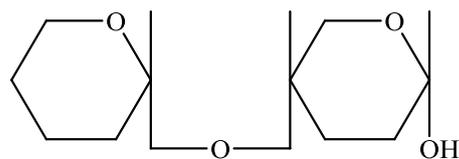


## 7. Дегградация моносахаридов по Рuffфу



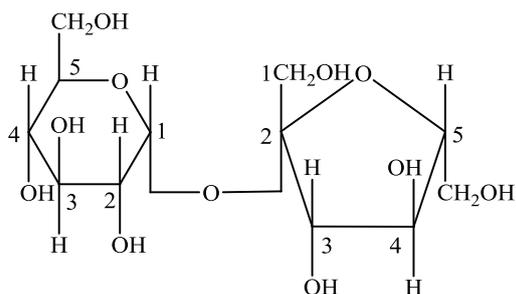
### Дисахариды

Дисахариды построены из двух простых сахаров, соединенных гликозидной связью. Чаще всего в образовании связи участвуют аномерный атом углерода одного сахара и неаномерный атом углерода другого сахара.

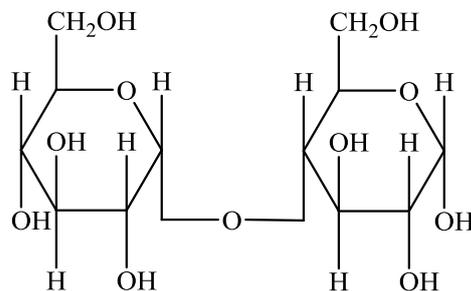


гликозидная связь

**Сахароза** представляет собой дисахарид, состоящий из остатков D-глюкозы и D-фруктозы, связанных гликозидо-гликозидной связью ( $\alpha$ -1,  $\beta$ -2-связь).

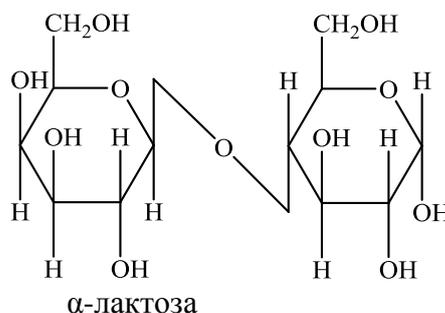


**Мальтоза** («солодовый сахар») – продукт ферментативного гидролиза крахмала. Остатки моносахаридов связаны гликозидо-гликозидной связью. ( $\alpha$ -1,4-связь)



$\alpha$ -мальтоза

**Лактоза** – дисахарид, содержащий остаток  $\beta$ -D-галактопиранозы и D-глюкозы.



Вопросы для контроля:

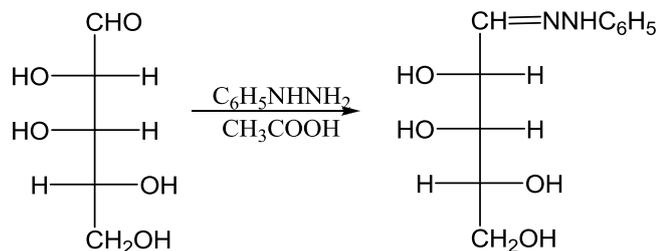
1. Понятие и классификация углеводов (примеры).
2. Характеристика химических свойств моносахаридов.
3. Понятие восстанавливающих и невосстанавливающих дисахаридов (привести примеры).
4. Понятие полисахаридов.

### Практическая часть

#### 4.2.4.7.1. Фенилгидразон *D*-маннозы.

Реактивы: *D*-манноза, фенилгидразин, ледяная уксусная кислота.

Оборудование: стакан.

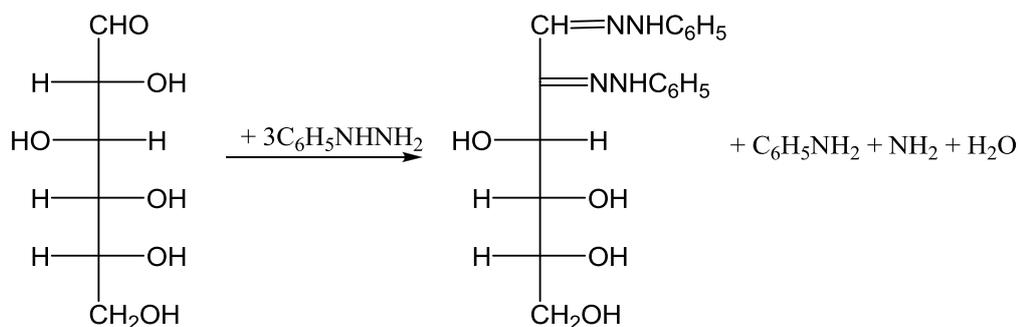


В 10 мл воды растворяют 2 г *D*-маннозы, прибавляют 1,5 мл основания фенилгидразина (осторожно, яд! Резиновые перчатки!) и 1,5 мл ледяной уксусной кислоты. Смесь перемешивают стеклянной палочкой до образования однородного раствора. После этого начинается кристаллизация труднорастворимого в воде фенилгидразона *D*-маннозы; через несколько часов кристаллы отфильтровывают, промывают холодной водой и снова перекристаллизовывают из кипящей воды (80-100-кратное количество), предварительно обесцветив раствор кипячением с активированным углем. Полученный продукт кристаллизуется в виде желтоватых призм с т. пл. 200°C.

#### 4.2.4.7.2. Фенилазозон *D*-глюкозы.

Реактивы: глюкоза, фенилгидразин, 50%-ная уксусная кислота.

Оборудование: круглодонная колба, обратный холодильник, водяная баня, воронка, фильтр.

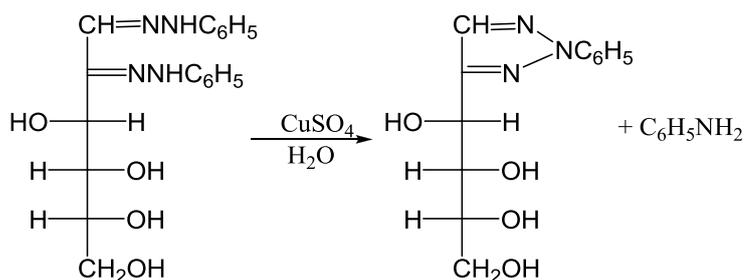


Смешивают 1 г глюкозы, 20 мл воды, 2 г свежеперегнанного основания фенилгидразина (осторожно яд!), 2 мл 50%-ной уксусной кислоты и нагревают с обратным холодильником на кипящей водяной бане. Через 10-15 мин начинается выделение длинных тонких игл озона. Смесь нагревают в течение 1-1,5 ч, охлаждают, озон отфильтровывают и перекристаллизовывают из 50%-ного спирта. Выпадающие светло-желтые тонкие кристаллы отфильтровывают и высушивают. Определяют выход и т.пл.

#### 4.2.4.7.3. N-фенил-D-глюкотриазол.

**Реактивы:** фенилазозон *D*-глюкозы (4.2.4.7.2), медный купорос, 1-бутанол.

**Оборудование:** круглодонная колба, обратный холодильник, водяная баня, воронка, фильтр.



В круглодонную колбу емкостью 1 л, соединенную с обратным холодильником, помещают 1 г фенилазозона *D*-глюкозы (4.2.4.7.2), 120 мл воды, 1,5 г медного купороса, 0,5 мл *n*-бутилового спирта. Смесь нагревают на водяной бане до тех пор, пока весь фенилазозон не растворится (1,5-2 ч) и окраска раствора не изменится от голубой до зеленой. Полученный горячий раствор фильтруют. При охлаждении фильтрата выделяются бесцветные игольчатые кристаллы, которые отфильтровывают и высушивают на воздухе. Маточный раствор упаривают до 20 мл и при охлаждении его получают еще некоторое количество вещества. Определяют выход и т.пл.

#### 4.2.4.7.4. Монокалиевая соль сахарной кислоты.

**Реактивы:** *D*-глюкоза, 25%-ная азотная кислота, карбонат калия, уксусная кислота, активированный уголь.

**Оборудование:** фарфоровая чашка, водяная баня, воронка Бюхнера, воронка, фильтр.

В фарфоровой чашке смешивают 5,4 г D-глюкозы с 32 мл 25%-ной азотной кислоты. Раствор нагревают на кипящей водяной бане при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой. Реакционную смесь нагревают до прекращения выделения оксидов азота, после чего раствор упаривают до образования сиропа, окрашенного в желтовато-коричневый цвет. Полученную сиропообразную массу растворяют в небольшом количестве воды (1-2 мл) и, продолжая нагревание на водяной бане, постепенно нейтрализуют растертым карбонатом калия до щелочной реакции на лакмус. При этом образуется хорошо растворимая в воде средняя калиевая соль сахарной кислоты, которую переводят в кислую соль путем обработки уксусной кислотой. Для этого к охлажденному раствору при перемешивании добавляют по каплям ледяную уксусную кислоту до тех пор, пока проба хорошо перемешанного раствора не будет иметь запаха уксусной кислоты. Полученную смесь оставляют стоять при комнатной температуре в течение 36-48 ч, после чего выпавшие кристаллы монокалиевой соли сахарной кислоты отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают несколькими миллилитрами ледяной воды. Полученный осадок, окрашенный в светло-коричневый цвет, растворяют в небольшом количестве горячей воды (35-40 мл), кипятят в течение 5 мин с 0,1 г активированного угля, фильтруют и фильтрат охлаждают. При охлаждении из фильтрата выпадает малорастворимая в воде чистая монокалиевая соль сахарной кислоты, которую отфильтровывают и высушивают между листами фильтрованной бумаги.

#### **4.2.4.7.5. Получение меда.**

Реактивы: сахар, муравьиная кислота, гидрокарбонат натрия.

Оборудование: стакан или фарфоровая чашка.

В фарфоровой чашке или химическом стакане к 70 г сахара прилить 30 мл кипящей воды. При перемешивании сахар растворяется с образованием вязкого сиропа. Нагреть его на водяной бане до 80-85°C (контролировать термометром!). Затем добавить 0,5 мл чистой метановой (муравьиной) кислоты. (Осторожно! Концентрированная метановая кислота ядовита и вызывает на коже ожоги!) В течение 2-3 ч выдержать смесь при почти непрерывном перемешивании при указанной температуре. Затем при тщательном перемешивании нейтрализовать кислоту добавлением 0,8 г гидрокарбоната натрия (питьевой соды). После охлаждения получится сладкий светлый сироп.

#### **4.2.4.7.8. Нитрование целлюлозы.**

Реактивы: концентрированные азотная и серная кислоты, вата (целлюлоза), диэтиловый эфир, этиловый спирт.

Оборудование: пробирки, пипетки, резиновые пробки.

К 15 мл нитрующей смеси (при охлаждении к концентрированной азотной кислоте и малыми порциями добавить концентрированную серную кислоту) при температуре не выше 20°C в маленьком химическом стакане добавить около 0,5 г чистой медицинской ваты. Через 3 минуты - ни в коем случае не позже! - стеклянной палочкой вынуть вату и перенести ее в большой сосуд с водой и

промыть 10 минут (лучше всего, поддерживая в сосуде непрерывный ток водопроводной воды). После этого вынуть вату, отожать, расстелить как можно более тонким слоем на листе фильтровальной бумаги и высушить на воздухе.

Тигельными щипцами внести в пламя маленькие кусочки необработанной и пронищенной целлюлозы. Какая целлюлоза сгорает быстрее?

Поместить в пробирку приблизительно одну треть полученного динитрата целлюлозы и добавить смесь 2 частей эфира и 1 части спирта. Пробирку неплотно закрыть пробкой. В зависимости от количества растворителя можно получить раствор от разбавленного до очень вязкого. Этот раствор называется коллодием.

Малое количество коллодия нанести на тыльную часть руки и дать испариться. (Эфир очень огнеопасен! В помещении не должно быть открытого пламени!) Место, на которое был нанесен раствор, сильно охлаждается. Остается прозрачная пленка из коллодия, прочно прилегающая к коже. Поэтому раствор коллодия может служить "жидким пластырем" для заклеивания мелких ран и ссадин. Коллодий входит также в качестве пленкообразователя в состав некоторых лаков.

*В отчете написать наблюдения, уравнения всех проделанных реакций и дать названия веществам. Сделать вывод.*

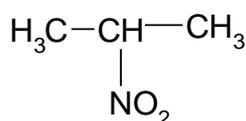
#### **Вопросы коллоквиума:**

1. Строение моносахаридов.
2. Стереохимия моноз. D – и L-ряды.
3. Таутомерия моносахаридов в растворах; понятие о конформационной изомерии.
4. Качественные реакции моносахаридов на карбонильную группу.
5. Окисление моносахаридов.
6. Химические свойства ди- и полисахаридов.

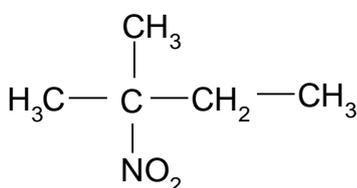
## **4.2.5. «Азотсодержащие органические соединения»**

### **4.2.5.1. Нитросоединения и нитрозосоединения**

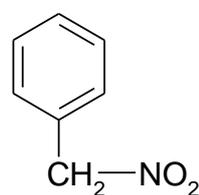
В зависимости от типа углеродного атома, с которым связана нитрогруппа, различают *первичные, вторичные и третичные* нитросоединения.



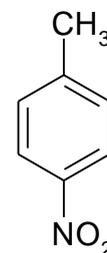
2-  
нитропропан  
(вторичный  
нитроалкан)



2-метил-2-  
нитробутан  
(третичный  
нитроалкан)

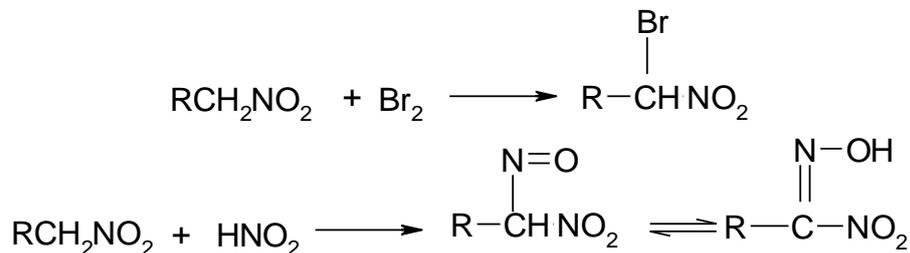


Фенилнитром  
етан (первичный  
нитроалкиларен)

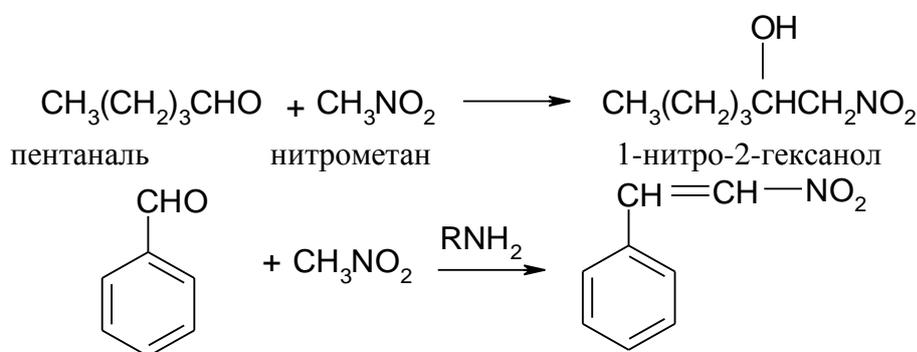


4-нитротолуол  
(нитроарен)

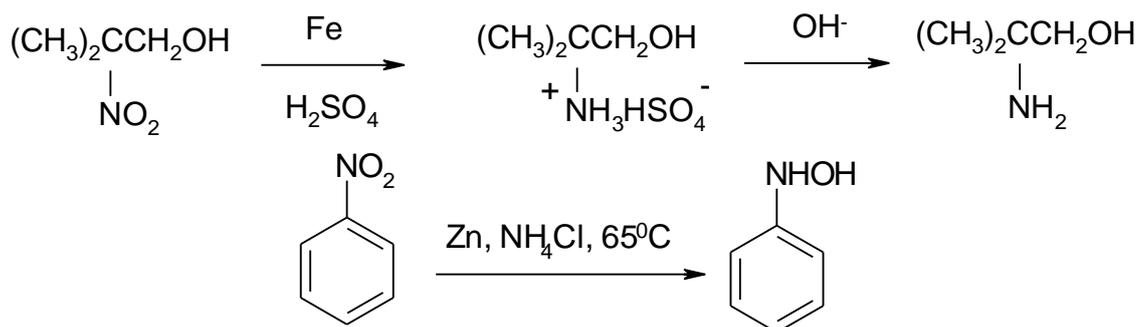
**Кислотность нитросоединений.** Высокие электроноакцепторные свойства нитрогруппы обуславливают повышенную кислотность соседних С-Н связей. В реакциях *галогенирования* и *нитрозирования* проявляется повышенная реакционная способность  $\alpha$  – С – Н связей.



**Конденсация нитросоединений с карбонильными соединениями.** Реакция нитросоединений с альдегидами известна как *реакция Анри*, протекает по типу альдольно-кетоновой конденсации с промежуточным образованием нитроспирта и последующей его дегидратацией.



Нитросоединения восстанавливаются до аминов под действием металлов в кислой среде. Например:



*Вопросы для контроля:*

1. *Что такое нитро- и нитрозосоединения.*
2. *В какие положения пойдет нитрование толуола и нитробензола и почему?*
3. *Напишите схему таутомерных превращений нитросоединений.*

## Практическая часть

### 4.2.5.1.1. Получение нитрометана.

**Реактивы:** монохлоруксусная кислота; гидрокарбонат натрия; азотистокислый натрий.

**Оборудование:** стакан, круглодонная колба, пипетки, нисходящий воздушный холодильник.

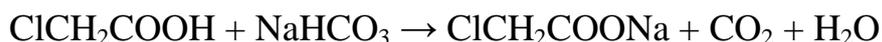
В небольшом стаканчике отвешивают 5 г хлоруксусной кислоты и добавляют к ней 10 г снега или толченого льда. Ставят стаканчик в ледяную воду и понемногу всыпают в него 5 г порошка  $\text{NaHCO}_3$ , все время тщательно перемешивая вспенивающуюся смесь стеклянной палочкой. По окончании выделения двуокиси углерода добавляют к смеси раствор 10 г азотистокислого натрия в 6 мл воды, снова перемешивают и переливают всю жидкость из стаканчика в большую пробирку или в круглодонную колбочку; жидкость должна занимать не более половины ее объема. Добавив кипяточный камешек, укрепляют сосуд наклонно в держателе штатива, вставляют пробку с отводной трубкой и присоединяют к ней длинный нисходящий воздушный холодильник. Приемником служит пробирка, охлаждаемая в воде.

Нагревают реакцию смесь пламенем горелки сначала осторожно, затем сильнее. Жидкость постепенно чернеет и сильно пенится от выделения двуокиси углерода; отгоняется вода и тяжелое бесцветное масло. Отгонку заканчивают, когда в приемник начнет переходить вода без масла.

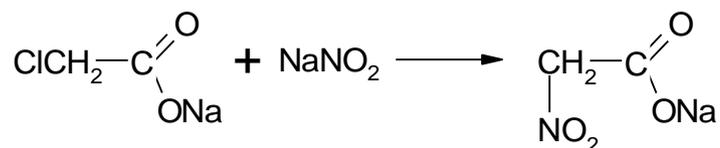
Отслоившийся нитрометан (плотность  $1,14 \text{ г/см}^3$ ) отделяют и используют для опыта 4.2.5.1.4. Выход 1,5 г.

Для очистки продукт сушат хлористым кальцием и перегоняют.

При взаимодействии с гидрокарбонатом натрия на холоду хлоруксусная кислота нейтрализуется:



При этом необходимо охлаждение во избежание гидролиза - замещения хлора на гидроксильную группу с образованием гликолевой кислоты. Дальнейшее взаимодействие хлорацетата натрия с азотистокислым натрием при нагревании ведет к замене хлора на нитрогруппу, и получается соль нитроуксусной кислоты:

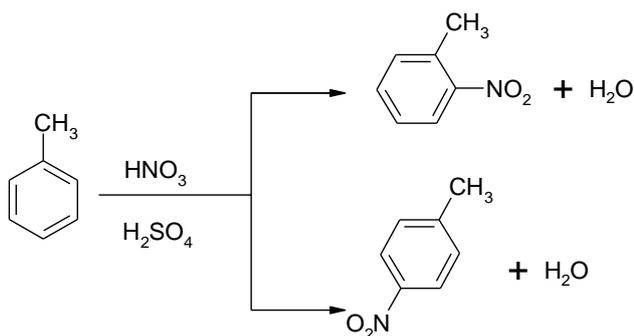


(В условиях опыта остаток азотистой кислоты  $\text{ONO}$  изомеризуется в нитрогруппу  $\text{NO}_2$ ).

Соль нитроуксусной кислоты затем подвергается гидролизу и распадается с образованием нитрометана:



#### 4.2.5.1.3. Получение *o*- и *n*- нитротолуола.



Реактивы: толуол, азотная кислота, серная кислота.

Оборудование: трехгорлая колба вместимостью 250 мл; капельная воронка; термометр; делительная воронка; холодильник воздушный; мешалка.

