

**КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. АЛЬ-ФАРАБИ**

**факультет химический**

**кафедра химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров**

**Согласовано**

На заседании Ученого Совета  
химического факультета  
Протокол №\_\_ от \_\_.\_\_.\_\_ 2013 г.

Декан факультета

\_\_\_\_\_  
Онгарбаев Е.К.  
"\_\_\_\_\_" \_\_\_\_\_ 2013 г.

**Утверждено**

На заседании Научно-методического  
Совета университета  
Протокол №\_\_ от \_\_.\_\_.\_\_ 2013 г.

**Проректор по учебной работе**

\_\_\_\_\_  
"\_\_\_\_\_" \_\_\_\_\_ 2013 г.

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ДИСЦИПЛИНЫ**

**Органическая химия соединений алифатического ряда**

(наименование дисциплины)

Специальность 5В072100 – Химическая технология органических веществ  
(шифр, название)

Форма обучения дневная  
(дневная, заочная)

г. Алматы 2013г.

УМК дисциплины составлен д.х.н., и.о.профессора кафедры Калугиным С.Н., д.х.н., профессором Бурашевой Г.Ш.  
(Ф.И.О., должность, ученая степень и звание составителя(ей))

На основании Экспериментальной образовательной программы дисциплины по специальности 5В072100 – Химическая технология органических веществ  
(на основании каких документов)

Рассмотрен и рекомендован на заседании кафедры органической химии и химии природных соединений

от 2013 г., протокол №

Зав. кафедры, д.х.н., проф. \_\_\_\_\_ Ж.А.Абилов

Рекомендовано методическим Советом (бюро) факультета  
Протокол № от 2013 г.

Председатель \_\_\_\_\_  
(роспись)

Е.К.Онгарбаев

**КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. аль-Фараби**  
**Факультет химический**  
**Образовательная программа по специальности**  
**"Химическая технология органических веществ"**

**Утверждено**

На заседании Ученого Совета химического  
факультета

Протокол №\_\_ от \_\_. \_\_ 2013 г.

Декан факультета

\_\_\_\_\_  
" \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2013 г..

Е.К.

**СИЛЛАБУС**

**Модуль №\_\_ « Название »**

**«Код - «Органическая химия соединений алифатического ряда»**

курс 2, р/о, семестр осенний

**Лектор:**

**Калугин Сергей Николаевич, доктор химических наук, доцент, и.о. профессора  
кафедры химии и химической технологии органических веществ, природных  
соединений и полимеров**

Рабочий телефон 292 - 12-03

e-mail: kalugin\_sn\_org@mail.ru

каб. 522

**Преподаватель (практические, семинарские, лабораторные занятия):**

Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, телефоны (рабочий, домашний, мобильный),

e-mail: , каб.:

**Цель и задачи дисциплины:**

▪ *Цель - подготовка высококвалифицированных специалистов в области химической технологии органических веществ.*

▪ **Задачи:** способность осуществлять производственно-технологическую деятельность: организовать и обеспечить эффективность функционирования технологических линий и процессов по производству и переработке органических веществ и материалов в соответствии с требованиями технологического регламента; оценивать состав и свойства исходного сырья, промежуточных продуктов для последующей возможности разработки новых технологических процессов, обеспечивающих высокое качество выпускаемой продукции; умение проводить экспертизу и диагностику состояния и динамики технологических процессов и оборудования с использованием необходимых методов и средств анализа; разрабатывать технологические регламенты различных типов (лабораторного, опытно-промышленного, промышленного); разрабатывать проектно-сметную документацию в производстве органических веществ и материалов; проведение

научно-исследовательских и конструкторских работы по оптимизации технологических процессов и технико-экономический анализ производства.

### **Результаты обучения.**

Бакалавр специальности «Химическая технология органических веществ» по своему профессиональному предназначению должен:

- уметь пользоваться научной, справочной, методической литературой по специальности на государственном и иностранных языках;
- выработать в себе личные качества (способность) к самообучению по завершении учебной программы, к расширению своих знаний на основе информационных и образовательных технологий;
- знать основы проектирования технологических объектов; методы химического и инструментального анализа веществ и контроля их качества; функции, принципы построения и элементную базу систем автоматического управления; основные элементы конструкций производственных зданий предприятий; организационно-экономические основы деятельности предприятий;
- уметь использовать современные информационные образовательные технологии; составлять и использовать математические модели, составлять нормативные и правовые документы; планировать и организовывать технологические процессы производства органических веществ; проектировать технологические линии предприятий; анализировать условия и режим работы технологического оборудования; проводить научные исследования в области технологии производства и переработки полимеров, нефти, газа и угля; обрабатывать и анализировать полученные результаты;
- демонстрировать знание и понимание методологических основ наиболее передовых знаний в области всех разделов химической технологии органических веществ и организационно-экономических основах деятельности предприятий; принципах построения технологических схем производства и переработки органических веществ и материалов, в выборе технологического оборудования; принципах создания безотходных и экологически безопасных технологий;
- иметь языковые и коммуникативные знания, необходимые для осуществления сбора и интерпретации научной и экспериментальной информации по теме практической деятельности для выработки суждений с учетом социальных, экономических, научных или этических соображений;
- владеть культурой мышления и публичного выступления, правильно и логично оформить свои мысли в устной и письменной форме, участвовать в дискуссиях по профессиональным проблемам;
- уметь демонстрировать качества и навыки, необходимые для успешного трудоустройства, способность к нестандартному мышлению в области инновационных технологий и требующие проявления инициативы и личной ответственности;
- уметь на научной основе организовать свой труд в соответствии с процедурами и должностными инструкциями, придерживаться принципам корпоративной этики, владеть культурой дискуссии и общения, иметь высокую гражданскую позицию и зрелость.

### **Общие компетенции:**

**инструментальные:** способность к своевременному восприятию, анализу и интерпретации научной информации в рамках химических дисциплин, а также смежных с ними областях, научных направлений; способность принимать решения и разрешать проблемы посредством выявления и аргументированного обоснования креативных подходов и методов; умение общаться на государственном и иностранном языках в письменной и устной коммуникации в профессиональной, научной и внепрофессиональной сфере.

**межличностные:** индивидуальные способности, связанные с умением выражать чувства, мнения и отношения; развитие творческих, неординарных способностей, позволяющих адаптироваться в условиях научно-технического прогресса; социальные навыки,

связанные с процессами социального взаимодействия и сотрудничества, умением работать в группах, принимать социальные и этические обязательства; развитие высокой гражданской позиции, доброжелательное отношение к разнообразными межкультурным различиям в обществе, этническим и культурным ценностям различных народов.

**системные:** демонстрировать сочетание понимания, отношения и знания, позволяющее адекватно воспринимать соотношение частей целого в области общих химических законов и оценивать место каждого из компонентов в конкретных разделах химии и смежных с ней научных направлений; способность планировать изменения с целью совершенствования системы и конструировать новые системы; умение выявить наиболее актуальные прикладные задачи и проблемы химической отрасли, осуществлять сбор и интерпретацию новой информации для выработки обобщений и выводов с учетом социальных, этических, научных и экологических факторов; умение использовать преимущества научного психологического знания через накопление и передачу научных знаний, происходящее в понятиях и законах, научных концепциях и теориях.

**предметные компетенции:** использование знаний, полученных в области гуманитарных и естественных наук, с учетом взаимосвязи и взаимовлияния; умение видеть значение и использовать знание политического, социального и экономического окружения, в котором происходит обучение и профессиональная деятельность; умение использовать профессиональные, правовые и экономические знания для предотвращения чрезвычайных ситуаций, угрожающих технологическому процессу, здоровью общества и окружающей среде; знание казахского языка и языков межнационального общения, особенностей функционирования речи, закономерностей строения текста для осуществления коммуникативных задач и извлечения информации в профессиональной, научной и бытовой сфере.

▪ **Пререквизиты, постреквизиты.** Неорганическая химия, Аналитическая химия

### СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Неделя	Название темы	Кол-во часов	Максимальный балл
<b>МОДУЛЬ 1. Введение в органическую химию</b>			
1	Лекция 1. Теоретические основы органической химии	1	
	Лаб.занятие: Техника безопасности. Правила работы на практикуме «Орг. химия». Приборы и лаб. посуда.	2	3
	СРСП 1. Электронные эффекты		
<b>МОДУЛЬ 2. Алифатические углеводороды</b>			
2	Лекция 2. Алканы.	1	
	Лаб.занятие: Абсолютирование растворителей. Перегонка абсолютированных растворителей и определение их физических констант.	2	3
	СРСП 2. Конформационный анализ. Проекция Ньюмена		
3	Лекция 3. Алкены.	1	
	Лаб.занятие: Перекристаллизация, определение температуры плавления	2	3
	СРСП 3. Цис- и транс-изомерия	1	
4	Лекция 4. Алкадиены. Алкины.	2	3
	Лаб.занятие: Хроматография		
	СРСП 3. 1.2- и 1.4-присоединение		