В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром и капельной воронкой, готовят нитрующую смесь, приливая порциями к 24,3 мл (34 г) азотной кислоты 25 мл серной кислоты и следя, чтобы температура не превышала 60°C. При этой температуре добавляют по каплям 25 г (29 мл) толуола. Затем смесь перемешивают еще 30 мин, охлаждают до комнатной температуры и переносят содержимое колбы в делительную воронку. Нижний кислотный слой отделяют, а верхний, масляный слой несколько раз промывают водой и сушат прокаленным хлоридом кальция. Масло отделяют от хлорида кальция и в стаканчике или колбе охлаждают льдом, Через некоторое время выпавшие кристаллы *n*-нитротолуола отфильтровывают от масла.

Выход 23 г (60% от теоретического).

*n*-Нитротолуол - бледно-желтое кристаллическое вещество с т. пл. 51-54°C, т. кип. 238°C; легко растворяется в этиловом спирте, эфире, ацетоне, бензоле, трудно - в воде. Для полной очистки его перегоняют, собирая фракцию 232-236°C.

Маслянистый маточник перегоняют из того же прибора, собирая фракцию с т. кип. 216-222°C. Полученная желтая жидкость состоит в основном из *o*-нитротолуола.

Выход 16,7 г (35% от теоретического).

Т. пл. - 9,5°C ( $\alpha$ -форма), -3,8°C ( $\beta$ -форма); т. кип. 219-219,5°C ( $\alpha$ -форма), 222-223°C ( $\beta$ -форма).

*o*-Нитротолуол очень хорошо растворим в большинстве органических растворителей (этаноле, эфире, бензоле, ацетоне, хлороформе), трудно - в воде.

#### 4.2.5.1.4. Реакции нитрометана.

Реактивы: нитрометан (из 4.2.5.1.1); едкий натр (0,1 н раствор); азотистокислый натрий, цинк (гранулированный); эфир.

Оборудование: пробирки, лакмусовая бумага.

А) К нескольким каплям нитрометана добавляют воду по каплям при встряхивании до полного растворения. Проверяют реакцию раствора

лакмусовыми бумажками, добавляют к нему каплю раствора фенолфталеина и затем, медленно, - 0,1 н щелочь по каплям до устойчивого покраснения жидкости.

К розовому раствору добавляют несколько капель раствора (хлорида железа (III)); при встряхивании с эфиром (1-2 мл) появившаяся интенсивная окраска переходит в эфирный слой.

Б) Смешивают несколько капель нитрометана, 1 мл воды и 2-3 капли концентрированного раствора щелочи. Полученную прозрачную жидкость охлаждают в воде или в снеге, прибавляют 0,5-1 мл раствора азотистокислого натрия и затем разбавленную серную кислоту по каплям до появления оранжево-красного окрашивания и последующего его исчезновения. При добавлении щелочи снова появляется окрашивание.

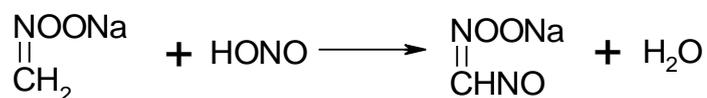
В) Несколько капель нитрометана растворяют в 1-2 мл конц. щелочи; вносят 2-3 кусочка цинка и нагревают смесь. Отмечают появление характерного запаха и посинение поднесенной к отверстию пробирки влажной красной лакмусовой бумажки.

Нитрометан, как и все первичные и вторичные нитросоединения, является «псевдокислотой», т. е. обнаруживает таутомерию:

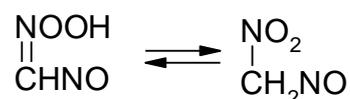


Изонитросоединение, имеющее группу -NOOH, является кислотой (*аци*-нитросоединение). Щелочь, связывая эту кислоту, сдвигает равновесие в сторону образования изо-формы, и первые порции щелочи быстро исчезают, нейтрализуясь. При действии хлорного железа натриевая соль нитрометана  $\text{CH}_2=\text{NOONa}$  переходит в комплексную железную соль, интенсивно окрашенную и, подобно роданиду железа, растворимую в эфире. Эта реакция, характерная для первичных и вторичных нитросоединений предложена в 1895 г. М. И. Коноваловым.

Под действием азотистой кислоты соль нитрометана переходит в интенсивно окрашенную соль метилнитроловой кислоты:



Свободная метилнитроловая кислота, как и нитрометан, способна к таутомерии и в нейтральных, и кислых растворах бесцветна:



В результате подщелачивания равновесие снова смещается в сторону образования окрашенной соли ациформы. Эта цветная реакция характерна только для первичных нитросоединений.

При восстановлении нитрометана в щелочном растворе в качестве конечного продукта получается свободный газообразный метиламин.

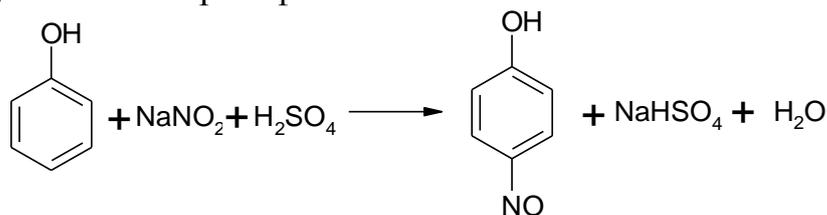
#### 4.2.5.1.5. Восстановление нитробензола.

Реактивы: нитробензол (4.2.2.1.1), концентрированная соляная кислота, кусочек олова, бромная вода.

Оборудование: пробирки, водяная баня.

В пробирку помещают 0,5 мл концентрированной соляной кислоты, 1 каплю нитробензола и кусочек олова. Бурно протекающая реакция ослабевает через 2-3 мин. Смесь нагревают на водяной бане до исчезновения запаха нитробензола (запах горького миндаля). Одну каплю полученного раствора переносят в другую пробирку, добавляют несколько капель бромной воды. Появление белой мути свидетельствует об образовании анилина.

#### 4.2.5.1.6. Получение *n*-нитрозофенола.



Реактивы: фенол, нитрит натрия, серная кислота.

Оборудование: стакан фарфоровый, капельная воронка, термометр, мешалка, водяная баня.

В фарфоровый стакан, снабженный мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают 45 мл воды, растворяют в ней 4,6 г нитрита натрия и прибавляют 5 г фенола, расплавленного в 15 мл воды. В эту смесь вводят 60 г измельченного льда и из капельной воронки в течение 1 ч по каплям прибавляют холодный раствор серной кислоты, полученный отдельным смешением 2 мл концентрированной кислоты с 7 мл воды. Прибавление ведут при энергичном перемешивании и наружном охлаждении реакционной массы льдом с солью, чтобы температура во время реакции была около 0°C. При этой температуре содержимое перемешивают еще в течение 2 ч, после чего *n*-нитрозофенол отфильтровывают, промывают холодной водой до нейтральной реакции по индикаторной бумаге и высушивают при 50-60°C.

Выход 5,2 г (80%)

*n*-Нитрозофенол – бесцветные кристаллы с т. пл. 133°C, легко растворяется в эфире, ацетоне, этаноле, трудно – в холодной воде.

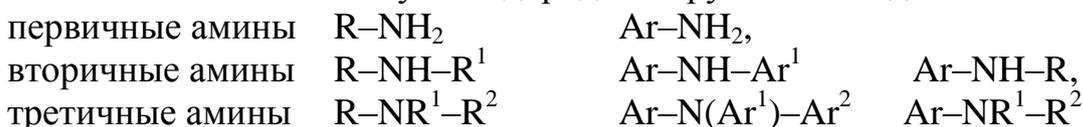
В отчете пишут наблюдения, уравнения всех проделанных реакций и называют полученные вещества.

### Вопросы коллоквиума:

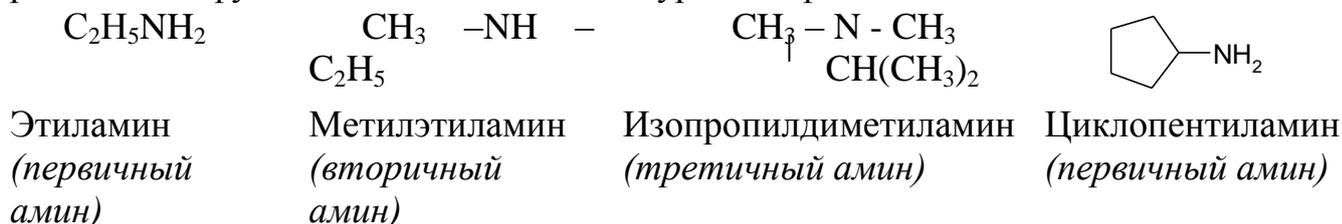
1. Какие продукты образуются при нитровании этана, пропана и изобутана? Напишите уравнения реакций. Какой из этих углеводородов нитруется легче и почему?
2. Как разделить с помощью реакции нитрозирования N-метиланилин и N,N-диметиланилин?
3. Приведите механизм нитрования бензола и толуола.
4. Восстановление ароматических нитросоединений в нейтральной, щелочной и кислой средах. Привести примеры.

### 4.2.5.2. Амины, амиды и четвертичные аммониевые основания

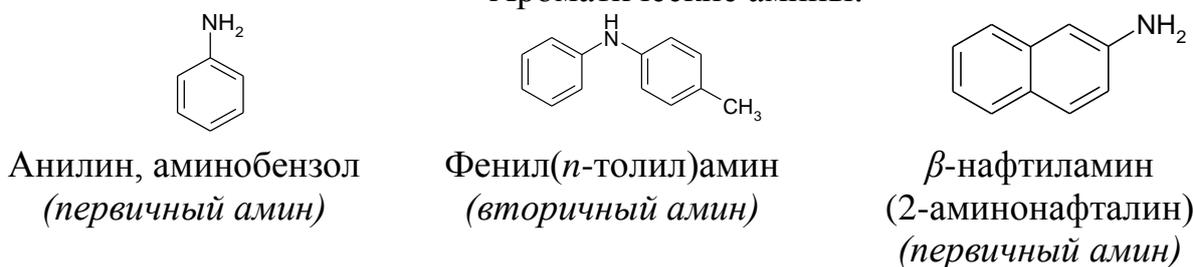
В зависимости от числа углеводородных групп амины делятся на:



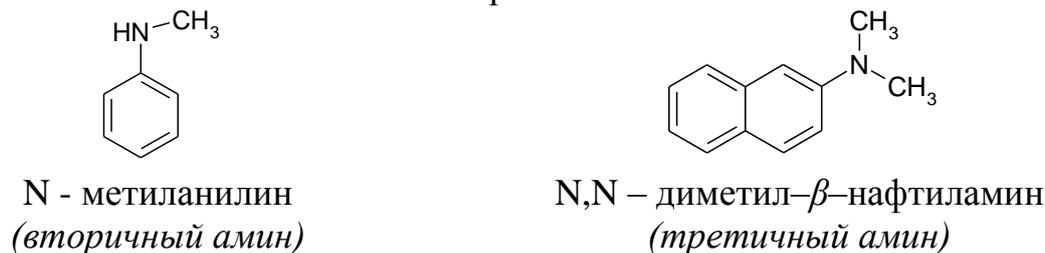
где R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> – алкильные радикалы, Ar, Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup> – арильные группы. В зависимости от природы углеводородных заместителей различают амины алифатические, ароматические и алкилароматические. Чаще амины называют по радикально-функциональной номенклатуре. Алифатические амины:



#### Ароматические амины:



#### Алкилариламины:

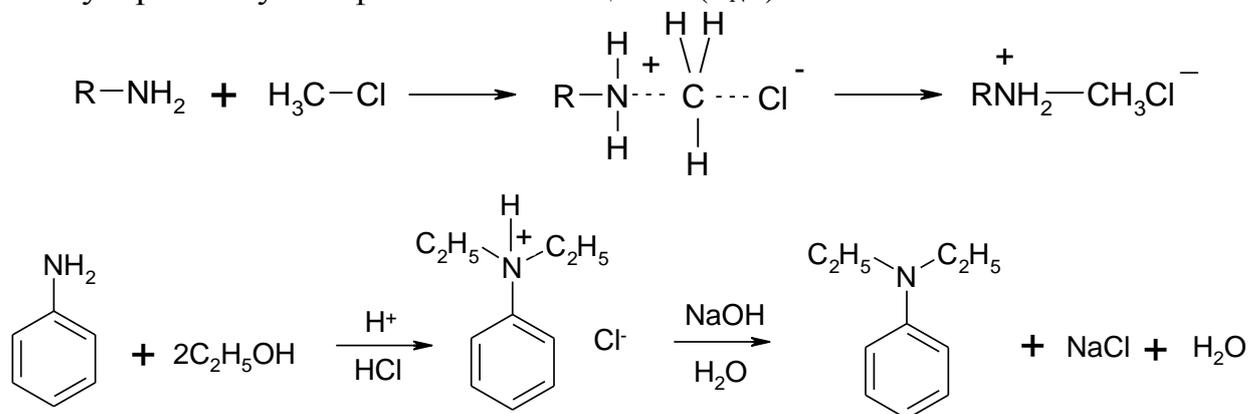


**Кислотность и основность аминов.** Первичные и вторичные амины являются слабыми NH-кислотами. Алифатические амины являются более сильными основаниями, чем аммиак, благодаря электронодонорному влиянию алкильных групп. Ароматические амины имеют пониженную основность из-за положительного мезомерного эффекта, проявляемого аминогруппой. Третичные ариламины являются еще более слабыми основаниями. Электронодонорные заместители в ароматическом кольце увеличивают основность, а электроноакцепторные – понижают ее.

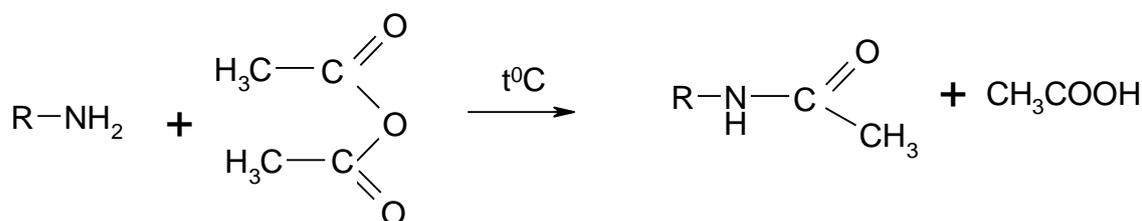
Благодаря основным свойствам амины сравнительно легко образуют соли с кислотами.

### Нуклеофильные реакции аминов.

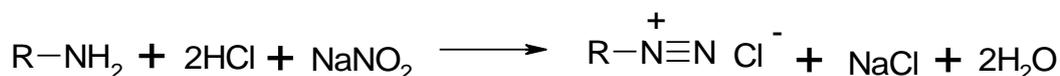
1. *Алкилирование.* Первичные, вторичные и третичные амины вступают в реакции с галогеналканами и спиртами. Эти реакции протекают по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения ( $S_N2$ ).



2. *Ацилирование.* Первичные и вторичные амины легко реагируют с галогенангидридами и ангидридами кислот. Третичные амины в реакции ацилирования не вступают.



3. *Реакции с азотистой кислотой.* При взаимодействии первичных ароматических аминов с азотистой кислотой образуются устойчивые соли диазония. Реакция получения ароматических солей диазония называется **диазотированием**.



*Вопросы для контроля:*

1. *Что такое амины, амиды и соли аммония?*
2. *Как меняются основные свойства в ряду: анилин, дифенилами, трифениламин? Почему?*
3. *Какие функциональные группы могут служить в качестве ауксохромов и хромофоров?*
4. *Аммиак или амины являются более сильными основаниями?*

## **Практическая часть**

### **4.2.5.2.1. Образование аминов жирного ряда.**

Реактивы: иодистый метил или иодистый этил (4.2.4.1.4), твердая щелочь (KOH или NaOH), концентрированный водный аммиак, натронная известь, метиловый спирт, этиловый спирт, пикриновая кислота (насыщенный водный раствор).

Оборудование: пробирки, резиновые пробки, отводная трубка, фарфоровая чашечка, водяная баня, лед.

Для изготовления раствора аммиака (насыщенный раствор в метиловом или, соответственно, в этиловом спирте) помещают в колбочку с отводной трубкой и капельной воронкой 10-15 г твердой щелочи (KOH или NaOH); по каплям вводят в колбу концентрированный водный аммиак. К отводной трубке присоединяют трубочку с натронной известью. Выделяющийся газообразный аммиак поступает через натронную известь и оттянутую на конце трубочку в пробирку, содержащую смесь 5 мл метилового спирта и 0,4 мл воды (или соответственно 5 мл этилового спирта-ректификата и 0,2 мл воды) и охлаждаемую до 0°C. Ток аммиака должен быть довольно быстрым. Насыщение продолжается 10-20 мин и сопровождается значительным увеличением объема жидкости в пробирке. Приготовление проводить в вытяжном шкафу!

А) К полученному холодному раствору аммиака в метиловом спирте приливают 1 мл иодистого метила, плотно закрывают пробирку резиновой пробкой, встряхивают ее и оставляют стоять при 0°C. Быстро образуется белый кристаллический осадок четвертичной аммонийной соли. Через 10-20 мин его отсасывают, промывают 1-2 мл метилового спирта и сохраняют для опыта 4.2.5.2.2. Оставшийся раствор выпаривают в чашечке на водяной бане до объема 2-3 мл; добавляют 5 мл воды и снова выпаривают до объема 2-3 мл. Полученный освобожденный от спирта раствор применяют в опытах В и Г.

Б) К раствору аммиака в этиловом спирте добавляют 1,5 мл иодистого этила, закрывают пробкой, встряхивают и оставляют на час при 0°C. Затем прозрачную жидкость выпаривают в чашке на водяной бане до 1/5 первоначального объема. После охлаждения выделяются кристаллы; их отсасывают и используют для опыта 4.2.5.2.2. К фильтрату добавляют 5 мл воды, снова выпаривают его до объема 2-3 мл и жидкость с выделившимся осадком используют для опытов В и Г.

В) Часть полученного в опытах А и Б раствора солей аминов смешивают с равным объемом воды, определяют реакцию по фенолфталеину, а затем

добавляют 1 мл концентрированного раствора щелочи. При нагревании до кипения выделяющиеся газы окрашивают влажную красную лакмусовую бумажку в синий цвет. Эти газы имеют характерный запах, напоминающий запах аммиака, но в отличие от последнего при поджигании горят. Если вставить в пробирку оттянутую трубочку, пламя не гаснет при кипячении довольно долго.

Г) К другой части раствора (из опытов А и Б) добавляют тройной объем насыщенного водного раствора пикриновой кислоты и помешают пробирку в холодную воду или снег. Быстро выделяются желтые кристаллы смеси пикратов аминов.

#### 4.2.5.2.2. Образование четвертичных аммониевых оснований.

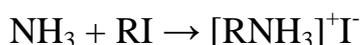
Реактивы: иодистый тетраметиламмоний (полученный в 4.2.5.1. в пункте А), иодистый тетраэтиламмоний (полученный в 4.2.5.1. в пункте Б); оксид серебра влажная (азотнокислосое серебро, щелочь).

Оборудование: пробирки, красная лакмусовая бумага.

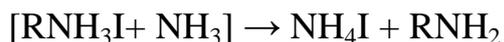
Для получения оксида серебра добавляют к нескольким миллилитрам раствора азотнокислого серебра небольшой избыток щелочи. Темно-бурый осадок отфильтровывают и промывают на фильтре дистиллированной водой до тех пор, пока первоначально прозрачный фильтрат не станет мутным вследствие начинающейся пептизации осадка.

Помешают в три пробирки по 2-3 мл дистиллированной воды. В одну пробирку вносят немного соли тетраметиламмония, во вторую - соль тетраэтиламмония. Встряхнув обе пробирки для растворения солей, добавляют как в них, так и в третью пробирку (с чистой водой) по 2 капли раствора фенолфталеина, а затем при помощи палочки вносят во все пробирки по небольшому количеству влажной оксида серебра с фильтра. Сильно встряхнув все пробирки, доливают их до половины дистиллированной водой и дают отстояться. Отмечают различные окраски жидкости и цвет осадков.

При взаимодействии галогеналканов с аммиаком обычно образуется смесь продуктов, сначала соль первичного амина:



а затем в равновесии с избытком аммиака частично получается и свободный первичный амин:



способный присоединять молекулу галоидного алкила с образованием соли вторичного амина  $[\text{R}_2\text{NH}_2]^+\text{I}^-$ .

Такой процесс постепенного алкилирования приводит к образованию смеси солей типа аммониевых, в которых один, два, три или все четыре атома водорода в ионе  $\text{NH}_4^+$  замещены углеводородными радикалами, т. е.  $[\text{RNH}_3]\text{I}$ ,  $[\text{R}_2\text{NH}_2]\text{I}$ ,  $[\text{R}_3\text{NH}]\text{I}$  и  $[\text{R}_4\text{N}]\text{I}$ .

В водных растворах амины, как и аммиак, образуют гидраты, диссоциирующие, как основания. Следовательно, амины являются в растворах более сильными основаниями, чем аммиак, и поэтому в смеси почти не остается иодистого аммония.

Соли аминов в растворе имеют нейтральную реакцию. При нагревании их с едкими щелочами образуются весьма летучие свободные алкиламины. В водных растворах амины обнаруживают по лакмусу щелочную реакцию, так как с водой образуют ионизирующиеся гидраты, например:



Ионизация эта все же незначительна, и фенолфталеин окрашивается в таких растворах лишь очень слабо. Гидраты аминов непрочны, как и гидроксид аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$ , и при нагревании полностью распадаются с образованием свободного амина.

Пикриновая кислота дает комплексные соединения с большинством аминов. Эти соединения хорошо кристаллизуются; температуры плавления пикратов метиламина и этиламина лежат в пределах  $150\text{-}220^\circ\text{C}$ . Аммиак и соли аммония не образуют с пикриновой кислотой малорастворимых соединений, и выделение кристаллов в опыте 4.2.5.1. (Г) обнаруживает наличие в растворе аминов.