<b>МОДУЛЬ 3. Монофункциональные производные</b>			
5	Лекция 5,6. Галогенопроизводные углеводов.	2	
	Лаб.занятие: Очистка кристаллических веществ перекристаллизацией и возгонкой.	4	6
	СРСП 5,6. Особые свойства С-Н связи алкинов. Реакции этинирования.		
6	Лекция 7. Спирты и простые эфиры.	1	
	Лаб.занятие: Хроматографические методы разделения и идентификации органических соединений.	2	3
	СРСП 7. Механизмы нуклеофильного замещение $S_{N1}$ и $S_{N2}$ и механизмы элиминирования.		
	<b>Контрольная</b>		9
<b>1</b>	<b>Рубежный контроль</b>		<b>30</b>
7	Лекции 8,9. Альдегиды и кетоны.	2	
	Лаб.занятие: Синтезы галогенпроизводных	4	6
	СРСП 8,9. Соотношение реакций замещения и отщепления. Влияние различных факторов на это соотношение. Кислотные свойства спиртов.		
8	Лекция 10. Карбоновые кислоты и их производные.	1	
	Лаб.занятие: Синтезы сложных эфиров	2	3
	СРСП 10. Карбонильная и метиленовая компоненты. Влияние природы заместителей на силу карбонильной и метиленовой компонент.		
9	Лекция 11. Серосодержащие органические соединения.	1	
	Лаб.занятие: Синтезы сложных эфиров	2	3
	СРСП 11. Влияние природы заместителя на силу органической кислоты..		
10	Лекция 12. Азотсодержащие соединения. Нитросоединения.	1	
	Лаб.занятие: Синтезы карбоновых кислот	2	3
	СРСП 12. Перегруппировки		
11	Лекция 13. Азотсодержащие соединения. Амины	1	
	Лаб.занятие: Синтезы карбоновых кислот	2	3
	СРСП 13. Строение нитро-группы. Реакции по нитро- и метиленовой группам.		
12	Лекция 14. Окси- и аминокислоты	1	
	Лаб.занятие: Реакция Принса	2	3
	СРСП 14. Оптическая изомерия. Хиральность атома углерода.		
10	Лекция 15. Дикарбонильные соединения.	1	
	Лаб.занятие: Реакция Принса	2	3
	СРСП 15. Белки		
	<b>Контрольная</b>		6
<b>2</b>	<b>Рубежный контроль</b>		<b>30</b>
	<b>Экзамен</b>		<b>40</b>
	<b>ВСЕГО</b>		<b>100</b>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

### Основная:

1. Травень В.Ф. Органическая химия. М.: "Академкнига", 1,2 том, 2004.
2. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М.: Мир, ВШ, 1974.
3. Шабаров Ю.С. Органическая химия. М.: Химия, 2000.
4. Нейланд О.Я. Органическая химия. М.: Химия, 1990.
5. Реутов О.А. Органическая химия. М., 2005.
6. Гитис С.С. и др. Практикум по органической химии. Органический синтез, М., 1991

### Дополнительная:

1. Соколов Р.С. Химическая технология. М.: "Владос", 2 том, 2003.
2. Альбицкая В.М., Бальян Х.В. и др. Лабораторные работы по органической химии./ под ред. Гинзбурга М.: ВШ, 1982.
3. Агрономов А.Е., Шабаров Ю.С. Лабораторные работы в органическом практикуме. - М.: Химия, 1974.
4. Тюкавкина Н.А. Руководство к лабораторным занятиям по органической химии. – М.: Дрофа, 2002.
5. Березин Б.Д. Курс современной органической химии. М.: Высшая школа, 2003.

## АКАДЕМИЧЕСКАЯ ПОЛИТИКА КУРСА

Все виды работ необходимо выполнять и защищать в указанные сроки. Студенты, не сдавшие очередное задание или получившие за его выполнение менее 50% баллов, имеют возможность отработать указанное задание по дополнительному графику. Студенты, пропустившие лабораторные занятия по уважительной причине, отрабатывают их в дополнительное время в присутствии лаборанта, после допуска преподавателя. Студенты, не выполнившие все виды работ, к экзамену не допускаются. Кроме того, при оценке учитывается активность и посещаемость студентов во время занятий.

Будьте толерантны, уважайте чужое мнение. Возражения формулируйте в корректной форме. Плагиат и другие формы нечестной работы недопустимы. Недопустимы подсказывание и списывание во время сдачи СРС, промежуточного контроля и финального экзамена, копирование решенных задач другими лицами, сдача экзамена за другого студента. Студент, уличенный в фальсификации любой информации курса, несанкционированном доступе в Интранет, пользовании шпаргалками, получит итоговую оценку «F».

За консультациями по выполнению самостоятельных работ (СРС), их сдачей и защитой, а также за дополнительной информацией по пройденному материалу и всеми другими возникающими вопросами по читаемому курсу обращайтесь к преподавателю в период его офис-часов.

Оценка по буквенной системе	Цифровой эквивалент баллов	%-ное содержание	Оценка по традиционной системе
A	4,0	95-100	Отлично
A-	3,67	90-94	
B+	3,33	85-89	Хорошо
B	3,0	80-84	
B-	2,67	75-79	Удовлетворительно
C+	2,33	70-74	
C	2,0	65-69	
C-	1,67	60-64	
D+	1,33	55-59	
D-	1,0	50-54	

F	0	0-49	Неудовлетворительно
I (Incomplete)	-	-	«Дисциплина не завершена» (не учитывается при вычислении GPA)
P (Pass)	-	-	«Зачтено» (не учитывается при вычислении GPA)
NP (No Pass)	-	-	«Не зачтено» (не учитывается при вычислении GPA)
W (Withdrawal)	-	-	«Отказ от дисциплины» (не учитывается при вычислении GPA)
AW (Academic Withdrawal)			Снятие с дисциплины по академическим причинам (не учитывается при вычислении GPA)
AU (Audit)	-	-	«Дисциплина прослушана» (не учитывается при вычислении GPA)
Атт.		30-60 50-100	Аттестован
Не атт.		0-29 0-49	Не аттестован
R (Retake)	-	-	Повторное изучение дисциплины

*Рассмотрено на заседании кафедры органической химии  
и химии природных соединений  
Протокол № от 2013 г.*

Зав. кафедрой органической  
химии и химии природных  
соединений, д.х.н., проф.

Абилов Ж.А.

Лектор, д.х.н., проф.

Калугин С.Н.



**Краткое описание курса:** Современные технологии производства важнейших органических веществ и материалов требуют глубоких знаний химических процессов, протекающих на всех этапах производства. Для обеспечения успешного протекания производственных процессов будущему химику-технологу необходимы глубокие знания в области органической химии.

Общий курс «Органическая химия соединений алифатического ряда» является обязательной дисциплиной в государственных вузах по специальности «5В072100 – химическая технология органических веществ», так как составляет основу ведущих отраслей народного хозяйства и медицины. Указанный курс является теоретической базой для развития целого ряда отраслей, таких как нефтехимический, основной и тонкий органический синтез, производство фармацевтических и сельскохозяйственных препаратов, химических волокон, пластических масс и пленок, красителей, взрывчатых веществ; кожевенной, парфюмерной и пищевой промышленности.

**Цель курса** – дать фундаментальные основы органической химии, показать ее значение и роль как теоретической базы важнейших отраслей химической промышленности.

**Задачами** преподавания дисциплины является добиться понимания логической связи структура и реакционная способность органических соединений, дать сведения о самих веществах и методах их получения, применения их в экономике и в быту; привитие практических навыков работы при синтезе и идентификации соединений.

Данный курс параллельно изучается с дисциплинами: «Аналитическая химия», «Физическая химия», «Общая химическая технология» и др.

**Основные формы компетенции бакалавра:**

При освоении курса «Органическая химия соединений алифатического ряда» студентам необходимо **знать**: общие закономерности, связывающие строение и свойства органических соединений, методы получения основных классов соединений, механизмы протекания основных типов реакций, экологические проблемы технологий органических веществ;

**Бакалавр должен уметь**: решать задачи, связанные с технологией органических веществ, синтезировать и идентифицировать соединение.

**Должен овладеть**: навыками химических расчетов по обоснованию технических решений, методами разделения, выделения, очистки, идентификации и синтезам органических соединений; обращения с жидкими, твердыми, горючими, летучими и токсичными веществами, с приборами и оборудованием лаборатории органического синтеза.