Иодиды четырехзамещенного аммония растворимы значительно хуже, чем соли аминов. В условиях опыта иодистый тетраметиламмоний выпадает в осадок сразу, а иодистый тетраэтиламмоний - после частичного удаления растворителя. Эти четвертичные аммониевые соли, при действии щелочей или оксида серебра, дают значительно более прочные гидраты - четвертичные аммониевые основания  $[\text{R}_4\text{N}]^+\text{OH}^-$  ионизированные в растворах очень сильно (почти нацело), вследствие чего их растворы имеют явную щелочную реакцию. Поэтому в результате быстро идущей ионной реакции:



темно-бурый осадок  $\text{Ag}_2\text{O}$  превращается в желтый осадок  $\text{AgI}$ , а фенолфталеин в растворе дает яркую малиновую окраску. Вода с оксидом серебра окрашивается лишь в слабо-розовый цвет вследствие частичного образования гидроксида серебра  $\text{AgOH}$ .

#### 4.2.5.2.3. Образование ацетамида.

Реактивы: уксуснокислый аммоний (кристаллический) или углекислый аммоний.

Оборудование: круглодонная колба, дефлегматор, водяной холодильник, мерная пробирка, электрическая плитка, термометр.

В маленькую круглодонную колбу помещают 10 г уксуснокислого аммония, 7 мл ледяной уксусной кислоты и кипяточный камешек.

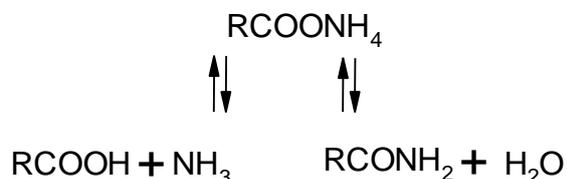
При отсутствии уксуснокислого аммония в колбочку помещают 15 мл ледяной уксусной кислоты, нагревают ее почти до кипения и понемногу всыпают 8 г растертого в ступке углекислого аммония. Продолжая нагревание, встряхивают смесь до полной гомогенности, после чего вносят кипяtilьный камешек.

В горло колбы на корковой пробке вставляют дефлегматор высотой 25-35 (рис. 40) с термометром. Отводную трубку дефлегматора соединяют с прямо поставленным водяным холодильником. Приемником служит пробирка или цилиндр с меткой для объема 10 мл.

Нагревают колбу на сетке до сильного кипения и регулируют его так, чтобы отгон поступал в приемник медленно, по каплям. Температура отходящих паров (по термометру) не должна превышать 105-110°C. Если пары жидкости полностью конденсируются в дефлегматоре, не доходя до термометра, обертывают дефлегматор листком асбеста, закрепляя его кусочком мягкой проволоки, а колбу на сетке прикрывают с боков кусочками асбестового картона.

Отмеченный на приемнике объем жидкости (10 мл) должен собираться в течение 1-1,5 ч. Затем продолжают отгонку, пока температура паров не поднимется до 135-140°C, после чего прекращают нагревание. Остатку в колбе дают слегка остыть, переливают его в пробирку с низко припаянной широкой отводной трубкой; закрыв пробирку пробкой с термометром до 250°C, перегоняют продукт без холодильника, собирая отгон в тарированные пробирки, охлаждаемые в стакане с водой. Небольшая фракция переходит до 190°C, после чего меняют приемник и собирают главную часть продукта в интервале 190-225°C. Большая часть этой фракции переходит почти без остатка в пределах 3-5°C. Бесцветный отгон при охлаждении кристаллизуется. Выход 4-4,5 г. Низкокипящая фракция также содержит немного ацетамида. Полученный продукт применяют для опытов 4.2.5.2.4-4.2.5.2.6. Для очистки ацетамид от маслянистых примесей и промывают эфиром. Ацетамид можно перекристаллизовать из бензола; он очень гигроскопичен и хранить его надо в плотно закрытых сосудах.

Аммониевые соли органических кислот при нагревании распадаются по двум направлениям:



При добавлении уксусной кислоты равновесие сдвигается в сторону отщепления воды и образования амида. Вода постепенно отгоняется вместе с уксусной кислотой. Отщепление воды протекает довольно медленно, поэтому сокращение периода отгонки резко снижает выход амида.

Взаимодействие углекислого аммония с уксусной кислотой при избытке последней идет по уравнению:



Уксуснокислый аммоний (темп. пл. 113°C) с избытком уксусной кислоты может образовать кислую соль  $\text{CH}_3\text{COONH}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$  (темп. пл. 66°C).

Уксуснокислый аммоний образуется из углекислого аммония с выделением воды; кроме того, сам углекислый аммоний содержит 1 молекулу кристаллизационной воды. Поэтому, при применении углекислого аммония реакционная смесь содержит больше воды, требующей отгонки, и образование ацетамида замедляется.

Своеобразный «мышинный» запах полученного препарата ацетамида обусловлен небольшими количествами трудно удаляемых примесей.

#### 4.2.5.2.4. Реакции ацетамида.

Реактивы: ацетамид (из опыта 4.2.5.2.3.), окись ртути (желтая, в порошке), гидроксилламин солянокислый (5%-ный раствор).

Оборудование: пробирки, пипетки.

Готовят раствор 0,5-1 г ацетамида в 5-7 мл воды, испытывают на лакмус и применяют для следующих реакций.

А) Часть раствора ацетамида подщелачивают едким натром и кипятят. Появляется резкий характерный запах.

Б) Часть раствора ацетамида подкисляют разбавленной серной кислотой и кипятят. Постепенно появляется характерный запах, иной, чем в пробе А.

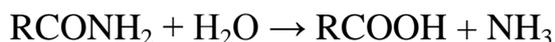
В) К части раствора ацетамида добавляют немного окиси ртути. При встряхивании окись ртути растворяется. Тогда приливают немного разбавленного раствора едкого натра до сильнощелочной реакции и нагревают до появления белого осадка и резкого запаха.

Г) К части раствора ацетамида добавляют 1 мл раствора соли гидроксилламина. Отливают половину полученной смеси в другую пробирку; кипятят 2-3 мин, затем охлаждают. После этого в обе пробирки добавляют по несколько капель раствора хлорида железа (III). Смесь в одной из пробирок окрашивается в интенсивный красный цвет.

Ацетамид очень хорошо растворим в воде, хуже - в спирте и нерастворим в эфире. Водный раствор ацетамида имеет нейтральную реакцию, однако атомы водорода в  $\text{NH}_2$ -группе ацетамида способны замещаться металлами. Так, с окисью ртути ацетамид легко образует хорошо растворимое ртутное производное  $(\text{CH}_3\text{CONH})_2\text{Hg}$ . Его раствор при действии щелочи не дает осадка окиси ртути, следовательно ртуть в нем связана неионогенно. При нагревании со щелочью происходит гидролиз, но один из атомов азота остается связанным со ртутью и образуется осадок нерастворимого в воде и щелочах меркуриамидного соединения (в данном случае - ацетата):

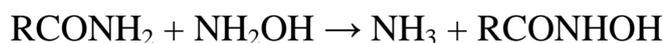


Гидролиз свободных амидов кислот при кипячении со щелочами или минеральными кислотами по общему уравнению:



протекает быстро и ускоряется не только каталитическим действием ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$ , но и связыванием в первом случае органической кислоты, а во втором— аммиака.

Для амидов кислот жирного ряда характерна легкость замещения в них группы  $\text{NH}_2$  на группу  $\text{NHOH}$  при кипячении с растворами солей гидроксиламина:



Образующиеся при этом так называемые *гидроксамовые кислоты* легко обнаруживаются, так как дают с ионами трехвалентного железа интенсивно окрашенные комплексные соли.

#### 4.2.5.2.5. Образование метиламина из ацетамида.

Реактивы: ацетамид (из опыта 4.2.5.2.3), бром, спирт этиловый, хлороформ.

Оборудование: колба с отводной трубкой, холодильник.

В колбу Вюрца помещают 1 г ацетамида, 3-5 мл воды и 1 мл брома. Встряхивая смесь и охлаждая ее в воде, приливают понемногу концентрированный раствор щелочи до исчезновения окраски брома и затем еще примерно такой же объем щелочи. Через 10-15 мин вносят кипяточный камешек, присоединяют прямо поставленный холодильник и отгоняют метиламин в пробирку, содержащую 1-2 мл воды и охлаждаемую до  $0^\circ\text{C}$ . Конец холодильника или присоединенного к нему аллонжа должен быть погружен в воду. Перегонку ведут до увеличения объема жидкости в приемнике в 3-4 раза.

Отгон имеет характерный запах метиламина.

А) К части отгона добавляют каплю раствора метилового оранжевого и затем по каплям разбавленную соляную кислоту. Для достижения кислой реакции требуется затратить значительное количество кислоты.

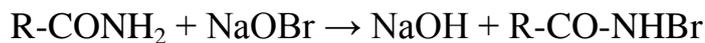
Б) К 1-2 мл раствора метиламина добавляют равный объем спирта, 2 капли хлороформа и 1 мл концентрированного раствора щелочи. Опыт необходимо проводить в вытяжном шкафу. При нагревании смеси быстро обнаруживается характерный, очень неприятный запах изонитрила. После окончания опыта для разложения изонитрила пробирку погружают в ванну с разбавленной серной или соляной кислотой.

В) К 0,5-1 мл раствора сульфата меди добавляют по каплям раствор метиламина. Выпадающий сначала голубой осадок гидроксида меди затем растворяется, интенсивно окрашивая жидкость.

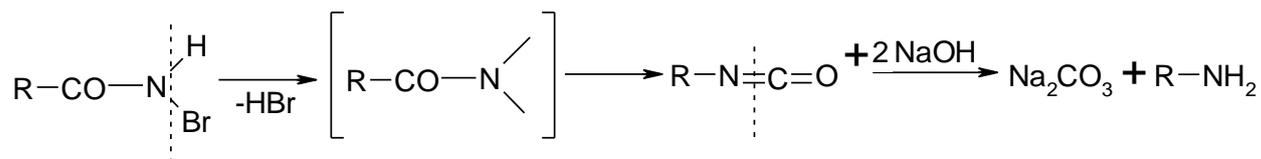
Бром, взаимодействуя со щелочью, дает соль бромноватистой кислоты:



Последняя при реакции с амидами кислот замещает на бром один из атомов водорода амидной группы:

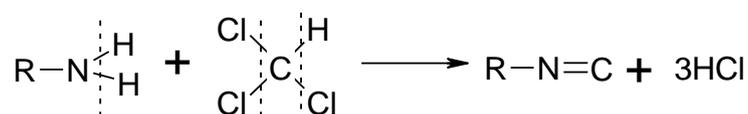


При действии щелочи от бромамида отщепляется бромистый водород; оставшаяся часть молекулы перегруппировывается в эфир изоциановой кислоты, который в условиях опыта расщепляется щелочью с образованием углекислой соли и свободного первичного амина:

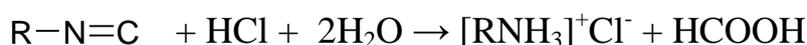


Этот процесс (реакция Гофмана), как легко видеть, приводит к удалению из молекулы одного атома углерода и к замене карбоксильной группы COOH (через CONH<sub>2</sub>) на аминогруппу. Поэтому подобную реакцию часто используют при установлении строения новых синтезированных или природных органических веществ.

В данном опыте образуется первичный амин. Реакция образования изонитрила (пункт Б) при действии хлороформа и едкой щелочи характерна именно для первичных аминов и протекает по схеме:



Изонитрилы имеют неприятный запах. Они сравнительно мало устойчивы; при хранении осмоляются, а при действии кислот быстро гидролизуются с образованием соли исходного амина и муравьиной кислоты:



Из растворов солей двухвалентной меди (опыт В) метиламин, как довольно сильное основание, осаждает гидроксид меди, но затем избыток амина образует с ионами меди комплексные соединения, легко растворимые в воде. Эти соединения, содержащие комплексный ион  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{++}$ , аналогичны аммиакатам меди и, подобно им, окрашены в растворах в интенсивный фиолетовый цвет.

#### 4.2.5.2.6. Образование этиламина из ацетамида.

**Реактивы:** ацетамид (4.2.5.2.3), натрий металлический, этиловый спирт (ректификат).

**Оборудование:** пробирка с отводной трубкой.

Растворяют 0,5-1 г ацетамида в 6-7 мл спирта; добавив 2-3 отжатых в фильтровальной бумаге кусочка металлического натрия (размером с небольшую горошину), быстро вставляют заранее подготовленную пробку с отводной трубкой. Конец этой трубки должен быть погружен почти до дна во вторую пробирку-приемник с 2-3 мл спирта. Обе пробирки держат в руках: первую из них время от времени встряхивают. Реакция идет быстро; когда натрий исчезнет, ставят первую пробирку в штатив. Отмечают запах жидкости в приемнике, куда поступили с током водорода летучие продукты реакции. С отдельными порциями этой жидкости проводят пробы А, Б и В 4.2.5.2.6.

При взаимодействии металлического натрия со спиртом выделяется водород. Амид кислоты восстанавливается водородом в момент выделения, причем образуется первичный амин с тем же числом углеродных атомов:



Химические свойства этиламина и метиламина совершенно аналогичны.

#### **Вопросы коллоквиума:**

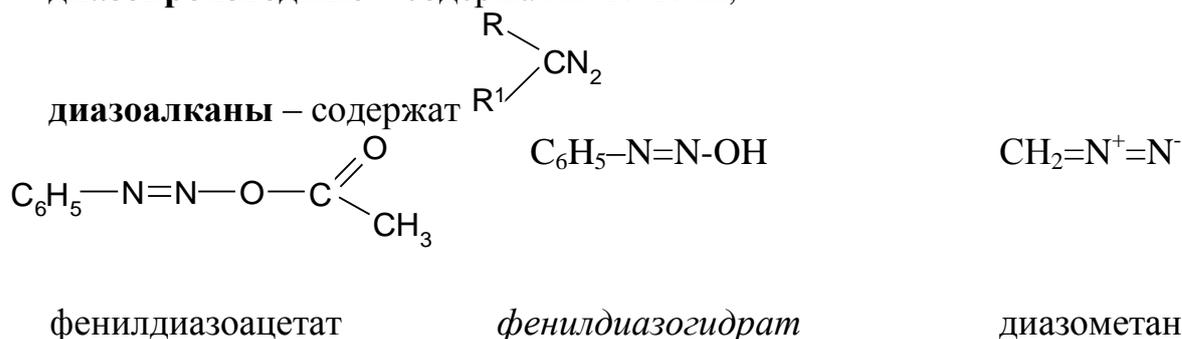
1. Напишите реакции образования и разложения солей анилина.
2. Чем можно объяснить наличие основных свойств анилина?
3. Напишите схему бромирования анилина, предположите механизм протекающей реакции.
4. Напишите схему получения «черного анилина» (реакция окисления анилина).
5. Какой реакцией можно получить ацетанилид?

#### 4.2.5.3. Диазо- и азосоединения

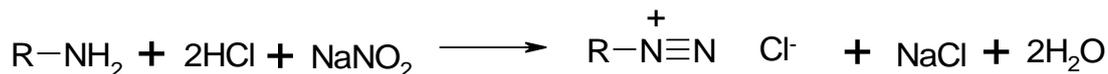
В зависимости от строения группы  $\text{N}_2$  могут быть диазосоединения:

**соли диазония** – содержат диазогруппу –  $\text{N}^+\equiv\text{N}$ ;

**диазопроизводные** – содержат  $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{X}$ ;



Получают соли диазония *реакцией диазотирования*:

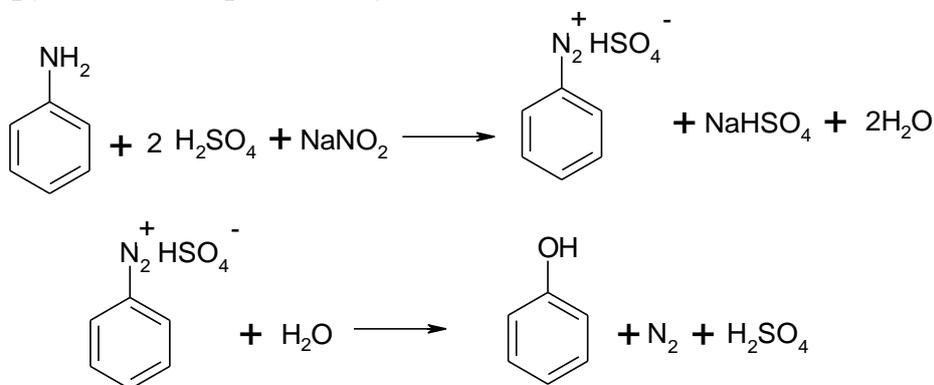


*Вопросы для контроля:*

1. *Приведите механизм реакции азосочетания.*
2. *Какие реакции характерны для диазосоединений (с выделением и без выделения азота)?*
3. *Почему такие соединения, как азокрасители, обладают яркой окраской?*

### Практическая часть

**4.2.5.3.1.** Получение фенола с использованием реакции диазотирования (замена диазогруппы на гидроксильную).



Реактивы: анилин 4,6 г (0,05 моль), серная кислота 5 мл, нитрит натрия 3,4 г (0,05 моль), эфир 30 мл.

Оборудование: стакан фарфоровый вместимостью 250 мл, круглодонная колба вместимостью 250 мл, воронка капельная, механическая мешалка, водяной холодильник, установка для перегонки с водяным паром, установка для перегонки с воздушным холодильником.

В фарфоровый стакан наливают 25 мл воды, при тщательном перемешивании осторожно приливают 5 мл концентрированной серной кислоты и добавляют 4,6 г свежеперегнанного анилина. Раствор охлаждают до 0°C, постепенно прибавляя к нему 40 г мелко раздробленного льда при сильном перемешивании, чтобы выделяющийся сульфат анилина был мелкокристаллическим.

К охлажденной смеси из капельной воронки медленно, по каплям, при энергичном перемешивании приливают охлажденный до 0-5°C раствор 3,4 г нитрита натрия в 15 мл воды. Температура реакционной смеси при этом не должна превышать 8°C. Когда большая часть раствора нитрита натрия уже находится в реакционной смеси, прекращают его приливание и через 5 мин берут пробу на присутствие свободной азотистой кислоты. Для этого каплю раствора наносят на иодкрахмальную бумагу. Если на бумаге не появляется синее пятно,

нужно продолжать добавление раствора нитрита натрия. Одновременно надо следить за тем, чтобы раствор все время имел кислую реакцию по универсальному индикатору (рН 1-2). Раствор соли диазония переносят в колбу и нагревают на водяной бане (температура бани 50-60°C) с обратным холодильником до прекращения выделения азота, т. е. 15-20 мин. Полученный фенол отгоняют с водяным паром до тех пор, пока проба дистиллата не перестанет давать помутнения с бромной водой. Дистиллат насыщают поваренной солью и фенол два раза извлекают эфиром порциями по 15 мл. Эфирные вытяжки сушат безводным сульфатом натрия или магния. Эфир отгоняют на теплой водяной бане с водяным холодильником, фенол перегоняют из маленькой колбы, собирая фракцию с т. кип. 179-183°C. После охлаждения фенол кристаллизуется. Выход 3 г.

Фенол вызывает ожоги при попадании на кожу. Поэтому при работе с ним следует соблюдать осторожность.

**4.2.5.3.2.** Получение иодбензола с использованием реакции диазотирования (замена диазогруппы на иод).

Реактивы: анилин 3,1 г (0,033 моль), соляная кислота 8,3 мл, нитрит натрия 2,3 г (0,033 моль), иодид калия 6,7 (0,04 моль), едкий натр, 30%-ный раствор.

Оборудование: фарфоровый стакан вместимостью 100 мл, круглодонная колба вместимостью 250 мл, воронка капельная, мотор с мешалкой, установка для перегонки с паром, установка для перегонки с воздушным холодильником.

В фарфоровом стакане вместимостью 100 мл смешивают 8,3 мл соляной кислоты с 8,5 мл воды и к раствору прибавляют 3,1 г свежеперегнанного анилина. Раствор охлаждают до 1-2°C и постепенно добавляют из капельной воронки при непрерывном перемешивании 2,3 г нитрита натрия в 6,5 мл воды. Добавление нитрита натрия следует вести с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 5°C. Для этого стакан с реакционной массой охлаждают льдом или кусочки льда бросают в реакционную смесь. Окончание реакции проверяют по иодкрахмальной бумажке.

Полученный раствор соли диазония постепенно, при перемешивании, добавляют в круглодонную колбу вместимостью 250 мл с раствором 6,7 г иодида калия в 10 мл воды и смесь оставляют стоять на 2 ч. Затем к колбе присоединяют воздушный холодильник и нагревают на кипящей водяной бане до прекращения выделения азота. Раствор подщелачивают концентрированным раствором щелочи до сильнощелочной реакции, чтобы связать побочный продукт реакции - фенол. Иодбензол отгоняют с водяным паром. Перегонку ведут до тех пор, пока из холодильника не перестанут стекать маслянистые тяжелые капли.

Иодбензол отделяют и сушат безводным хлоридом кальция. Перегоняют из маленькой колбы, собирая фракцию с т. кип. 185-189°C. Выход иодбензола 5 г.

**4.2.5.3.3.** Получение *o*-хлорбензойной кислоты с использованием реакции диазотирования (замена диазогруппы на хлор).

Реактивы: антралиловая кислота 13,7 г (0,1 моль), соляная кислота 53 мл, нитрит натрия 8 г (0,12 моль), хлорид меди (I) 10 г, карбонат натрия.