## ГЛОССАРИЙ ОСНОВНЫХ ТЕРМИНОВ

по дисциплине «Органическая химия циклических соединений»,  
специальность 050721- ХТОВ

Автокаталитическая реакция	Реакция, в которой конечный или промежуточный продукт действует как катализатор. Для такой реакции скорость часто увеличивается во времени.
Аддукт	Новое соединение типа АВ, каждая молекула которого образована прямым соединением двух отдельных составляющих А и В. Стехиометрия может быть не только 1:1.
Акцептор электрона	Соединение, к которому может быть перенесен электрон.
Амбидентный	Соединение обладающее двумя реакционными центрами, с каждым из которых в ходе реакции может быть образована новая связь. При этом реакция при одном центре резко тормозит реакцию по другому. Термин применим к сопряженным нуклеофилам, например енолят-ионам.
Анти	Стереохимическое отношение, обозначающее “на противоположной стороне” <ul style="list-style-type: none"><li>– Два заместителя у атомов, связанных простой связью, находятся в анти-положении, если торсионный угол между ними больше <math>90^\circ</math> или в син-положении если он меньше <math>90^\circ</math>.</li><li>– Тип присоединения к двойной связи.</li></ul>
Апротонный	Растворитель не обладающий ни протогенной, ни прототфильной способностью.
Батохромный	Любое влияние на молекулу (заместитель, растворитель...), вызывающее в электронных спектрах поглощения или испускания сдвиг в длинноволновую область. Противоположный сдвиг называют “гипсохромным”.
Бирадикал	Частица, электронное состояние которой описывается формулой, содержащей два неспаренных электрона на атомных орбиталях различных атомов.
Вандерваальсовы силы	Силы притяжения между молекулами (или между группами одной молекулы), отличные от сил, возникающих за счет образования связи или электростатического взаимодействия ионов или ионных групп друг с другом или с нейтральными молекулами.
Водородная связь	Форма ассоциации между электротрицательным атомом и водородным атомом, связанным с другим электротрицательным атомом. Могут быть меж- и внутримолекулярными. Обычно энергия этих связей 20-25 кДж/моль-1.
Восстановление	Полный перенос одного или нескольких электронов к молекуле. Процесс, обратный окислению.
Вырожденная перегруппировка	Молекулярная перегруппировка, в которой основной продукт реакции неотличим от основного реагента. Наличие вырожденных перегруппировок можно определить с помощью изотопной метки или динамической ЯМР-спектроскопии.
Гетеролиз	Расщепление связи таким образом, что оба связывающих электрона остаются с одним из двух фрагментов, связь между которыми разрывается.
Гидратация	Присоединение воды или элементов воды к молекуле.
Гидрофобное взаимодействие	Тенденция углеводов (или липофильных групп в растворенных веществах) образовывать межмолекулярные агрегаты в водной среде (и аналогичные внутримолекулярные взаимодействия).