Оборудование: фарфоровый стакан вместимостью 500 мл, мотор с мешалкой, воронка капельная, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

В фарфоровом стакане размешивают 13,7 г антралиловой кислоты с 40 мл воды, 28 мл концентрированной соляной кислоты и 20 г льда. Затем при непрерывном размешивании и наружном охлаждении льдом с солью постепенно прибавляют 8 г нитрита натрия в 40 мл воды. Полученный прозрачный раствор соли диазония постепенно вливают при размешивании в раствор 10 г хлорида меди (I) в 25 мл соляной кислоты. Происходит сильное выделение азота и образование хлорбензойной кислоты.

После окончания реакции осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и переосаждают из содового раствора. Получается мелкокристаллический продукт с т. пл. 140-141°C. Выход 10 г.

Аналогичным образом может быть получена *o*-бромбензойная кислота в присутствии бромида меди (I).

**4.2.5.3.4.** Получение *симм*-трибромбензола с использованием реакции диазотирования (замена диазогруппы на водород).

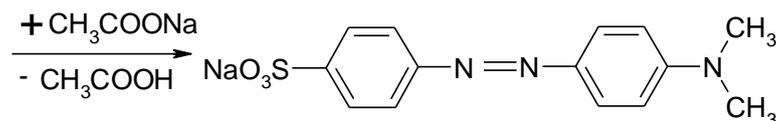
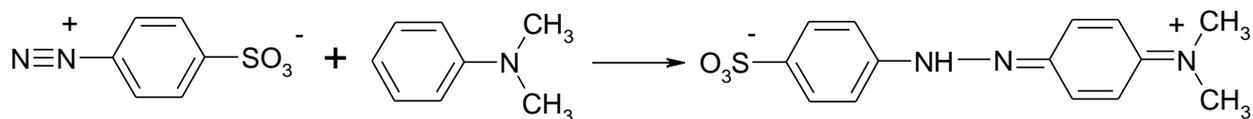
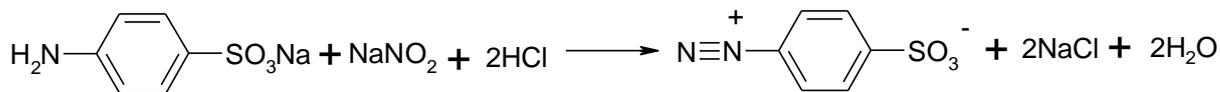
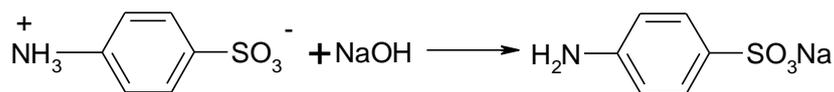
Реактивы: триброманилин 2 г (0,006 моль), этиловый спирт 15 мл, бензол 5 мл, серная кислота 1 мл, нитрит натрия 0,8 г (0,011 моль).

Оборудование: круглодонная колба вместимостью 50 мл, шариковый холодильник для работы с малыми количествами, «пальчиковый» холодильник.

В круглодонной колбе 2 г *симм*-триброманилина растворяют в смеси 15 мл абсолютного этилового спирта и 5 мл абсолютного бензола и прибавляют 1 мл концентрированной серной кислоты. Смесь нагревают на водяной бане с обратным холодильником до тех пор, пока осадок не растворится. Затем в колбу постепенно прибавляют 0,8 г нитрита натрия. При этом должна происходить энергичная реакция. Колбу осторожно нагревают на водяной бане в течение 30 мин, после чего оставляют охлаждаться. При охлаждении выделяются трибромбензол и сульфат натрия. Их отфильтровывают и промывают водой, пока фильтрат не перестанет давать осадок с раствором хлорида бария.

Промытый осадок отжимают и сушат, затем переносят в прибор с «пальчиковым» холодильником и перекристаллизовывают из спирта, к которому добавляют небольшое количество активированного угля. Выход трибромбензола 0,5 г. Т. пл. 122°C.

#### 4.2.5.3.5. Синтез метилового оранжевого.



**Реактивы:** сульфаниловая кислота 1 г, диметиланилин 0,7 г (0,8 мл), нитрит натрия 0,4 г, едкий натр, 1 моль/л раствор, соляная кислота, 2 моль/л раствор, ацетат натрия, 30%-ный раствор.

**Оборудование:** стаканы вместимостью 50 и 100 мл, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

В стакане вместимостью 50 мл растворяют 1 г сульфаниловой кислоты в 8 мл 1 моль/л раствора едкого натра. Полученный раствор должен иметь щелочную реакцию (рН 10) по универсальному индикатору. Затем к раствору натриевой соли сульфаниловой кислоты прибавляют раствор 0,4 г нитрита натрия в 4 мл воды.

Полученный раствор 4-5 порциями, при перемешивании, вливают в 10 мл 2 моль/л соляной кислоты, предварительно охлажденной до 0-10°C. Охладить соляную кислоту можно добавлением кусочков льда, примерно 10 г.

Образовавшаяся диазосульфаниловая (хлорид *n*-сульфобензолдиазония) кислота частично выпадает в осадок. После окончания диазотирования, которое продолжается 10-15 мин, раствор должен иметь кислую реакцию по универсальной индикаторной бумаге. Затем к суспензии соли диазония при размешивании добавляют 0,7 г (0,8 мл) диметиланилина. После окончания добавления диметиланилина приливают 20 мл 90%-ного раствора ацетата натрия и в течение 40-50 мин перемешивают реакционную массу. Затем краситель отфильтровывают на нутч-филт্রে, промывают 3-4 мл воды и перекристаллизовывают из 20 мл воды. Перекристаллизованный краситель сушат на воздухе или в сушильном шкафу при 40-50°C. Выход красителя около 70%.

#### 4.2.5.3.6. Однофазный синтез метилового оранжевого.

**Реактивы:** 1,7 г сульфаниловой кислоты или 2,1 г дигидрата сульфаниловой кислоты, 1,2 г диметиланилина, 0,7 г нитрита натрия.

**Оборудование:** стакан вместимостью 50 мл, водоструйный насос, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

В стаканчике смешивают навеску сульфаниловой кислоты, диметиланилин и 10-15 мл воды. Полученный таким образом прозрачный, слегка окрашенный раствор охлаждают до 10°C и смешивают с раствором 0,7 г нитрита натрия в 5-7 мл воды. Смесь перемешивают при 10-15°C 30 мин. При этом красное окрашивание реакционной массы сменяется желтым. Если желтая окраска недостаточно отчетлива, следует добавить 3-4 капли 2 моль/л раствора щелочи.

Образовавшуюся натриевую соль красителя отфильтровывают с помощью водоструйного насоса, отжимают и кристаллизуют из 25-30 мл воды. Краситель сушат на воздухе или в сушильном шкафу при 40-50°C.

#### **4.2.5.3.7. *n*-Нитроанилиновый красный (*n*-нитробензоло- $\beta$ -нафтол).**

**Реактивы:** *n*-нитроанилин 3,5 г, соляная кислота (1 моль/л) 50 мл, нитрит натрия 1,8 г,  $\beta$ -нафтол 3,7 г, ацетат натрия 3,5 г, едкий натр, 2%-ный раствор.

**Оборудование:** фарфоровый стакан вместимостью 200 мл, ступка фарфоровая, мешалка.

3,5 г *n*-нитроанилина растирают в ступке в мелкий порошок и заливают 50 мл раствора соляной кислоты. Полученную смесь растирают пестиком и кашицеобразную массу переносят в фарфоровый стакан, обмывают ступку и пестик водой (25 мл) и промывную воду сливают в стакан. Охлаждают стакан в бане с ледяной водой и приливают в него по каплям при энергичном размешивании раствор 1,8 г нитрита натрия в 5 мл воды. Полученный раствор диазосоединения фильтруют.

Готовят раствор 3,7 г  $\beta$ -нафтола в 2%-ном растворе щелочи. К профильтрованному раствору диазосоединения приливают раствор 3,5 г ацетата натрия в 4 мл воды и затем медленно, небольшими порциями, при перемешивании, щелочной раствор  $\beta$ -нафтола. Выделившийся краситель оставляют стоять около 30 мин, отфильтровывают, тщательно промывают водой на воронке Бюхнера и сушат на воздухе. Препарат после сушки легко растирается в ярко-красный порошок.

Выход красителя почти количественный.

*Напишите механизм реакции азосочетания соли диазония с  $\beta$ -нафтолом. В какой среде проводят реакцию азосочетания с фенолами?*

#### **Вопросы коллоквиума:**

1. Напишите механизм реакции разложения соли диазония при нагревании ее водного раствора.
2. Приведите реакцию получения нитрила из соли диазония.
3. Приведите схему таутомерии диазосоединений.

#### 4.2.5.4. Производные угольной кислоты

Мочевина  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  – полный амид угольной кислоты – очень хорошо растворима в воде.

Раствор мочевины нейтрален на лакмус, однако, при действии на него кислот на холоду образуются соли мочевины  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HX}$ .

При взаимодействии с азотистой кислотой мочевина превращается с угольную кислоту:

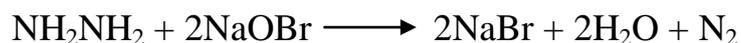


Эту реакцию часто применяют для удаления азотистой кислоты из раствора.

Действие брома и щелочи на амиды кислот протекает согласно следующему уравнению:



Однако мочевина под действием бромноватистоокислого натрия сначала образует гидразин, который затем окисляется избытком гипобромита с выделением азота:



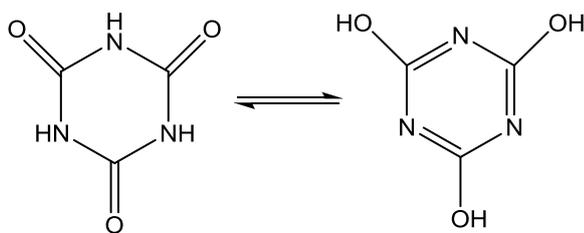
При нагревании выше температуры плавления мочевина образует биурет и аммиак:



Для биурета характерно образование в щелочном растворе с солями меди ярко-красного комплексного соединения, имеющего в растворе гидроксида калия следующий состав:  $(\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2)_2 \cdot 2\text{KOH} \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

Аналогичную «биуретовую реакцию» - проявление красной, синей или фиолетовой окраски щелочного раствора в присутствии солей меди – дают многие соединения, содержащие несколько групп  $-\text{CONH}-$ , в частности белковые вещества и продукты их распада.

При более сильном и быстром нагревании мочевины молекула аммиака отщепляется уже не от двух молекул мочевины, а от каждой ее молекулы с образованием циановой кислоты, которая реагирует как смесь таутомерных форм и легко уплотняется в тримерную циануровую кислоту  $(\text{HCNO})_3$ , также обнаруживающую таутомерию:

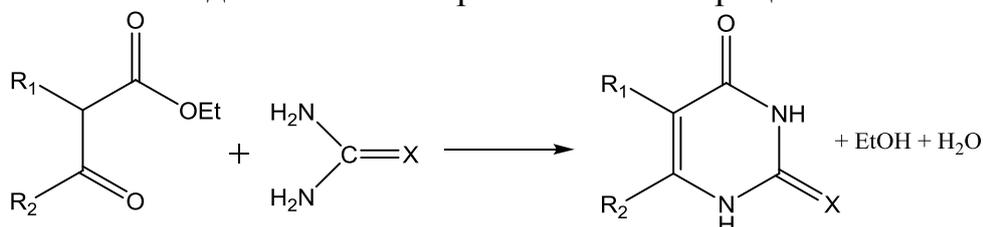


Циануровая кислота образуется и при нагревании биурета; она трехосновна, образует ряд прочных солей (образует медноаммиачную комплексную соль фиолетового цвета  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ), малорастворима в воде и при нагревании частично расщепляется, давая снова циановую кислоту.

При взаимодействии мочевины с формальдегидом образуются мочевино-формальдегидные смолы. Состав, строение и свойства смол зависят от соотношения формальдегида и мочевины, а также от условий проведения реакции (температура, pH среды).

На первом этапе получения смолы (при нагревании в щелочной среде) образуются первичные продукты присоединения мочевины и формальдегида - окси- и диоксиметилмочевина. При нагревании в кислой среде производные оксиметилмочевины конденсируются в линейный полимер. При дальнейшем нагревании в кислой среде в присутствии формальдегида происходит образование сетчатых полимеров и отверждение смолы.

Мочевина и тиомочевина вступают в реакции конденсации с бифункциональными соединениями с образованием гетероциклических систем:



*Вопросы коллоквиума:*

1. Способность мочевины образовывать соли.
2. Термические превращения мочевины. Биуретовая реакция.
3. Мочевиноформальдегидная смола: получение, свойства и применение.
4. Взаимодействие мочевины и тиомочевины с дикарбонильными соединениями.

## Практическая часть

### 4.2.5.4.1 Свойства мочевины.

Реактивы: мочевина, щавелевая кислота, концентрированная азотная кислота, 10%-ный раствор нитрита натрия или калия, бромноватистоокислый натрий (свежеприготовленный), гидроксид бария (насыщенный раствор).

Оборудование: пробирки, водяная баня, стаканчик со льдом.

Растворить 1 г мочевины в 5 мл воды и использовать полученный раствор.

А) К 1 мл раствора мочевины осторожно добавить равный объем концентрированной азотной кислоты. На границе слоев двух сразу образуется белое кольцо кристалликов. При взбалтывании и охлаждении выделяется обильный кристаллический осадок.

В отдельной пробирке приготовить насыщенный на холоду раствор щавелевой кислоты (0,1-0,2 г на 1-2 мл воды). При смешивании 1 мл этого раствора с равным объемом раствора мочевины через несколько секунд выделяются кристаллы.

Б) К 1 мл раствора мочевины добавить 1 мл нитрита натрия или калия и по каплям разбавленную серную кислоту при встряхивании и охлаждении. Что при этом наблюдается?

К 1 мл раствора мочевины добавить по каплям раствор бромноватистокислого натрия. Что при этом наблюдается?

В) К 1 мл раствора мочевины добавить двойной объем прозрачной баритовой воды и смесь нагреть на водяной бане. К отверстию поднести лакмусовую бумагу, смоченную водой. Что наблюдается?

Г) 0,2-0,3 г мочевины нагреть в сухой пробирке на пламени горелки. При этом наблюдается обильное выделение газа с резким запахом, плав постепенно густеет и затвердевает, несмотря на продолжающееся нагревание. Содержимое пробирки охладить и добавить 1-2 мл теплой воды, взболтать и слить жидкость в другую пробирку. К полученному раствору добавить 3-4 капли щелочи (до прозрачности) и 1 каплю раствора медного купароса. Что наблюдается?

К твердому остатку в первой пробирке, после извлечения его теплой водой, добавить еще 2-3 мл воды и кипятить смесь на водяной бане в течение нескольких минут. После охлаждения добавить несколько капель раствора сульфата меди и 1 мл аммиака. Что наблюдается?

#### **4.2.5.4.2** Получение мочевиноформальдегидной смолы.

Реактивы: мочевина, формальдегид, 25%-ный аммиак, щавелевая кислота (насыщенный раствор).

Оборудование: Пробирки, сухое горючее, пробиркодержатель, водяная баня.

Смесь 1 г мочевины, 4 мл формалина, 0,5 мл 25%-ного раствора аммиака в пробирке с «кипелками» кипятить несколько минут, а затем после охлаждения разделить смесь на две пробирки. В одну из них добавить 1-2 капли насыщенного раствора щавелевой кислоты и перемешать. Обе пробирки нагреть на кипящей водяной бане несколько минут, охладить и добавить к содержимому по 1-2 мл воды. В какой из пробирок произошло отверждение массы? Сравните растворимость полученных веществ в воде.

#### **4.2.5.4.3** Конденсация мочевины и тиомочевины с бифункциональными соединениями.

Реактивы: мочевина, тиомочевина, натрий металлический, метанол, малоновый эфир, конц. соляная кислота, изопропиловый спирт, этил-2-этилацетоацетат, ацетоуксусный эфир.

Оборудование: Пробирки, сухое горючее, пробиркодержатель, водяная баня.

**Синтез барбитуровой и тиобарбитуровой кислот.** К раствору 1,2 г натрия в 10 мл абсолютного метанола при перемешивании прибавить 8 г малонового эфира и кипятить 10 мин с обратным холодильником. Затем добавить горячий раствор 3 г мочевины или 3,8 г тиомочевины (по указанию преподавателя) в 8 г метанола, при этом реакционная масса превращается в густую кашу, которую до завершения реакции нужно кипятить 5 часов с обратным холодильником. После этого реакционную смесь вылить в 75 мл воды и подкислить 5 мл конц. HCl. Сначала реакционная масса растворяется, а затем в виде красивых кристаллов осаждается барбитуровая или тиобарбитуровая кислота. Выпавший осадок отфильтровать, высушить при 100°C и перекристаллизовать из воды. Т.пл барбитуровой кислоты выше 260°C (разл.).

**Синтез 6-метил-2-тиоурацила.** К раствору 0,920 г металлического натрия в 50 мл изопропилового спирта добавить 3,8 г тиомочевины и 5,1 мл ацетоуксусного эфира. Смесь кипятить с обратным холодильником в течение 2 часов. После охлаждения отфильтровать кристаллы и высушить. Т. пл. 210°C.

### **Вопросы коллоквиума:**

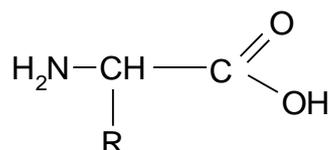
1. Производные угольной кислоты: фосген, мочевины, диалкилкарбонаты, изоцианаты, уретаны, семикарбазиды, ксантогенаты, тиомочевина, гуанидин.

2. Реакции фосгена с аммиаком, спиртами, кислотами, аренами, гидроксамовыми кислотами, гликолями, аминокислотами, амидами, гидразидами, оксиранами.

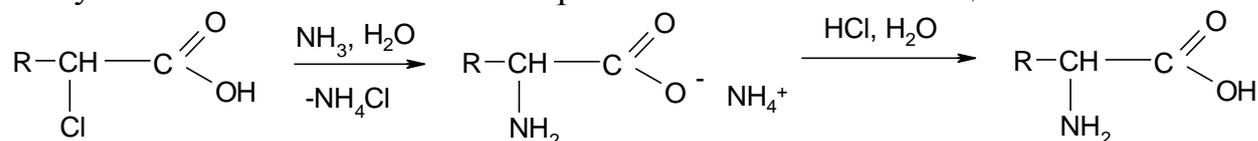
3. Мочевина и тиомочевина. Алкилирование и ацилирование мочевины и тиомочевины, реакции мочевины с ацетоном.

4. Получение тиолов. Реакции с малоновым эфиром.