Гиперконъюгация	Это взаимодействие s-связей с p-системой. Это понятие распространяется на карбониевые ионы и радикалы, где имеется взаимодействие между s-связями и незаполненными или частично заполненными p- или p-орбиталями.
Гомолиз	Расщепление связи, происходящее таким образом, что у каждого из молекулярных фрагментов, связь между которыми разрывается, остается один связывающий электрон.
Гость	Органический или неорганический ион или соединение, которое занимает полость, щель или гнездо внутримолекулярной структуры молекулы-хозяина и образует с ней комплекс или захватывается полностью внутри кристаллической структуры хозяина.
Делокализация	Квантовомеханическое понятие, непосредственно связанное с принципом неопределенности, наиболее употребляемое для описания p-связи в сопряженных системах.
Диполярная связь	Связь, образованная координацией двух нейтральных частиц. Предпочтительнее термина “координационная связь”, “донорная связь”.
Диспропорционирование	Любая химическая реакция типа $A+A=A'+A''$
Диссоциация	Разделение молекулы на две или несколько частиц. Примерами являются мономолекулярный гетеролиз, разделение ионной пары на составляющие свободные ионы.
Донор электрона	Соединение, которое может передавать электрон другому соединению.
Жесткая кислота	Кислота Льюиса, акцепторный центр которой имеет низкую поляризуемость. Она связывается с жесткими основаниями скорее, чем с “мягкими основаниями” Напротив, “мягкая кислота” обладает акцепторным центром с высокой поляризуемостью и проявляет соответствующее предпочтение к “мягкому” партнеру.
Жесткое основание	Основание Льюиса с донорным центром низкой поляризуемости и с вакантными орбиталями высокой энергии. Обратно “мягкому” основанию.
Изомеризация	Химическая реакция, главный продукт которой является изомером главного реагента. Изомеризация необязательно подразумевает молекулярную перегруппировку, например, переходы конформеров.
Изотопный эффект	Отношение констант скорости или констант равновесия двух реакций, которые отличаются только изотопным составом одного или нескольких химически идентичных компонентов Клегк./ Ктяж.
Илид	Соединение образующееся при потере протона атомом, прямо связанным с центральным гетероатомом “ониевого иона”.
Ингибирование	Уменьшение скорости реакции, вызываемое добавлением вещества-ингибитора, которое влияет на реагент, катализатор или интермедиат.
Индекс реакционной способности	Какой либо численный индекс, выведенный из квантовохимических модельных расчетов, позволяющий предсказать относительную реакционную способность различных положений в молекуле. Наиболее успешно применяется к реакциям замещения в сопряженных системах.
Индукционный эффект	Экспериментально наблюдаемый эффект передачи заряда по цепи атомов за счет электростатической индукции. Не смешивать с эффектом поля.
Инициирование	Реакция или процесс, генерирующий свободные радикалы, которые затем участвуют в цепной реакции.

Интермедиат, промежуточный продукт	Молекула, время жизни которой заметно больше, чем время молекулярного колебания (соответствующее локальному минимуму потенциальной энергии на глубине большей, чем RT) и которая образуется из реагентов и превращается далее, давая продукты химической реакции.
Ионизация	Генерация одного или нескольких ионов. Может происходить при потере электрона нейтральной молекулой за счет мономолекулярного гетеролиза на два или несколько ионов. Другим вариантом является гетеролитическая реакция замещения, включающая нейтральные молекулы. $RCI + AlCl_3 \rightarrow R^+ + AlCl_4^-$
Ионизирующая способность	Качественное понятие для обозначения тенденции определенного растворителя промотировать ионизацию незаряженного растворенного вещества.
Ион-радикал	Радикал, имеющий электрический заряд. Положительно заряженный радикал называют “катион-радикал”, отрицательно заряженный радикал называют “анион-радикал”. Если положение неспаренного спина и заряда невозможно связать с определенным атомом, значки точки и заряда располагают последовательно $\cdot+$ или $\cdot-$ в соответствии названием “радикал-ион”.
Ипсо-атака	Присоединение входящей группы по положению в ароматическом соединении, уже имеющему заместитель, отличный от водорода.
Карбанион	Название частиц, содержащих четное число электронов и имеющих неподеленную пару на трехвалентном атоме углерода или имеющих хотя бы одну резонансную структуру с НЭП на трехвалентном атоме углерода.
Карбен	Название частиц, содержащих электрически нейтральный атом углерода с двумя несвязывающими электронами. Эти электроны могут иметь антипараллельные спины (синглетное состояние) или параллельные спины (триплетное состояние).
Карбениевый ион	Карбокатион, который имеет хотя бы одну резонансную структуру, содержащую трехвалентный атом углерода с вакантной p-орбиталью.
Карбин	Частица, содержащая электронейтральный одновалентный атом углерода с тремя несвязывающими электронами.
Карбокатион	Катион, содержащий четное число электронов, в котором значительная доля избыточного положительного заряда, локализована на одном или нескольких углеродных атомах.
Квантовый выход	Число молей, превращенных физически или химически, на моль фотонов, поглощенных системой.
Кине-замещение	Реакция замещения (для ароматических соединений), в которой входящая группа занимает положение, соседнее с положением, которое занимала уходящая группа.
Кинетический контроль состава продуктов	Термин характеризует условия (включая время реакции), которые приводят к продуктам реакции в соотношении, контролируемом относительными скоростями параллельных (прямых) реакций, ведущих к их образованию.
Кислота Льюиса	Молекула, представляющая собой акцептор электронной пары, и поэтому способная реагировать с основанием Льюиса с образованием аддукта путем обобществления электронной пары, представляемой основанием.
Кислотность	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Кислотность соединения. Для кислот Бренстеда К. означает</li> </ul>