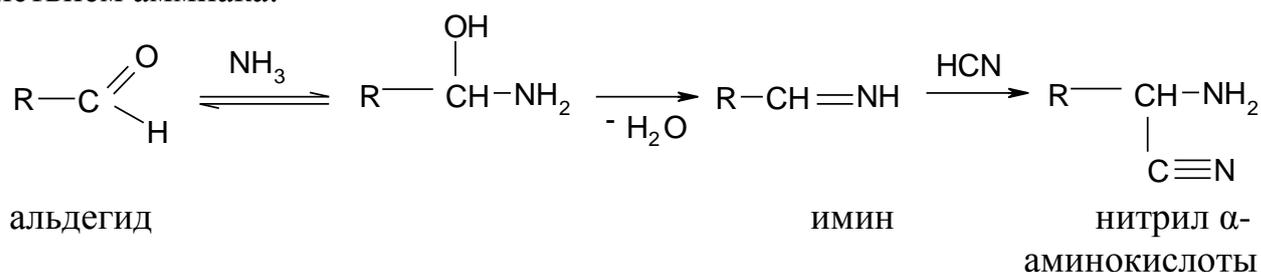
### **4.2.5.5. Аминокислоты и белки**

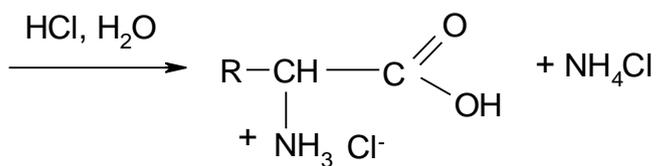


Получают α-аминокислоты аминированием α-галогензамещенных кислот:



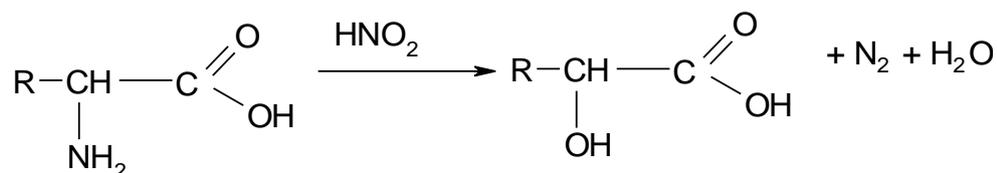
По методу Зелинского аминокислоты могут быть получены из альдегидов под действием аммиака:



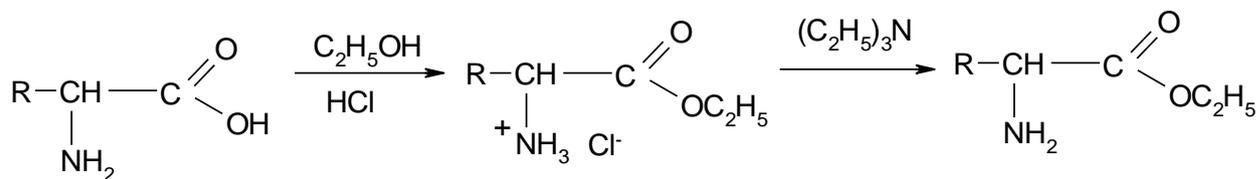


гидрохлорид α-аминокислоты

Реакция дезаминирования. Аминокислоты реагируют с азотистой кислотой с выделением азота:



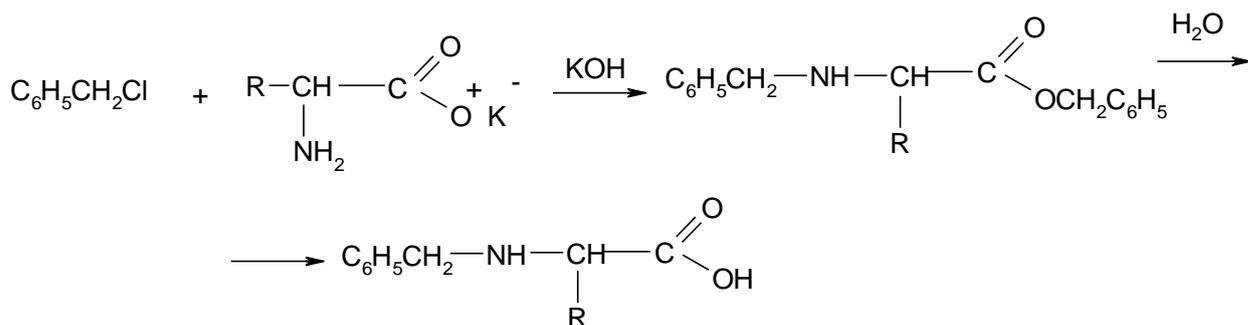
Реакция этерификации:



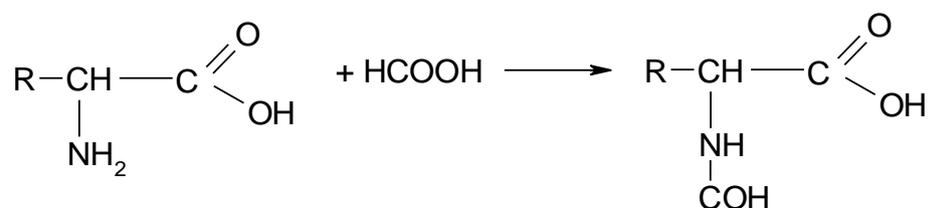
гидрохлорид этилового  
эфир эфира аминокислоты

этиловый  
аминокислоты

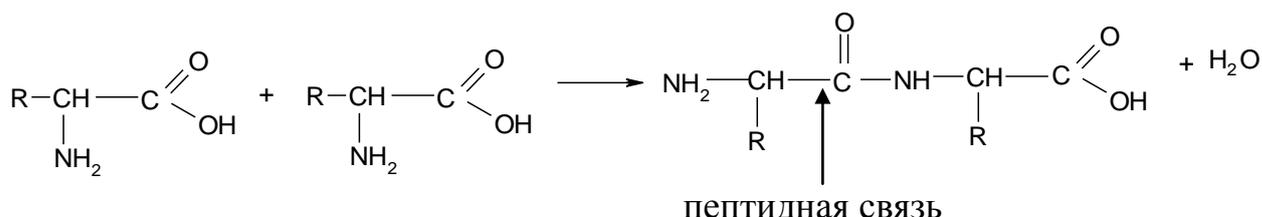
N-Алкилирование. Для алкилирования используют натриевую (калиевую) соль аминокислот и галогенпроизводные алканов или аренов:



N-Ацилирование - реакции аминокислот с карбоновыми кислотами, ангидридами кислот, с галогенангидридами кислот и другими ацилирующими агентами.



Белки – полимеры, в которых фрагменты α-аминокислот соединены амидными связями (пептидными связями). Например:



*Вопросы для контроля:*

1. Аминокислоты, пептиды и белки. Номенклатура аминокислот.
2. Синтез аминокислот.
3. Свойства аминокислот: по аминогруппе, карбоксилу, окисление аминокислот.

## Практическая часть

### 4.2.5.5.1. Получение аминокислотной кислоты.

**Реактивы:** монохлоруксусная кислота, 25%-ный раствор аммиака, карбонат аммония, этиловый спирт, активированный уголь.

**Оборудование:** колба круглодонная вместимостью 25 мл, колба коническая вместимостью 50 мл, холодильник прямой, термометр, воронка для горячего фильтрования, водяная баня.

В круглодонную колбу, снабженную нисходящим холодильником и термометром, доходящим почти до дна колбы, поместить 4,5 г карбоната аммония, 2 мл концентрированного водного раствора аммиака, 1 мл воды и осторожно нагреть на водяной бане до 55°C. При этой температуре в течение 15 мин медленно добавить раствор 1 г монохлоруксусной кислоты, содержащий 95% чистого вещества, в 1 мл воды. Температура реакционной смеси не должна превышать 60°C. При этой температуре смесь нагревают в течение 4 ч. Затем постепенно повышают температуру до 80°C и отгоняют аммиак и диоксид углерода в приемник с водой. Под конец смесь нагреть на пламени горелки, пока температура жидкости не достигнет 112°C. После этого добавить 0,02 г активированного угля, кипятить 10 мин и отфильтровать горячую жидкость. Фильтрат (около 2 мл) охлаждают до 70°C и смешивают с 8 мл этилового спирта. Через несколько часов образуются кристаллы сырого продукта. Его очищают суспендированием в течение 2 ч с 4 мл этилового спирта и отсасывают на воронке Бюхнера.

Полученный продукт загрязнен хлоридом аммония. Для окончательной очистки аминокусусной кислоты растворить в небольшом воды (5-7 мл), нагревают до слабого кипения с небольшим количеством активированного угля и фильтруют в горячем виде. При добавлении 15 мл этилового спирта кислота выпадает в осадок, который отфильтровывают и промывают на фильтре 1 мл этилового спирта.

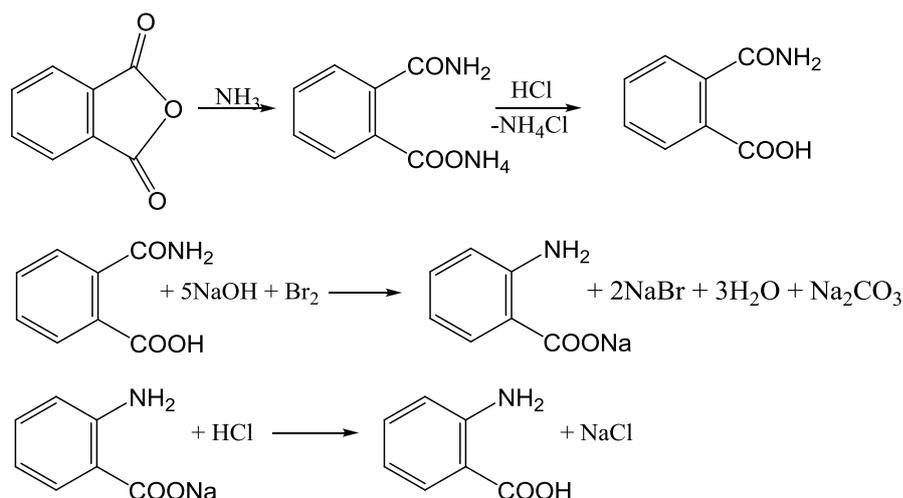
Аминокусусная кислота (гликоколь, глицин) – белое кристаллическое вещество с т. пл. 232-236°C, трудно растворяется в этилом спирте, хорошо – в воде.

Хроматография: пластинки Silufol, система петролейный эфир – этилацетат – ледяная укусная кислота (17:2:1).  $R_f=0.26$ .

#### 4.2.5.5.2. Получение антраниловой кислоты.

Реактивы: фталевый ангидрид, 10%-ный водный раствор аммиака, соляная кислота (1:1), 10%-ный раствор гидроксида натрия, бром, сульфит натрия, 30%-ная укусная кислота.

Оборудование: конические колбы вместимостью 100, 150 и 250 мл (2 шт), фарфоровая чашка, водяная баня, ледяная баня.



#### *Работа под тягой!*

**Получение фталаминовой кислоты.** В коническую колбу вместимостью 50 мл вносят 2,5 г тщательно растертого фталевого ангидрида и приливают 10 мл 10%-ого раствора аммиака. Смесь энергично взбалтывают, в результате чего через 2-3 мин почти весь фталевый ангидрид растворяется и образуется аммонийная соль фталаминовой кислоты. Разогревшую смесь быстро охлаждают, отфильтровывают и выделяют свободную фталаминовую кислоту добавлением 10 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты. Колбу охлаждают водой под краном при энергичном взбалтывании, отсасывают выпавшие кристаллы фталаминовой кислоты на воронке Бюхнера и промывают на фильтре очень небольшим

количеством холодной дистиллированной воды. Фталаминовую кислоту высушивают на воздухе между листами фильтровальной бумаги или в вакуум-эксикаторе над серной кислотой. Т.пл. 150<sup>0</sup>С. Температуру плавления фталаминовой кислоты следует определять быстро, так как иначе могут образовываться продукты внутримолекулярной конденсации между амино- и карбоксильной группами.

**Получение антраниловой кислоты.** В коническую колбу вместимостью 50 мл наливают 10 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия и по каплям при энергичном взбалтывании и охлаждении добавляют 0,4 мл брома (**под тягой!**). Для завершения реакции образования гипобромита натрия раствор выдерживают 15-20 мин.

В конической колбе вместимостью 250 мл растворяют 1,2 г фталаминовой кислоты в 10 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия и при охлаждении холодной водой и энергетическом перемешивании прибавляют порциями по 3 мл раствор гипобромита натрия. Полученный раствор оставляют стоять 30 мин, а затем приливают намного концентрированного раствора сульфита натрия для связывания избытка гипобромита. К реакционной смеси осторожно небольшими порциями прибавляют 3 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты (в вытяжном шкафу!). Жидкость при этом сильно вспенивается вследствие выделения оксида углерода (IV) и оксида серы (IV). Раствор переливают в фарфоровую чашку и упаривают на водяной бане до объема 10 мл. Затем фильтруют и осаждают антраниловую кислоту 10 мл 30%-ого раствора уксусной кислоты. Раствор охлаждают в водяной бане, отсасывают выделившуюся антраниловую кислоту и очищают ее перекристаллизацией из воды. Сушат продукт при температуре около 100<sup>0</sup>С.

Антраниловая кислота – бесцветное кристаллическое вещество, труднорастворимое в воде, хорошо растворима в горячей воде, спирте, эфире, уксусной кислоте. Т. пл. 145<sup>0</sup>С.

Хроматография: пластинки Silufol, система ацетон – петролейный эфир – бензол – метанол – водный раствор аммиака (конц.) (100:200:50:5:2), проявитель – смесь 2 г глюкозы, 2 мл анилина, 20 мл воды и 60 мл *n*-бутанола.  $R_f=0.73$ .

В отчете написать наблюдения, уравнения всех проделанных реакций, механизмов и дать названия веществам. Сделать вывод.

### **Вопросы коллоквиума:**

1. Природные аминокислоты. Хиральность аминокислот, образующих протеины.

2. Кислотно-основные свойства, амфотерность аминокислот. Изоэлектрическая точка. Синтезы  $\alpha$ -аминокислот и разделение рацемических форм.

3. Номенклатура пептидов. Основные принципы синтеза полипептидов; защита аминогруппы и активация карбоксильной группы. Твердофазный синтез пептидов.

4. Общие принципы определения строения пептидов и белков. Первичная, вторичная и третичная структура белков.

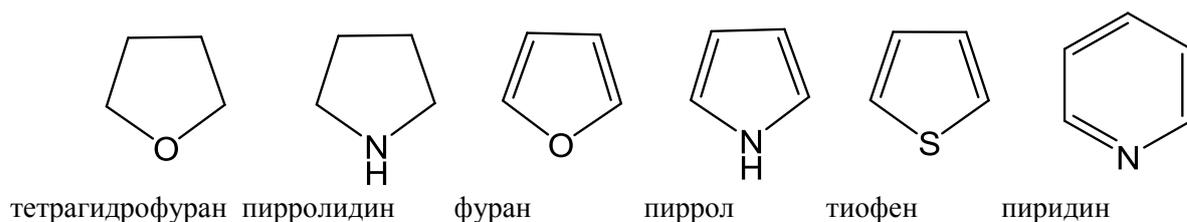
### 4.2.6. Гетероциклические соединения

Наибольшее значение имеют гетероциклы, содержащие атомы N, O и S. Они называются соответственно азот-, кислород- и серосодержащие гетероциклы.

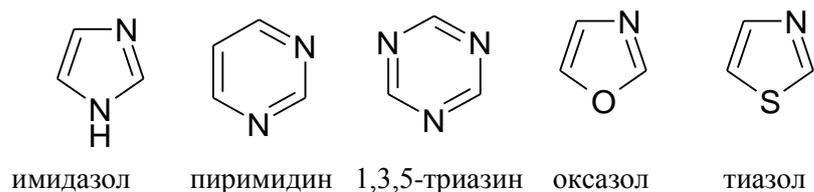
Свойства гетероциклов определяется не только имеющимися гетероатомами, в значительной степени они зависят от характера связей в цикле. Гетероциклы, не содержащие кратных связей, как правило, по химическим и физическим свойствам похожи на соответствующие ациклические соединения.

Но существует и другая, очень обширная группа гетероциклов, имеющих сопряженные системы кратных связей. Такого рода гетероциклы напоминают своей устойчивостью и типами реакций бензол, а его производные получили название ароматических гетероциклов.

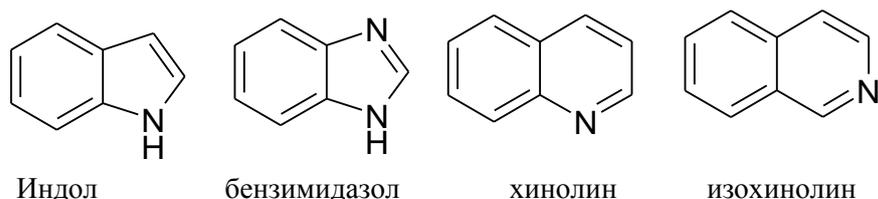
Гетероциклические соединения по количеству атомов в цикле делятся на пяти- и шестичленные, например:



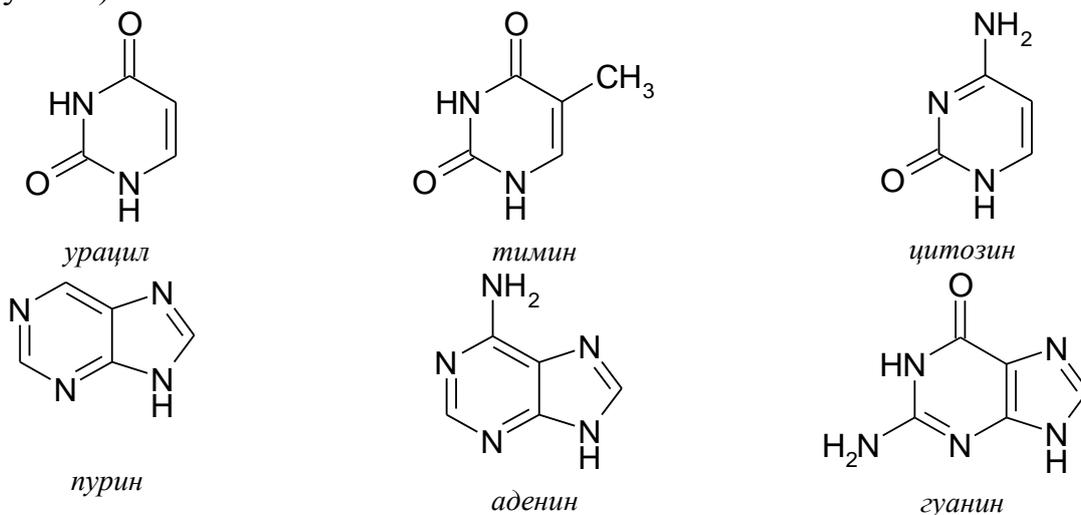
Гетероциклы могут включать несколько гетероатомов, как одинаковых, так и различных, например:



Еще различают конденсированные гетероциклические соединения, содержащие дополнительный цикл, например:



**Пиримидины и пурины.** Наиболее широко известны такие соединения, как производные пиримидина (урацил, цитозин и тимин) и производные пурина (аденин, гуанин)



*Вопросы для контроля:*

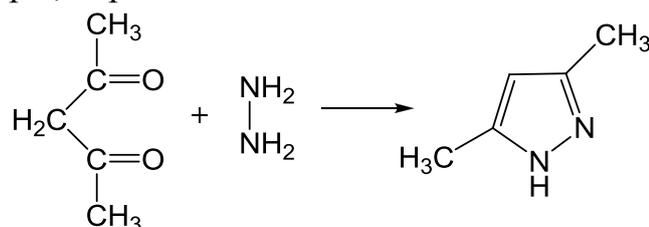
1. Классификация гетероциклов, номенклатура (примеры).
2. Синтез гетероциклических соединений.
3. Фурфурол (синтез и свойства).

## Практическая часть

### 4.2.6.1. Синтез 3,5-диметилпиразола.

Реактивы: сернокислый гидразин, гидроксид натрия, ацетилацетон, эфир.

Оборудование: коническая колба, термометр, делительная воронка, установка для перегонки, фильтры, воронка.

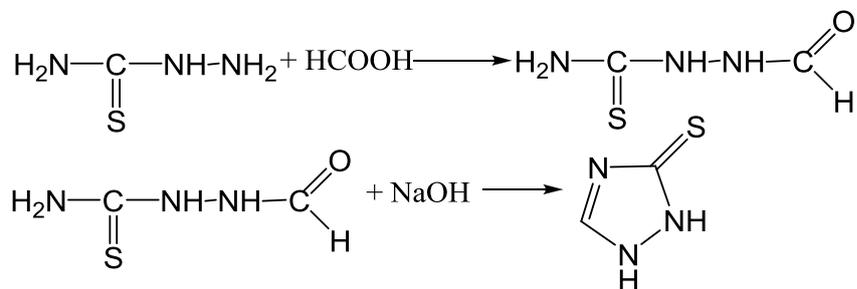


Колбу с 3,25 г сернокислого гидразина и раствора 2 г гидроксида натрия в 20 мл воды охладить до 15°C и прилить по каплям при постоянной взбалтывании 3 мл ацетилацетона (температуру поддерживают равной 15°C). При этом температуре реакцию оставить на час, периодически взбалтывая. К реакционной смеси прибавить 10 мл воды, затем провести экстракцию эфиром четыре раза. Эфир отогнать, остаток перекристаллизовать из петролейного эфира. Продукт высушить на воздухе. Т. пл. 107-108°C.

#### 4.2.6.2. Синтез 1,2,4-триазол-3-тиона.

Реактивы: муравьиная кислота, тиосемикарбазид, гидроксид натрия, конц. соляная кислота.

Оборудование: круглодонная колба, водяная баня, обратный холодильник, фильтры, воронка.



**1 стадия. Синтез формилтиосемикарбазида.** К 16,5 мл муравьиной кислоты, нагретой на водяной бане, прибавить 8,2 г тиосемикарбазида. Нагреть на кипящей водяной бане 30 мин, затем прибавить 18 мл кипящей воды и отфильтровать горячий раствор. Выпавший после охлаждения на ледяной бане осадок отфильтровать. Т.пл. 180°C.

**2 стадия. Синтез 1,2,4-триазол-3-тиона.** 8 г формилтиосемикарбазида растворить в растворе 2,5 гидроксида натрия в 13 мл воды, нагреть в течение 1 ч на водяной бане, затем подкислить 6 мл конц. HCl. Выпавший при охлаждении осадок отфильтровать и высушить. Т.пл. 225-226°C.

#### 4.2.6.3. Получение фурфурола.

Реактивы: отруби, 20%-ый раствор серной кислоты, анилин, уксусная кислота, фурфурол, аммиачный раствор оксида серебра.

Оборудование: круглодонная колба, обратный холодильник, пипетки, плитка, аппарат для перегонки, часовое стекло, фильтровальная бумага.

К 3 г отрубей (кукурузные початки, древесные опилки, шелуха семечек) добавить 30 мл 20%-ой серной кислоты и нагреть реакционную смесь на водяной бане с обратным холодильником в течение 30 минут. Реакционную смесь отфильтровать от отрубей и с фильтратом осуществить перегонку при атмосферном давлении. Фурфурол имеет т. кип. 162°C, а серная кислота 320°C.

С помощью мерного цилиндра или пробирки определяют объем полученного после перегонки фурфурола. Для доказательства полученного фурфурола проводят качественную реакцию на фурфурол и его окисление, для сравнения проводят эти же реакции с эталоном – реактивом фурфурола, который имеется в лаборатории.

**Качественная реакция на фурфурол.** На два часовых стекла наносят каплю анилина и смешивают ее с одной каплей уксусной кислоты. Далее на первое добавляют каплю фурфурола, полученного в 4.2.6.3, а на другое – каплю фурфурола, имеющегося в лаборатории.

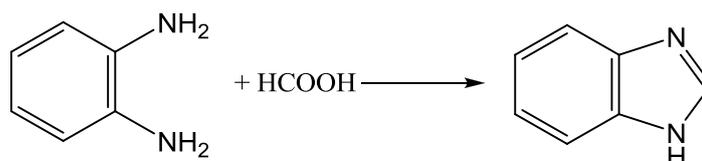
**Окисление фурфурола.** На два часовых стекла наносят каплю аммиачного раствора оксида серебра и на первое добавляют каплю полученного фурфурола, а на другое – каплю фурфурола, имеющегося в лаборатории. Наблюдают появление черного пятна свободного серебра.

Почему полученный фурфурол прозрачный и бесцветный, а реактив фурфурола имеет коричневый цвет?

#### 4.2.6.4. Синтез бензимидазола.

Реактивы: *o*-фенилендиамин, муравьиная кислота, 20% раствор NaOH.

Оборудование: пробирки, пипетки, резиновые пробки, колба, колбы, воронки.

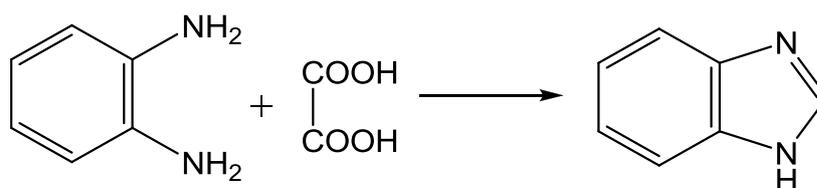


В колбу с 4,26 г *o*-фенилендиамина и 5 мл муравьиной кислоты нагревают на водяной бане с обратным холодильником 2 ч. Затем при перемешивании и охлаждении водой нейтрализуют медленным добавлением 20%-ого раствора гидроксида натрия до слабой щелочной реакции. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодной водой. Затем без предварительной сушки растворяют при нагревании в 150 мл воды, отфильтровывают горячим и охлаждают. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и сушат. Т.пл. 170-172°C.

#### 4.2.6.5. Синтез 2,3-диоксихинаксалина.

Реактивы: *o*-фенилендиамин, конц. соляная кислота, щавелевая кислота.

Оборудование: колба коническая, магнитная мешалка, обратный холодильник, фильтры, воронка.



В колбе, снабженной магнитной мешалкой и обратным холодильником, смешать 7,5 мл воды и 4,5 мл конц. HCl. К раствору прибавить 2,18 г *o*-фенилендиамина и при перемешивании растворить его. Затем добавить 2,66 г гидрата щавелевой кислоты (при этом раствор окрашивается в красный цвет). Смесь кипятить с обратным холодильником 10-15 мин. Содержимое колбы охладить, выпавший белый осадок отфильтровать, промыть 5-10 мл холодной воды и высушить. Т.пл. 300°C.

***Вопросы коллоквиума:***

1. Ароматичность пиридина и пятичленных ароматических гетероциклов, молекулярные  $\pi$ -орбитали. Реакции электрофильного замещения в пятичленных и шестичленных ароматических гетероциклах. Ориентация электрофильного замещения. Реакции, характеризующие фуран как диен.

2. Реакции электрофильного замещения в пиррольном кольце индола: нитрование, формилирование, галогенирование.

3. Таутомерия пиразола и имидазолов. Электрофильное замещение в пиразоле и имидазоле.

4. Пиридин и хинолин как основания. Реакции пиридина и хинолина с алкилгалогенидами. Окисление и восстановление пиридина и хинолина. N-Окись пиридина и хинолина и их использование в реакции нитрования. Нуклеофильное замещение атомов водорода в пиридине и хинолине в реакциях с амидом натрия (Чичибабин) и фениллитием.

### 4.3. Идентификация органических соединений

Приступать к идентификации и установлению строения вещества можно только после установления его индивидуальности. Следует особо подчеркнуть, что независимо от метода получения, степени апробированности методики синтеза полученное вещество необходимо подвергнуть тщательной очистке. Это требование обусловлено спецификой органических реакций, неизбежным, как правило, протеканием побочных реакций, которые в некоторых случаях даже при весьма незначительных отклонениях от стандартных условий проведения синтеза могут стать главными и тем самым привести к получению совершенно другого вещества или смеси веществ.

Идентификация органических соединений обычно проводится сопоставлением физико-химических констант, растворимости, хроматограмм или спектров полученных веществ с табличными константами, растворимостью, хроматограммами и спектрами эталонов с использованием физико-химических методов анализа.

- **Предварительные испытания**

Прежде всего отмечают агрегатное состояние вещества, окраску и запах. Для твердых веществ устанавливают состояние (кристаллическое или аморфное) и форму кристаллов (призмы, пластинки и т.д.). Затем определяют физико-химические константы: температуры плавления или кипения, коэффициента преломления, плотности (см. лабораторную работу №2).

- **Исследование растворимости**

Издавна известно, что подобное растворяется в подобном, т.е. вещество лучше растворяется в тех растворителях, к которым оно ближе по своей природе. Вследствие этого изучение растворимости органических соединений в растворителях различной природы может дать первоначальные сведения о его структуре.

Все измерения проводят при комнатной температуре с 0,02-0,03 мл жидкости или 4-6 мг твердого тонкоизмельченного вещества и 0,2 мл растворителя, при этом смесь растирают палочкой и сильно встряхивают. Затем делают вывод о растворимости исследуемого вещества.

- **Установление индивидуальности**

Чистоту и индивидуальность контролируют с помощью тонкослойной хроматографии (см. лабораторную работу №5). Для этого находят экспериментальный коэффициент подвижности ( $R_f$ ) исследуемого вещества и сравнивают со справочными данными.

- **Установление структуры**

Общее число физико-химических методов анализа довольно велико – оно составляет несколько десятков. Наиболее практическое значение среди них имеют следующие:

1. спектральные и другие оптические методы;
2. электрохимические методы;

3. хроматографические методы анализа;

Среди указанных трех групп наиболее обширной по числу методов и важной по практическому значению является группа спектральных и других оптических методов анализа. Он включает в себя методы инфракрасной спектроскопии, спектрофотометрии, люминесценции и другие методы, основанные на измерении различных эффектов, возникающих при взаимодействии вещества и электромагнитного излучения.

В группу хроматографических методов входят методы тонкослойной хроматографии, масс-спектральные и многие другие.

## **Инфракрасная спектроскопия**

Облучение исследуемого вещества инфракрасным излучением (отсюда и название) приводит к изменению колебательно-вращательных движения свободных или взаимодействующих молекул, а также отдельных связей в сложных молекулах. В спектрограмме это проявляется в виде набора полос, положения которых может быть охарактеризовано значениями волновых чисел, длин волн или частот.

Экспериментальные исследования большого числа веществ, в молекулы которых входят одни и те же группы атомов, показали, что независимо от различий в остальной части молекул одинаковые группы поглощают в достаточно строгом диапазоне частот. Эти частоты называют *характеристическими*. Характеристические полосы важнейших органических соединений образуют большие таблицы. Задача экспериментатора провести анализ характеристичных полос и определить наличие в соединениях тех или иных структурных фрагментов. Особенно это касается случаев, когда анализируют вещество с неустановленной структурой.

В том случае, когда необходимо подтвердить структуру синтезированного вещества, полученного по известной и отработанной методике, нужно сравнить экспериментальный ИК-спектр полученного вещества с ИК-спектром эталона.

Далее приведены ИК-спектры (рис. 56-59) эталонов, синтез которых осуществляется в разделе «Методы синтеза органических соединений».

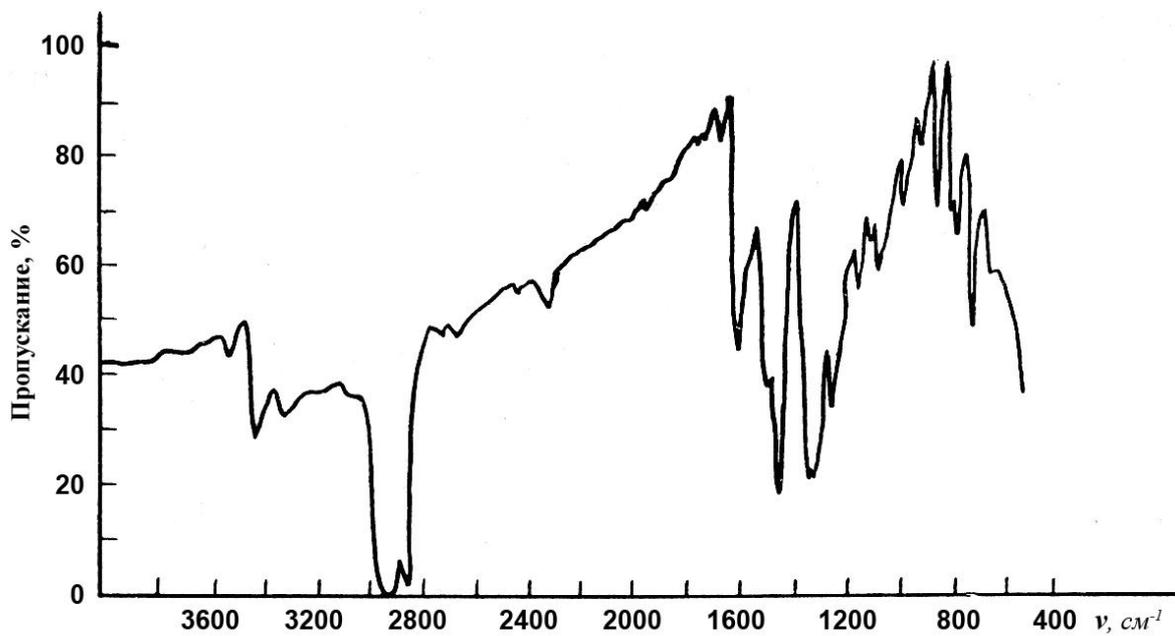


Рис. 56. ИК-спектр *m*-нитроанилина.

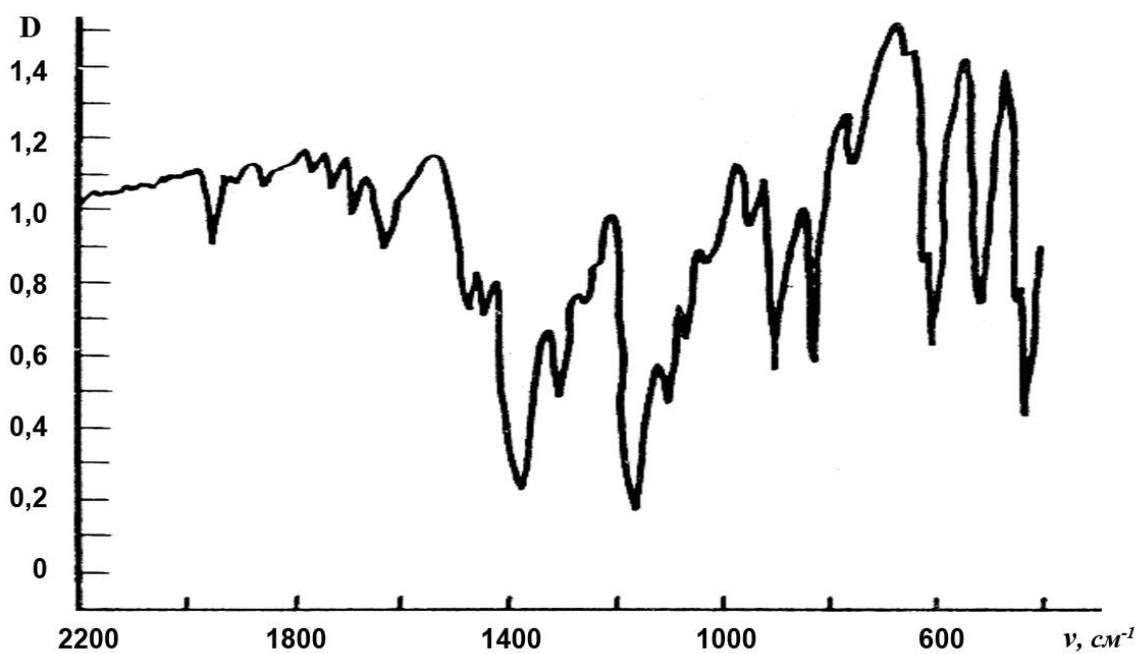


Рис. 57. ИК-спектр антрахинона.

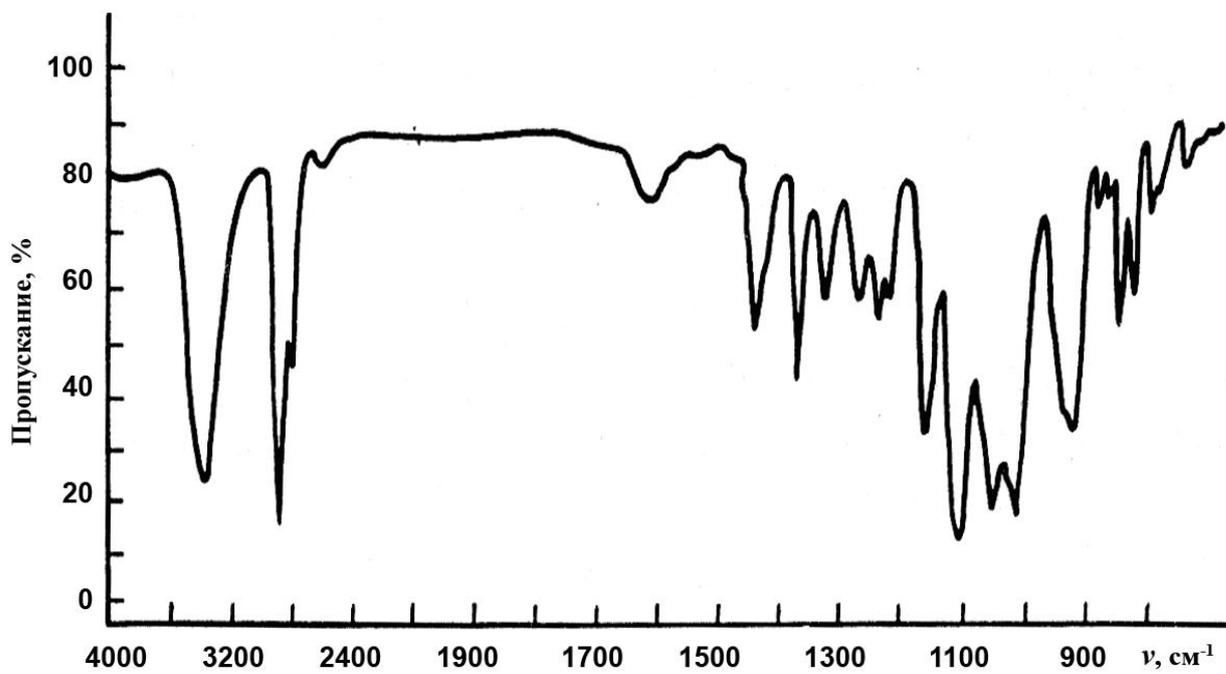


Рис. 58. ИК-спектр сахарной кислоты.

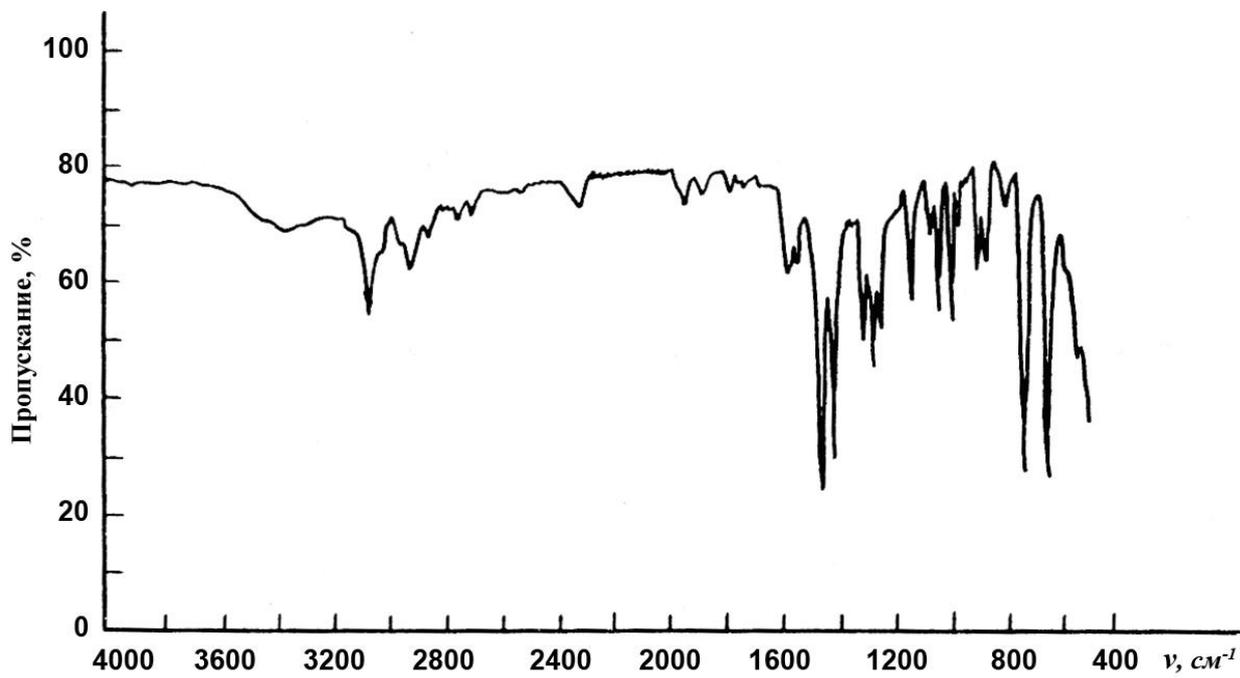
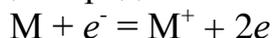


Рис. 59. ИК-спектр фенилгидроксиламина.

## Масс-спектрометрия

Данным методом изучают поток ионов, полученных при ионизации атомов или молекул исследуемого вещества. Этот поток делится по скоростям, которые в свою очередь делятся по массам. В результате можно зафиксировать распределение по массам, т.е. можно узнать массу иона. Ионизация молекул в газе происходит под действием потока электронов. Наиболее вероятными являются процессы образования однозарядных положительных ионов:



Образование двух- и более высокозаряженных ионов, а также захват электрона с образованием отрицательных ионов является менее вероятным.

Масс-спектральный анализ основан на способности газообразных ионов разделяться в магнитном поле в зависимости от отношения  $m/e$ , где  $m$  – масса,  $e$  – заряд иона. По величине  $m/e$  определяют массовое число иона, а по интенсивности соответствующего сигнала судят о концентрации ионов.

Для создания потока ионов, необходимо испарить вещество. Ионизированные ионы разгоняются по определенной скорости и фиксируются в определенном направлении, что приводит к образованию пучка. Затем из пучка по разным скоростям разделяют ионы, которые детектируются и расшифровываются.

Идентификация веществ с помощью масс-спектрометрии осуществляется сопоставлением молекулярной массы образующегося при ионизации молекулярного иона с теоретической молекулярной массой предполагаемого исследуемого вещества. Например, молекулярная масса *o*-нитротолуола составляет 137 г/моль, поэтому в его масс-спектре, изображенном на рис. 60, имеется пик молекулярного иона 137  $m/z$ .

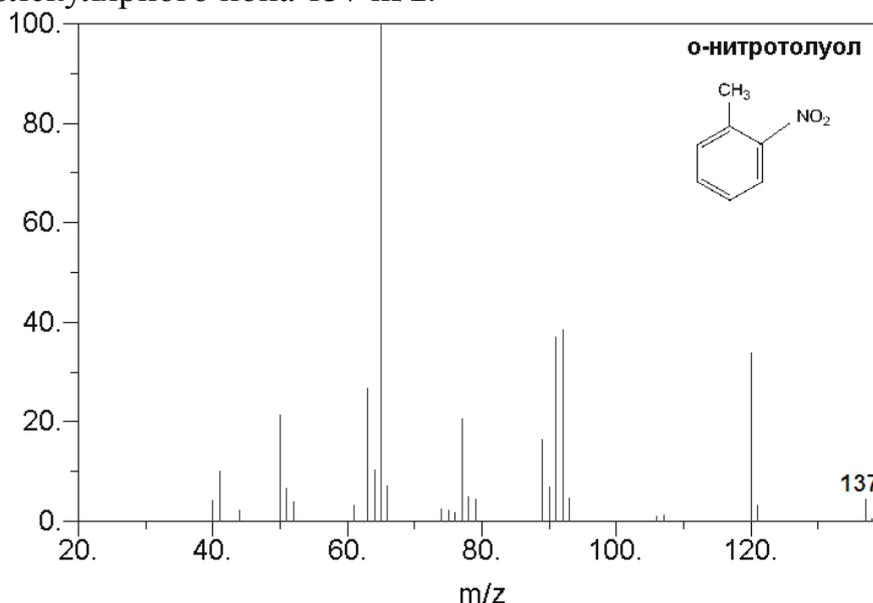


Рис. 60. Масс-спектр *o*-нитротолуола.

Также идентификацию веществ можно осуществить с помощью химических методов анализа. Данные методы заключаются в использовании химических превращений.

К химическим методам анализа относится «встречный» синтез, который заключается в получении анализируемого вещества другим способом. Далее проводят сопоставление физических констант полученных веществ различными способами. Если константы совпадают, то делают вывод об их идентичности, что является доказательством структуры.

Также для доказательства структуры анализируемого вещества можно осуществить дальнейшее его превращение в соединение с доказанной или известной структурой. Далее проводится идентификация или сравнение полученного вещества с эталоном.