	тенденцию данного соединения выступать в роли донора протонов. Количественно $K_a$ выражается константой диссоциации данного соединения в воде или другой среде.
Константа $s$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Кислотность среды. В этих случаях <math>K_a</math> означает тенденцию среды протонировать стандартные основания. Количественно выражается функцией кислотности.</li> </ul> <p>Гамметовская константа заместителя, определяемая как <math>\lg(K_a/K_a^\circ)</math>, где <math>K_a</math> - константа ионизации мета- или пара- замещенной бензойной кислоты в воде при <math>25^\circ</math>, а <math>K_a^\circ</math> - соответствующая константа для самой бензойной кислоты. Качественно большая положительная величина <math>s</math> подразумевает высокую электроноакцепторную способность.</p>
Конъюгация, сопряжение	В структурной формуле альтернирующая последовательность простых и кратных связей, содержащая минимум две кратные связи. Применяется также к перекрыванию атомных p-орбиталей трех или более соседних атомов.
Координата реакции	Геометрический параметр, который изменяется в ходе превращения одной или нескольких молекул реагента в одну или несколько молекул продукта реакции и величина которого может служить мерой развития элементарной стадии.
Координационное число Координация	Число других атомов непосредственно связанных с данным атомом. Образование ковалентной связи. Два неспаренных электрона которой берутся только от одной из двух частей состоящей из них молекулы, как в реакции между кислотой и основанием Льюиса с образованием аддукта.
Лиганд	Если возможно указать центральный атом в многоатомной молекуле, то атомы или группы, связанные с этим атомом называют лигандами.
Линейное соотношение энергии Гиббса	Линейная корреляция между логарифмом констант скорости или константы равновесия одного ряда реакций с логарифмом константы скорости или равновесия родственного ряда реакций. Примером служит уравнение Гаммета.
Липофильный	Применяется к молекулам (или их частям), имеющим склонность растворяться в жироподобных растворителях (например, углеводороды).
Межфазный катализ	Явление увеличения скорости реакции между веществами, находящимися в различных фазах, при добавлении небольшого количества агента (называемого межфазным катализатором), который переносит одни из реагентов (как правило, анион), через поверхность раздела в другую фазу, где и идет реакция. Катализаторами являются соли органических ионов или агенты, которые комплексуется неорганические ионы.
Мезомерный эффект	Экспериментально наблюдаемый эффект заместителя, связанный с перекрыванием его p- или p-орбиталей с p- или p-орбиталями остальной молекулы. Это перекрывание вызывает делокализацию электронного заряда, который может перемещаться к заместителю или от него.
Метатезис	Бимолекулярный процесс, формально включающий обмен связей между химически сходными молекулами, протекающий таким образом, что образующаяся связь в продуктах идентична.
Миграция	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Перенос атома или группы в ходе молекулярной перегруппировки</li> <li>• Перемещение связи в новое положение той же самой</li> </ul>

Молекулы	
Мицеллярный катализ	Ускорение реакции в растворе при добавлении поверхностно-активного вещества, наблюдаемое в случае, если реакция может протекать в окружении агрегатов ПАВ.
Многостадийная реакция	Реакция, в которой образуется по крайней мере один интермедиат и которая состоит по крайней мере из двух последовательных элементарных стадий.
Многоцентровая связь	Связи, в которых электронные пары занимают орбитали, окружающие три и более атомных центра.
Молекулярная орбиталь	Одноэлектронная волновая функция, описывающая движение электрона в эффективном поле, создаваемом ядрами и остальными электронами молекулы, состоящей из более чем одного атома. Ее можно преобразовать в составляющие функции и получить локализованные МО. Изображают с помощью контура, на котором волновая функция имеет постоянную величину (контурная карта) или схематически указывают линию, огибающую область пространства, в котором произвольно отмечена высокая (например 95%) вероятность нахождения электронов, заселяющую данную область. При этом дается также алгебраический знак (+ или -) волновой функции в каждой части этой области.
Молекулярная перегруппировка	Применим к любым реакциям, которые нарушают принцип “минимального структурного изменения”. В результате этих реакций происходит перестройка атомного скелета молекулы или местоположение функциональных групп.
Молекулярность	Число реагирующих молекул, которые участвуют в элементарном акте реакции.
Напряжение	Имеется напряжение, если величины длин связей, валентных углов или диэдральных углов отличаются от соответствующих типичных значений в родственных молекулах или если расстояние между несвязанными атомами короче, чем сумма вандерваальсовых радиусов этих атомов. Количественно определяется как энтальпия данной структуры по отношению к ненапряженной структуре.
Нестабильный	Противоположный стабильному, т.е. соединение имеющее более высокую молярную энергию Гиббса, чем некий предполагаемый стандарт.
Нуклеофил	Реагент, который образует связь со своим партнером в реакции (электрофилом), отдавая оба связывающих электрона.
Нуклеофильность	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Свойство быть нуклеофилом.</li> <li>• Относительная реакционная способность.</li> </ul>
Нуклеофуг	Уходящая группа, которая уносит связывающую электронную пару. Например, при гидролизе алкилхлоридов Cl <sup>-</sup> является нуклеофугом.
Обрыв цепи	Стадии в цепной реакции, в которых реакционноспособный интермедиат разрушается или дезактивируется и, таким образом, обрывает цепь.
Однозаселенная молекулярная орбиталь	Обычно – наполовину заполненная самая высокоэнергетическая заселенная орбиталь (ВЗМО) радикала.
Ониевый ион	Катион, центральный атом которого несет формальный положительный заряд и связан с одновалентными атомами или группами, число которых на единицу больше, чем в соответствующей нейтральной молекуле с тем же центральным атомом.
Орбитальная	Термин используется при обсуждении химических изменений, при