Например, для доказательства синтезируемой  $\beta$ -нафталинсульфокислоты используют ее превращение в  $\beta$ -нафтол. Затем полученный продукт анализируют и сопоставляют физические константы либо с литературными данными либо эталоном, в данном случае с  $\beta$ -нафтолом.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гинзбург О.Ф., Завгородний В.С., Зубрицкий Л.М., Павлова Л.А., Ралль К.Б., Севбо Д.П., Стадничук М.Д. Практикум по органической химии. Синтез и идентификация органических соединений. - М.: Высшая школа, 1989.
2. Гитис С.С., Глаз А.И., Иванов А.В. Практикум по органической химии. Органический синтез. – М.: Высшая школа, 1991.
3. Голодников Г.В., Мандельштам Т.В. Практикум по органическому синтезу. – Л.: изд-во Ленинградского университета, 1976.
4. Грандберг И.И. Органическая химия. –М.: Дрофа, 2002.
5. Иванов В.Г., Гева О.Н., Гаверова Ю.Г. Практикум по органической химии.- М.: Академия, 2000.
6. Практикум по химии углеводов под ред. Жданова Ю.А. – М.: Высш. школа, 1973.
7. Прянишников Н.Д. Практикум по органической химии для вузов/под ред. Успенского А.Е. – М.: Госхимиздат, 1956.
8. Птицина о.А., Куплетская Н.В., Тимофеева В.К., Васильева Н.В., Смолина Т.А. Лабораторные работы по органическому синтезу. – М.: Просвещение, 1979.
9. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. – М.: Изд. Московского университета, 1992.
10. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. – М.: Изд. Московского университета, 1992.
11. Тикунова И.В., Артеменко А.И., Малеванный В.А. Справочник молодого лаборанта-химика. – М.: Высшая школа, 1985.
12. Травень В.Ф. Органическая химия. В 2 т. – М.: Изд. Академкнига, 2001.
13. Тюкавкина Н.А. Руководство к лабораторным занятиям по биоорганической химии. – М: Медицина, 1985.
14. Юрьев Ю.К. Практические работы по органической химии. Вып. 3, 2 изд. – М.: Изд. Московского университета, 1964.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
КАФЕДРА «ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

**Отчеты по лабораторному практикуму  
«Органическая химия»**

Выполнил: Ф.И.О.  
Студент (ка) \_\_\_\_\_ группы  
Проверил: Ф.И.О. преподавателя

г. Челябинск, 200\_г.

## Методика приготовления реактивов для проведения лабораторных работ по органической химии.

**Аммиачный раствор оксида меди (I).** К раствору 1 г медного купороса в 50 мл воды прибавляют 4 мл концентрированного раствора аммиака, затем раствор 3 г солянокислого гидроксилamina в 50 мл воды и хорошо перемешивают. Полученный раствор можно хранить несколько дней в хорошо закрытой склянке (в темноте). Срок хранения можно увеличить, добавив в раствор медную стружку.

*Раствор можно приготовить другим способом.* Для этого предварительно готовят два раствора: а) 1,5 г хлорида меди (II) и 3 г хлорида аммония растворяют в 20 мл концентрированного раствора аммиака и добавляют воды до общего объема 50 мл; б) 5 г солянокислого гидроксилamina растворяют в 50 мл воды. Перед употреблением растворы (а) и (б) смешивают в объемном соотношении 1 : 2.

**Аммиачный раствор оксида серебра.** К 100 мл 0,1 н раствора нитрата серебра добавляют 0,5 мл 25%-ного раствора аммиака. Полученный раствор хранят в темной склянке не более 1 месяца. По истечении этого срока реактив, если он полностью не израсходован, осторожно нейтрализуют азотной кислотой и готовят новую порцию. Нельзя допускать испарения реактива и готовить его впрок в больших количествах.

**Аммиачный раствор хлорида меди (I).** 25 г кристаллического сульфата меди (II) растворяют при нагревании в 80 мл воды. К раствору прибавляют 14 г хлорида натрия. К смеси медленно при перемешивании доливают раствор 12,6 г кристаллического сульфита натрия в 20 мл воды. Смеси дают охладиться, затем промывают белый осадок хлорида меди (I) водой (декантацией), растворяют его в 30-40 мл концентрированного раствора аммиака и добавляют 200 мл воды. Бесцветный раствор хранят в плотно закрывающейся склянке над очищенной медной проволокой.

**Анилин.** Для очистки перегоняют (т. кип. 184°C) с воздушным холодильником из колбы Вюрца, в которую добавляют 0,5-1 г цинковой пыли. Полученную бесцветную жидкость со слабым запахом хранят в плотно закрытой склянке (желательно заполненной почти до пробки). Добавка небольшого количества цинковой пыли стабилизирует анилин.

**Анилиновая вода.** Для проведения опытов по экстракции анилина его перемешивают с водой в объемном соотношении 1 : 20 и оставляют, не разделяя слои. Для исследования химических свойств анилина достаточно его растворить в воде в объемном соотношении 1 : 100.

**Баритовая вода, насыщенный раствор.** 70 г кристаллического гидроксида бария  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  растворяют при кипячении в 200 мл воды. Затем разбавляют водой до 1 л и дают отстояться. Через несколько часов прозрачный раствор осторожно сливают.

**Бензол.** Бензол марки ч. д. а. достаточно чист для большинства работ. Для удаления следов воды бензол перегоняют, отбрасывая первые 10-20% дистиллата. Т. кип. 80,2°C.

**Бром, раствор в хлороформе или тетрахлориде углерода.** В склянку с притертой пробкой вносят 5 мл брома (под тягой!) и осторожно добавляют 95 мл растворителя. Склянку хранят в эксикаторе. Работать с бромом нужно в резиновых перчатках и защитных очках. Случайно разлившийся бром засыпают сульфитом или тиосульфатом натрия.

**Бромид-броматная смесь.** 2,8 г бромата калия в 12 г бромида калия растворяют в воде и доводят объем до 1 л (в мерной колбе).

**Бромоводородная кислота.** Раствор, образующийся при поглощении бромоводорода, перегоняют с дефлегматором, собирая фракцию, кипящую при 122- 126°C. Эта фракция (р 1,47-1,49) представляет собой примерно 47%-ную бромоводородную кислоту. При перегонке сильно разбавленных растворов может получаться кислота меньшей плотности, которую при необходимости повышают повторной перегонкой. Кислоту хранят в хорошо закупоренной склянке в темноте.

**Бромная вода.** Для получения насыщенного раствора брома в воде в склянку с притертой пробкой вместимостью 1 л вносят 6 мл брома, добавляют 500 мл воды и энергично перемешивают. Небольшое количество брома при этом остается нерастворенным (при длительном хранении он исчезает). Для опытов используется раствор, разбавленный водой (1 : 2). Необходимо соблюдать меры предосторожности.

**Глюкоза, 5%-ный раствор.** Готовят не менее чем за 12 ч до начала работы с раствором. Раствор необходимо прокипятить.

**2,4-Динитрофенилгидразин солянокислый.** 0,2 г  
2,4-динитрофенилгидразина растворяют при нагревании на водяной бане в 100 мл 2 н раствора соляной кислоты.

**Диэтиловый эфир, содержащий пероксиды.** В склянку из белого стекла вместимостью 0,5 л помещают 100 мл диэтилового эфира. Добавляют примерно 10 мл концентрированной серной кислоты, взбалтывают смесь и ставят в светлое место (на окно). Ежедневно встряхивают склянку и открывают пробку для доступа воздуха. Через 8-10 дней в эфире можно обнаружить гидропероксид и уксусный альдегид. На склянке делают надпись «Диэтиловый эфир, загрязненный пероксидом. Осторожно!».

**Железа (III) хлорид, 0,1 н раствор.** 9 г  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 1 л воды. При помутнении добавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты. Банку с кристаллическим хлоридом железа необходимо снова залить парафином.

**Известь натронная.** Насыщенный раствор гидроксида натрия перемешивают с негашеной известью (массовое отношение 2 : 1), выпаривают досуха в железном сосуде, затем прокаливают при температуре около 500°C и измельчают. Препарат хранят в плотно закупоренных банках. Готовую натронную известь перед

использованием высушивают при 115°C (при значительном содержании карбонатов прокаливают в муфельной печи).

**Иода раствор в иодиде калия (раствор Люголя).** 6 г иодида калия растворяют в 6 мл воды, размешивают в этом растворе 2 г иода и разбавляют водой до 100 мл.

**Известковая вода.** Гашеную известь (гидроксид кальция) перемешивают с водой. Хранят вместе с нерастворенным остатком, чтобы раствор был насыщен гидроксидом кальция. Перед использованием прозрачный раствор сливают с осадка в небольшие склянки.

**Иод крахмальная бумага.** 0,5 г крахмала тщательно перемешивают с 10 мл холодной воды. Полученную массу вливают в 100 мл кипящей воды и продолжают кипячение до образования однородного клейстера. После охлаждения добавляют 0,5 г иодида калия и 0,5 г кристаллического карбоната натрия, растворенных в небольшом количестве воды. Полученным раствором пропитывают фильтровальную бумагу и сушат ее на воздухе, избегая попадания солнечных лучей. Высушенную бумагу режут на полоски и хранят в плотно закрытых банках.

**Калия гидроксид, 0,5 н спиртовой раствор.** Этиловый спирт кипятят 30 мин с гидроксидом калия (10 г КОН в 1 л спирта) в колбе с обратным холодильником, а потом спирт перегоняют (над той же щелочью). Затем в этот спирт при перемешивании добавляют 30-35 г гидроксида калия и через сутки быстро сливают прозрачную жидкость с осадка. Раствор хранят в темной склянке с хлоркальциевой трубкой, заполненной натронной известью.

**Калия карбонат (поташ).** Перед использованием прокаливают при 200°C.

**Калия перманганат, кислый раствор.** К 100 мл 1%-ного раствора перманганата калия осторожно при перемешивании добавляют 5 мл концентрированной серной кислоты.

**Кальция карбид.** Технический продукт разбивают молотком на кусочки размером около 3-5 мм. Продукт обычно хранят в банке, залитой парафином.

**Кальция хлорид.** Отработанный хлорид кальция регенерируют, расплавляя его на железном противне. Слой должен быть не толще 2 см (пары воды, испаряясь, вызывают разбрызгивание, особенно большое, если слой соли толстый). После испарения всей воды нагревание продолжают еще некоторое время (при температуре 250-300°C). Спекшуюся соль разбивают на куски и еще теплой кладут в сухую банку. Для заполнения хлоркальциевых трубок используют кусочки размером 2-5 мм.

**Конго красный.** Готовят 0,1%-ный раствор в воде. **Раствор конго красного (для крашения).** Растворяют 1 г конго красного, 1 г карбоната натрия и 10 г сульфата натрия в 400 мл воды.

**Крахмал, 1%-ный раствор.** 1 г сухого крахмала взбалтывают с 5 мл воды, после отстаивания воду сливают. Промывание крахмала повторяют 2-3 раза. Добавив новую порцию воды, взмучивают крахмал и выливают при помешивании в 100 мл кипящей воды

**Крахмальный клейстер.** 2 г растворимого крахмала смешивают с 10 мл холодной воды и вливают эту кашицу в 100 мл кипящей воды. Кипятят 5-10 мин, охлаждают, дают отстояться и, если образуется хлопьевидный осадок, сливают с него раствор (или фильтруют). Для стабилизации добавляют 0,1 г КОН или салициловой кислоты (можно также 0,01 г иодида ртути).

**Лактоза, 1%-ный раствор.** После приготовления кипятят несколько минут.

**Меди сульфат (безводный).** Медный купорос нагревают в фарфоровой или никелевой чаше на песчаной бане при постоянном перемешивании. Если температура не превышает 220°C, получается белый или слегка желтоватый продукт (при нагревании свыше 220°C сульфат меди частично разлагается, приобретая серый цвет; при этом осушающая способность понижается). Высушенный сульфат меди растирают в ступке и хранят в сухой, плотно закрытой банке.

**Меди (I) хлорид.** Реактив можно приготовить двумя способами:

а) 25 г медного купороса и 65 г хлорида натрия растворяют при нагревании в 80 мл воды, фильтруют, а затем к фильтрату добавляют раствор 7 г кристаллического сульфита натрия (или 3,5 г безводного) в 40 мл воды. С выпавшего осадка сливают воду и несколько раз промывают (декантацией) 2 н раствором соляной кислоты до исчезновения сульфатиона (проба с хлоридом бария), а затем спиртом. Соль сушат при 100°C и хранят в плотно закрытых банках. Препарат очень чувствителен к окислению. Позеленевший препарат, содержащий основные соли меди (II), вновь светлеет при промывке раствором соляной кислоты;

б) к насыщенному раствору хлорида меди (II) добавляют кусочки меди. В склянке, которую оставляют плотно закрытой на несколько дней, постепенно выпадает белый осадок. Металлическую медь выбирают пластмассовым пинцетом, а осадок обрабатывают, как описано выше.

**Метиловый красный (метилрот).** 0,1 г красителя растворяют в 30 мл этанола, затем добавляют воду до 50 мл. Получают 0,2%-ный раствор индикатора. Переход от красного цвета к желтому происходит при  $pH = 4,2-6,2$ .

**Метиловый оранжевый.** 0,1 г индикатора растворяют в 100 мл воды.

**Натрий металлический.** Банку с натрием распаивают с помощью паяльника, натрий режут на куски (работать в резиновых перчатках!) и помещают их в банку с керосином или вазелиновым маслом (можно также использовать ксилол, декалин, тетралин). Для работы куски натрия извлекают из-под керосина пинцетом, быстро осушают фильтровальной бумагой и сухим ножом отрезают кусочек нужной величины. Остальную часть снова помещают в банку. С отрезанного кусочка тщательно удаляют фильтровальной бумагой следы керосина, срезают тонкие корочки, а обрезки помещают в банку с натрием. Брать натрий нужно только пинцетом. Ни в коем случае нельзя работать с натрием поблизости от водопроводного крана.

**Натрия ацетат (безводный).** Кристаллическую соль  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$  нагревают в фарфоровой или никелевой чашке. Соль плавится в кристаллизационной воде, а по испарении большей части воды застывает.

Усиливая нагревание, снова доводят соль до плавления (т. пл. 324°C). При этом следует избегать сильного перегрева (может начаться разложение). Расплавленную соль выливают на металлическую пластинку с загнутыми краями и после остывания (теплую) измельчают в фарфоровой ступке. Хранят в плотно закрытой банке.

**Натрия гидроксид (спиртовой раствор).** 30 г гидроксида натрия растворяют в 30 мл воды. После охлаждения раствора добавляют этанол (ректификат) до 200 мл.

**Натрия гидросульфит (натрия бисульфит)  $\text{NaHSO}_3$ .** Гидрокарбонат или кристаллический карбонат натрия заливают водой так, чтобы она чуть покрывала кристаллы, и пропускают диоксид серы до почти полного растворения кристаллов. Полученный зеленовато-желтый раствор хранят в склянке с притертой пробкой. Диоксид серы получают, добавляя по каплям серную кислоту к сульфиту натрия в колбе Вюрца с высоким отводом. В отвод желательно вложить стекловату для задержки уносимых током газа следов жидкости. В лабораториях бывает гидросульфит натрия технический - белый слеживающийся порошок со слабым запахом сернистого ангидрида. Он обладает сильными восстанавливающими свойствами даже после длительного хранения, но истинным гидросульфитом не является. Его формула  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а правильное название дитионит натрия. С ацетоном и альдегидами осадков не образует.

**Натрия гидроксид, 2 н раствор.** 84 г едкого натра (из расчета, что в нем 95% основного вещества) растворяют при перемешивании в 500 мл воды и доводят объем до 1 л.

**Натрия сульфат (безводный).** Реактив высушивают при 200-300°C. Возможна регенерация отработанного осушителя.

***n*-Нитрофенилдиазонийхлорид (раствор).** В стакане смешивают 12,5 мл концентрированной соляной кислоты и 150 мл воды и растворяют при нагревании 7 г *n*-нитроанилина. Раствор охлаждают в воде со льдом до 0°C и затем быстро при энергичном перемешивании приливают охлажденный раствор 3,5 г нитрита натрия в 20 мл воды. Реакционную смесь оставляют в ледяной воде на 30-40 мин. Раствор диазотированного *n*-нитроанилина (желтого цвета) должен быть прозрачным. В холодильнике он может храниться в течение 10-12 дней.

**Нитрующая смесь.** Смешивают 2 объема концентрированной азотной кислоты ( $\rho$  1,42 г/см<sup>3</sup>) с 3 объемами концентрированной серной кислоты ( $\rho$  1,84 г/см<sup>3</sup>), медленно добавляя серную кислоту к азотной при охлаждении и перемешивании.

**Орциновый реактив.** 1 г орцина растворяют в 500 мл 25%-ного раствора соляной кислоты и добавляют 20 капель 3%-ного раствора хлорида железа (III).

**Реактив Селиванова.** 50 мл концентрированной соляной кислоты смешивают с 50 мл воды. В 100 мл полученного раствора соляной кислоты (1:1) растворяют 0,5 г резорцина. Используют в реакциях на кетогексозы.

**Реактив Толленса.** К 20 мл 5%-ного раствора нитрата серебра прибавляют 10 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия. К выпавшему осадку оксида серебра добавляют 5 мл разбавленного раствора аммиака (10 мл концентрированного

раствора аммиака разбавляют 100 мл дистиллированной воды). Колбу закрывают пробкой и встряхивают. Повторяют операцию до полного растворения осадка, избегая избытка аммиака. Затем добавляют воду до объема 100 мл.

**Сахароза, 1%-ный раствор.** Растворяют 1 г сахарозы (или пищевого сахара) в 99 мл воды, фильтруют и кипятят несколько минут.

**Серебра нитрат, 0,2 н раствор.** 3,4 г нитрата серебра растворяют в 20 мл воды и доводят объем до 100 мл. Для приготовления раствора используется бидистиллат. Посуда должна быть очень тщательно отмыта от возможных органических загрязнений. Хранят раствор в темной склянке с притертой пробкой.

**Серебра остатки, регенерация.** Все растворы и осадки, содержащие серебро, подлежат сбору и переработке. Ацетиленид серебра и «серебряное зеркало» растворяют в разбавленной азотной кислоте.

К остаткам серебра прибавляют раствор гидроксида натрия до щелочной реакции по фенолфталеину, нагревают на водяной бане и добавляют формалин. Через 5-15 мин выделяется темно-серый рыхлый порошок металлического серебра. Его отсасывают, промывают водой до удаления щелочи и хлорид-ионов и сушат при 100°C. К навеске высушенного осадка прибавляют избыток азотной кислоты (1 мл азотной кислоты плотностью 1,42 г/см<sup>3</sup> или 1,5 мл плотностью 1,31 г/см<sup>3</sup> на 1 г серебра) и нагревают при 50°C до растворения. Жидкость фильтруют и упаривают на водяной бане до появления кристаллической пленки. Если за это время оксиды азота не удалились полностью, добавляют воду и упаривают вновь. Упаренный раствор охлаждают, кристаллы нитрата серебра отсасывают, промывают небольшим количеством ледяной воды и сушат при 110°C. Маточный раствор и промывные воды можно упарить и выделить дополнительное количество нитрата серебра или же слить в склянку с остатками серебра.

**Серная кислота 2 н.** 56 мл концентрированной серной кислоты ( $\rho = 1,84$  г/см<sup>3</sup>) медленно прибавляют к 944 мл воды.

**Соляная кислота 2 н.** 167 мл концентрированной соляной кислоты ( $\rho = 1,19$  г/см<sup>3</sup>) разбавляют водой до 1 л.

**Углеводороды насыщенные жидкие.** Образцом смеси жидких предельных углеводородов может служить петролейный эфир ( $t_{\text{кип}} \sim +60^\circ\text{C}$ ), который представляет собой смесь углеводородов, главным образом смесь пентана и гексана. Перед работой проверяют петролейный эфир на отсутствие непредельных углеводородов реакциями с бромной водой и с раствором перманганата калия. Насыщенные жидкие углеводороды можно выделить из бензина или керосина. Для отделения насыщенных углеводородов от ненасыщенных (и от других примесей) бензин (или керосин) обрабатывают 3-4 раза концентрированной серной кислотой в делительной воронке (на 100 мл бензина или керосина берут 10 мл серной кислоты). Вначале углеводороды с серной кислотой встряхивают осторожно, затем, когда смесь перестанет разогреваться, сильно. Пары и газы выпускают, как обычно, приоткрывая кран (воронка в этот момент должна быть перевернута краном вверх). Обработку

углеводородов каждой порцией серной кислоты ведут в течение 5-10 мин. После серной кислоты углеводороды обрабатывают в той же делительной воронке 1%-ным раствором перманганата калия, к которому добавлен 5%-ный раствор карбоната натрия. В заключение их промывают водой. После отделения воды (нижнего слоя) углеводороды сливают в колбу и сушат гранулированным хлоридом кальция. Приготовленная таким способом смесь углеводородов состоит из алканов и циклопарафинов (нафтенов), которые по многим свойствам похожи на алканы; в приведенных в практикуме опытах присутствие циклопарафинов не обнаруживается.

Углеводороды ненасыщенные жидкие. Для опытов с жидкими ненасыщенными углеводородами можно использовать бензин или керосин: в них содержится некоторое количество смеси алкенов. Больше всего алкенов в крекинг-бензине. Если бензин (керосин) не бесцветен, его перегоняют, собирая бесцветный дистиллат в широких температурных пределах.

**Уксусная кислота 2 н.** 116 мл ледяной уксусной кислоты разбавляют водой до 1 л.

**Фелингова жидкость (реактив Фелинга).** Готовят два раствора. **Раствор I.** 34,6 г чистого перекристаллизованного сульфата меди растворяют в воде, содержащей несколько капель серной кислоты, и разбавляют до 500 мл.

**Раствор II.** 173 г сегнетовой соли (тарtrat натрия-калия) растворяют в 200 мл воды, добавляют раствор 70 г гидроксида натрия (или 85 г гидроксида калия) в 100 мл воды и разбавляют до 500 мл.

Фелингову жидкость готовят непосредственно перед каждой лабораторной работой, смешивая равные объемы растворов I и II (исходные растворы могут храниться неограниченно долго).

Если отсутствует сегнетова соль, то для приготовления раствора II растворяют 121 г гидроксида натрия и 93,1 г чистой винной кислоты в 400 мл воды и доводят объем до 500 мл.

**Фенилгидразин уксуснокислый (раствор).** 10 г солянокислого фенилгидразина и 20 г ацетата натрия растворяют при небольшом нагревании в 200 мл воды. Теплый раствор фильтруют. (Фенилгидразин вызывает экзему, поэтому работа с ним требует соблюдения правил техники безопасности.)

**Фенолфталеин.** 0,2 г фенолфталеина растворяют в 165 мл спирта и добавляют 135 мл воды.

**Фишера реактив.** В сухую склянку из темного стекла вносят 200 мл пиридина, растворяют в нем 100 г иода и добавляют 600 мл метанола. Склянку плотно закрывают и оставляют на двое суток. Затем склянку взвешивают и помещают в баню со льдом, а через раствор пропускают диоксид серы из баллона до увеличения массы на 45-50 г. Приготовленный таким образом реактив выдерживают перед использованием не менее недели. Хранят, хорошо защищая от влаги.

**Флороглюцин (раствор).** 0,4 г флороглюцина растворяют в 200 мл 30%-ной соляной кислоты.

**Фруктоза, 0,5%-ный раствор.** После приготовления раствор кипятят.

**Фурфурол.** Соломенно-желтая жидкость, быстро темнеющая на воздухе. Очищают перегонкой, собирая фракцию, кипящую при 159-163°C (т. кип. чистого фурфурола 162°C). Окисление (потемнение) фурфурола замедляют добавкой 0,1% гидрохинона или пирогаллола.

**Фуксинсернистая кислота (раствор).** 0,2 г фуксина растворяют в 200 мл дистиллированной воды и вводят 2 г гидросульфита натрия и 2 мл концентрированной соляной кислоты. Если через 15-20 мин жидкость не обесцветится, то добавляют немного активированного угля, встряхивают смесь до обесцвечивания и затем фильтруют. Реактив хранят в плотно закрывающейся склянке из темного стекла. Чем меньше избыток оксида серы (IV) в реактиве, тем он чувствительнее.

**Хромовая смесь (смесь Бекмана).** В 100 мл воды растворяют 20 г дихромата калия и добавляют 10 мл концентрированной серной кислоты. Такая хромовая смесь (смесь Бекмана) предназначена для окисления спиртов и анилина и не годится для мытья посуды.

**Щавелевая кислота, 0,01 н.** В мерной колбе вместимостью 1 л растворяют в 100 мл воды 0,63 г свежеперекристаллизованной щавелевой кислоты. Затем добавляют 1 мл 30%-ной  $H_2SO_4$  и разбавляют водой до метки.

**Швейцера реактив (медно-аммиачный реактив).** К раствору 10 г медного купороса в 100—200 мл воды добавляют 100 мл 2 н раствора гидроксида натрия. Образовавшийся осадок отсасывают, промывают несколько раз водой до отрицательной реакции на сульфат-ион и растворяют в минимальном количестве 25%-ного раствора аммиака. Часть гидроксида меди при этом должна остаться нерастворенной. Раствору дают отстояться и сливают декантацией. Эмпирическая формула реактива  $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ .

**Эфир абсолютный.** Эфир проверяют на наличие пероксидов, встряхивая его с равным объемом 2%-ного раствора иодида калия, подкисленного разбавленной соляной кислотой. Присутствие пероксидов определяют по синей окраске водного слоя при добавлении раствора крахмала. (Подкисленный серной кислотой раствор ванадата аммония с эфиром, содержащим пероксиды, окрашивается в красный цвет, а такой же раствор дихромата калия - в синий.)

Если пероксиды отсутствуют, приступают к осушке, если они есть, от них избавляются встряхиванием раствора с порошкообразным гидроксидом калия (70 г на 1 л).

После отстаивания эфир сливают, добавляют 100 г хлорида кальция и через сутки фильтруют. Затем в эфир вносят около 5 г металлического натрия в виде тонко нарезанных листочков или проволоки, выдавливаемой из пресса. Если через 24 ч не наблюдается выделения пузырьков водорода, то осушка считается законченной, если же водород выделяется, добавляют еще 2-3 г натрия.

Эфир можно перегнать на водяной бане над натрием, предохраняя его от атмосферной влаги, но можно обойтись и без перегонки, лишь слив его в сухую склянку. Склянку с эфиром закрывают корковой пробкой с хлоркальциевой трубкой. Для предотвращения окисления можно внести несколько крупинок

дифениламина или фосфорного ангидрида, или, еще лучше, несколько гранул гидроксида калия, который действует одновременно и как осушитель.

**Характеристические частоты колебаний в ИК-спектрах основных классов органических соединений**

Соединение	Частота $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Интенсивность	Отнесение и характер колебаний	
<b>Алканы</b>	2975-2950	с.	$\nu_{\text{ас}} \text{CH}_3$	
	2885-2860	с.	$\nu_{\text{ас}} \text{CH}_3$ 2830-2815 в $\text{OCH}_3$ 2820-2730 в $\text{NCH}_3$	
	1470-1435	ср.	$\delta_{\text{ас}} \text{CH}_3$	
	1385-1370	с.	$\delta_{\text{с}} \text{CH}_2$ расщепляется в дублет для гемдиметильной группы	
	2940-2915	с.	$\nu_{\text{ас}} \text{CH}_2$	
	2870-2845	с.	$\nu_{\text{с}} \text{CH}_2$	
	1480-1440	ср.	$\delta \text{CH}_2$	
	750-720	с.	Маятниковое $-\text{CH}_2-$	
	2900-2880	сл.	$\nu \text{CH}$	
	1340	сл.	$\delta \text{CH}$	
	<b>Алкены</b> $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$	3095-3010	ср.	$\nu_{\text{ас}} \text{CH}_2$
2975		ср.	$\nu_{\text{с}} \text{CH}_2$	
1645-1640		ср.	$\nu \text{C}=\text{C}$	
995-985		с.	$\delta_{\text{CH}}$ неплоские	
915-905		с.	$\delta_{\text{CH}_2}$ неплоские	
$\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$		3095-3075	ср.	$\delta \text{CH}_2$
		1660-1640	ср.	$\nu \text{C}=\text{C}$
		895-885	с.	$\delta \text{CH}_2$ неплоские
$\text{RCH}=\text{CHR}'$ ( <i>цис</i> )		3040-3010	ср.	$\nu \text{CH}$
		1665-1635	ср.	$\nu \text{C}=\text{C}$
	730-665	ср.	$\delta_{\text{CH}}$ неплоские	
$\text{RCH}=\text{CHR}'$ ( <i>транс</i> )	3040-3010	ср.	$\nu \text{CH}$	
	1675-1665	ср.	$\nu \text{C}=\text{C}$	
	980-960	с.	$\delta_{\text{CH}}$ неплоские	
$\text{RR}'\text{C}=\text{CHR}''$	3040-3010	ср.	$\nu \text{CH}$	
	1675-1665	п. и.	$\nu \text{C}=\text{C}$	

Соединение	Частота $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Интенсивность	Отнесение и характер колебаний
$\text{RR}'\text{C}=\text{CR}''\text{R}'''$	850-790	с.	$\delta_{\text{CH}}$ неплоские
	1690-1670	сл.	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$
<b>Диены</b>	1650	с.	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$
	1600	сл.	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$
$\text{C}=\text{C}-\text{Ar}$	~1625	с.	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$
$\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$	1660-1580	с.	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$
<b>Алкины</b>			
$\text{RC}\equiv\text{CH}$	3310-3300	с.	$\nu_{\text{CH}}$
	2140-2100	сл.	$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$
$\text{RC}\equiv\text{CR}'$	2260-2190	сл.	$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$
<b>Ароматические соединения</b>	3080-3030	ср.	$\nu_{\text{CH}}$
	1625-1575	п. и.	Колебания кольца
	1525-1475	п. и.	
	1465-1440	п. и.	
Монозамещенные	1590-1575	п. и.	Появляется в сопряженных $\delta_{\text{CH}}$ неплоские
	770-730	с.	
	710-690		
1,2-Замещенные	770-735	с.	$\delta_{\text{CH}}$ неплоские
1,3-Замещенные	900-860	ср.	$\delta_{\text{CH}}$ неплоские
	810-750	ср.	
	725-680	ср.	
1,4- и 1,2,3,4-Замещенные	860-800	с.	$\delta_{\text{CH}}$ неплоские
1,2,3-Замещенные	800-770	с.	$\delta_{\text{CH}}$ неплоские
	720-685	ср.	
1,2,4-Замещенные	860-800	с.	$\delta_{\text{CH}}$ неплоские
	900-860	ср.	
1,3,5-Замещенные	900-860	ср.	$\delta_{\text{CH}}$ неплоские
	865-810	с.	
	730-675		
<b>Спирты и фенолы</b>	3670-3580	п. и.	$\nu_{\text{OH}}$ , свободная группа OH, узкая полоса

Соединение	Частота $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Интенсивность	Отнесение и характер колебаний
	3550-3450	п. и.	$\nu_{\text{OH}}$ , межмолекулярная водородная связь димеров, узкая полоса
	3400-3200	с.	$\nu_{\text{OH}}$ , межмолекулярная водородная связь полиассоциатов, широкая полоса
	3590-3420	п. и.	$\nu_{\text{OH}}$ , внутримолекулярная водородная связь, узкая полоса
	3200-2500	сл.	$\nu_{\text{OH}}$ , хелаты, очень широкая полоса
<b>Альдегиды</b>			
R-CHO	1740-1720	с	$\nu_{\text{C=O}}$
C=C-CHO	1705-1685	с.	$\nu_{\text{C=O}}$
Ar-CHO	1715-1695	с.	$\nu_{\text{C=O}}$
	2880-2650	ср.	$\nu_{\text{CH}}$ , во всех альдегидах; могут быть две полосы
<b>Кетоны</b>			
R-CO-R'	1725-1700	с.	$\nu_{\text{C=O}}$
C=C-CO-R	1695-1660	с.	$\nu_{\text{C=O}}$
C=C-CO-C=C	1670-1660	с.	$\nu_{\text{C=O}}$
<b>Циклопентаноны</b>	1750-1740	с.	$\nu_{\text{C=O}}$
Ar-CO-R	1700-1680	с.	$\nu_{\text{C=O}}$
Ar-CO-Ar	1670-1650	с.	$\nu_{\text{C=O}}$
CHal-CO-R	1745-1725	с.	$\nu_{\text{C=O}}$
-CO-CH <sub>2</sub> -CO-	1640-1535	с.	$\nu_{\text{C=O}}$
енольная форма	3200-2700	п. и.	$\nu_{\text{OH}}$
кетонная форма	-1720	с.	$\nu_{\text{C=O}}$
<b>Кислоты</b>			
R-COOH	1725-1700	с.	$\nu_{\text{C=O}}$
C=C-COOH	1715-1680	с.	$\nu_{\text{C=O}}$
Ar-COOH	1700-1680	с.	$\nu_{\text{C=O}}$

Соединение	Частота $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Интенсивность	Отнесение и характер колебаний
CHal-COОН	1740-1715	с.	$\nu_{\text{C=O}}$
	3300-2500	п. и.	$\nu_{\text{OH}}$ , широкая, для всех кислот
<b>Соли кислот</b>	1610-1550	с.	$\nu_{\text{as COO-}}$
	1420-1300	ср.	$\nu_{\text{s COO-}}$
<b>Сложные эфиры</b>			
R-COOR	1750-1735	с.	$\nu_{\text{C=O}}$
C=C-COORN	1730-1715	с.	$\nu_{\text{C=O}}$
Ar-COOR			
-COOC=C и -COOAr	1800-1770	с.	$\nu_{\text{C=O}}$
<b>Ангидриды:</b>			
ациклические	1840-1800	с.	$\nu_{\text{C=O}}$
насыщенные	1780-1740	с.	$\nu_{\text{C=O}}$
ациклические	1820-1780	с.	$\nu_{\text{C=O}}$
	1760-1720	с.	$\nu_{\text{C=O}}$
ангидриды с пяти- членным циклом:			
предельные	1870-1830	с.	$\nu_{\text{C=O}}$
	1800-1760	с.	$\nu_{\text{C=O}}$
непредельные	1850-1810	с.	$\nu_{\text{C=O}}$
	1795-1740	с.	$\nu_{\text{C=O}}$
<b>Галогенангидриды</b>			
R-CO-Hal	1815-1785	с.	$\nu_{\text{C=O}}$
C=C-CO-Hal	1800-1770	с.	$\nu_{\text{C=O}}$
<b>Амиды кислот</b>			
R-CONH <sub>2</sub>	3540-3200	с.	$\nu_{\text{NH}_2}$ , две полосы в разбавленных растворах
	1690-1650	с.	Полоса «Амид I»

Соединение	Частота $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Интенсивность	Отнесение и характер колебаний
R-CONHR'	1650-1590	с.	Полоса «Амид II»
	3460-3100	п. и.	$\nu_{\text{NH}}$ , одна полоса в разбавленных растворах
R-CONR <sub>2</sub>	1680-1630	с.	Полоса «Амид I»
	1570-1510	с.	Полоса «Амид II»
	1670-1630	с.	Полоса «Амид I»
	1660	с.	Полоса «Амид I»
	1790-1720	с.	
-NH-CO-NH-	1720-1670	с.	
-CO-NH-CO-			
<b>Амины</b>			
R-NH <sub>2</sub>	3500-3300	п. и.	$\nu_{\text{NH}_2}$ , в разбавленных растворах две полосы
	1650-1580	п. и.	$\delta_{\text{NH}_2}$ , неплоские
	900-650	ср.	$\delta_{\text{NH}_2}$ , плоские
R <sub>2</sub> NH	3600-3300	п. и.	$\nu_{\text{NH}}$ , в разбавленных растворах одна полоса
	1650-1550	сл.	$\delta_{\text{NH}}$
R-NH <sub>3</sub>	3350-3150	ср.	$\nu_{\text{NH}_3}$ , широкая полоса или группа полос
	1600	ср.	$\delta_{\text{NH}_3^+}$
	1300	ср.	
R <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	2700-2250	с.	$\nu_{\text{NH}_2^+}$
	1620-1560	ср.	$\delta_{\text{NH}_2^+}$
R <sub>3</sub> NH	2700-2250	ср.	$\nu_{\text{NH}^+}$
<b>Непредельные азотсодержащие соединения</b>			
R <sub>2</sub> C=N	1690-1635	п. и.	$\nu_{\text{C=N}}$

Соединение	Частота $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Интенсивность	Отнесение и характер колебаний
C=C-C=N	1665-1630	п. и.	$\nu_{\text{C=N}}$
C=N в цикле	1660-1480	п. и.	$\nu_{\text{C=N}}$
R-C=N	2260-2240	п. и.	$\nu_{\text{C=N}}$
C=C-C=N	2235-2215	с.	$\nu_{\text{C=N}}$
Ar-C=N	2240-2220	с.	$\nu_{\text{C=N}}$
Ar-N=N	2300-2230	с.	$\nu_{\text{CN}_2}$
<b>Нитросоединения</b>			
R-NO <sub>2</sub>	1565-1545	с.	$\nu_{\text{as NO}_2}$
	1385-1360	с.	$\nu_{\text{s NO}_2}$
C=C-NO <sub>2</sub>	1530-1510	с.	$\nu_{\text{as NO}_2}$
	1360-1335	с.	$\nu_{\text{s NO}_2}$
Ar-NO <sub>2</sub>	1550-1510	с.	$\nu_{\text{as NO}_2}$
	1365-1335	с.	$\nu_{\text{s NO}_2}$
	860-840	с.	
	750	с.	
R-O-NO <sub>2</sub>	1655-1610	с.	$\nu_{\text{as NO}_2}$
	1300-1255	с.	$\nu_{\text{s NO}_2}$
<b>Серосодержащие соединения</b>			
R-SH	2590-2550	сл.	$\nu_{\text{SH}}$
R <sub>2</sub> SO	1070-1030	с.	$\nu_{\text{SO}}$
R <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	1350-1300	оч. с.	$\nu_{\text{as SO}_2}$
	1160-1120	оч. с.	$\nu_{\text{s SO}_2}$
R-SO <sub>3</sub> H	1260-1150	с.	$\nu_{\text{as SO}_2}$
	1080-1010	с.	$\nu_{\text{s SO}_2}$
	700-600	с.	
R-SO <sub>2</sub> NR <sub>2</sub>	1370-1300	с.	$\nu_{\text{as SO}_2}$
	1180-1140	с.	$\nu_{\text{s SO}_2}$

Соединение	Частота $\nu$ , см <sup>-1</sup>	Интенсивность	Отнесение и характер колебаний
<b>Гетероциклические соединения</b>			
фуран	3175-3137	с.	$\nu_{\text{C-H}}$
	3137-3112	с.	
	1615-1639	с.	Колебания кольца
	1500	с.	
	1274-1253	с.	$\nu_{\text{C-O}}$
	1109-1092	с.	Наиболее характерны для фуранов
880-859	с.		
тиофен	842-812		
	3125-3050	с.	$\nu_{\text{C-H}}$
	1520 1040	с.	Колебания кольца
пиррол, индол	750-640	оч. с.	Самая сильная из полос тиофена
	3440-3400	ср.	
	1565	п. и.	$\nu_{\text{N-H}}$ в растворах
	1500	п. и.	Колебания кольца
пиридин	3070-3020	с.	$\nu_{\text{C-H}}$ и $\delta_{\text{C-H}}$
	900-670		
	1650-1580	ср.	Колебания кольца
	1580-1550	сл.	
	1570-1480	ср.	
<b>Кремнийорганические соединения</b>			
Si-H	~2100	с.	$\nu_{\text{Si-H}}$
Si-CH <sub>3</sub>	1260	с.	$\delta_{\text{CH}_3}$
	800		
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1260	с.	$\delta_{\text{CH}_3}$
	815-800	с.	
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1250	с.	$\delta_{\text{CH}_2}$
	840	с.	
Si-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1430-1425	с.	
Si-O-Si	1135-1090	с.	$\nu_{\text{Si-O}}$
Si-O-C-	1090-1020		
Si-Cl	810	с.	
Si-OH	3690	с.	$\nu_{\text{OH}}$

## СОДЕРЖАНИЕ

1. ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА И ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	3
1.1. Техника безопасности	3
1.2. Правила оформления, ведения рабочего (лабораторного) журнала и составление отчета	13
2. ЛАБОРАТОРНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА	14
2.1. Перечень и краткое описание лабораторной посуды	14
2.2. Правила сборки установок для выполнения органических синтезов	21
3. ОСНОВНЫЕ ПРИЕМЫ И МЕТОДЫ РАБОТЫ	22
3.1. Перемешивание	22
3.2. Нагревание и охлаждение	23
3.3. Центрифугирование	25
3.4. Высушивание	26
3.5. Концентрирование растворов	29
4. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	32
4.1. Изучение состава органических соединений, их очистка, разделение и определение физических констант	32
4.1.1. Определение физических констант органических соединений	32
4.1.2. Разделение и очистка твердых органических соединений	39
4.1.3. Экстракция	46
4.1.4. Разделение жидких смесей и очистка жидкостей	49
4.1.5. Тонкослойная хроматография	57
4.1.6. Колоночная хроматография	66
4.1.7. Качественный элементный анализ	70
4.1.8. Качественные реакции различных классов органических соединений	74
4.2. Получение и изучение свойств органических соединений	80
4.2.1. Алифатические углеводороды и их производные	80
4.2.1.1. Реакции радикального замещения в алифатических углеводородах	80
4.2.1.2. Реакции электрофильного присоединения по кратным связям	83
4.2.1.3. Реакции нуклеофильного замещения атомов галогена в галогенопроизводных углеводородов	86
4.2.1.4. Реакции элиминирования	88
4.2.2. Ароматические углеводороды. Электрофильное замещение в ароматическом ряду	90
4.2.2.1. Нитрование	92
4.2.2.2. Сульфирование	99
4.2.2.3. Галогенирование	104
4.2.2.4. Алкилирование	110

4.2.2.5. Ацилирование	114
4.2.3. Магнийорганические соединения	119
4.2.4. Кислородсодержащие органические соединения	125
4.2.4.1. Спирты	125
4.2.4.2. Фенолы и нафтолы	132
4.2.4.3. Простые эфиры	137
4.2.4.4. Карбонильные соединения	143
4.2.4.5. Карбоновые кислоты	154
4.2.4.6. Производные карбоновых кислот	159
4.2.4.7. Углеводы	161
4.2.5. Азотсодержащие органические соединения	169
4.2.5.1. Нитросоединения и нитрозосоединения	169
4.2.5.2. Амины, амиды и четвертичные аммониевые основания	176
4.2.5.3. Диазо- и азосоединения	185
4.2.5.4. Производные угольной кислоты	191
4.2.5.5. Аминокислоты и белки	194
4.2.6. Гетероциклические соединения	199
4.3. Идентификация органических соединений	204
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	210
ПРИЛОЖЕНИЯ	
Приложение 1	211
Приложение 2	212
Приложение 3	221

Дмитрий Гымнанович Ким, Евгения Анатольевна Вершинина, Анастасия  
Владимировна Рыбакова, Татьяна Владимировна Фролова

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ДЛЯ  
ХИМИЧЕСКИХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ

Под редакцией Д.Г. Кима

Техн. редактор

Издательство Южно-Уральского государственного университета