симметрия	которых подразумевается сохранение орбитальной симметрии. Если определенный элемент симметрии (например, плоскость отражения) сохраняется в ходе молекулярной реорганизации, орбиталь должна сохранять свой тип симметрии относительно этого элемента. Это дает качественную основу для корреляционных диаграмм, показывающих, как преобразуются молекулярные орбитали в ходе идеализированных химических изменений (например, циклоприсоединение).
Основание Льюиса	Молекула, способная отдавать пару электронов и за счет этого координироваться с кислотой Льюиса, вследствие чего образуется аддукт.
Перенос электрона	Процесс, в результате которого осуществляется перенос электрона к молекуле.
Переходное состояние	Состояние с более положительной молярной энергией Гиббса между реагентами и продуктами, через которое должен пройти ансамбль атомов на пути от реагентов к продуктам реакции в любом направлении.
Перициклическая реакция	Химическая реакция, в которой согласованная реорганизация связей происходит через циклическую последовательность непрерывно связанных атомов. Ее можно рассматривать как реакцию, происходящую через полностью сопряженное циклическое переходное состояние.
Пиролиз	Термолиз, обычно связанный с действием высокой температуры.
Поверхность потенциальной энергии реакции	Геометрическая поверхность, представляющая собой график зависимости потенциальной энергии реагентов от координат, определяющих молекулярную геометрию системы.
Полярзуемость	Небольшая деформация электронного облака молекулы под действием электрического поля, например, в присутствии заряженного реагента. Различают продольную (вдоль связи) и поперечную (перпендикулярно связи).
Полярный эффект	Влияние заместителя на скорость реакции, связанное с электроотрицательностью заместителя.
Порядок связи	Теоретический показатель степени связывания между двумя атомами по отношению к связыванию обычной ординарной связи, т.е. связи, образованной одной локализованной электронной парой.
Правило Бредта	Двойная связь не может быть в голове моста мостиковой циклической системы, если цикл не настолько велик, чтобы вместить двойную связь без избыточного напряжения. Эта ситуация возможна в случае циклов имеющих более чем 7 атомов в цикле.
Правило Хюккеля	Моноциклические системы тригонально гибридных атомов, которые содержат $(4n+2)$ р-электронов (где $n$ – всегда положительное число), всегда будут проявлять ароматический характер.
Принцип наименьшего движения	Гипотеза о том, что для данных реагентов, реакции, включающие наименьшее изменение в положениях ядер, будут иметь самую низкую энергию активации.
Принцип Хэммонда	Допущение о том, что в случае если переходное состояние, ведущее к неустойчивому интермедиату или продукту имеет почти ту же энергию, как интермедиат, то они взаимно превращаются друг в друга лишь с небольшой реорганизацией молекулярной структуры.
Присоединение	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Краткая форма для “Реакции присоединения”.</li> <li>• Неточно – образование аддукта.</li> </ul>

Пространственный эффект	Увеличение (или уменьшение) константы скорости по сравнению с модельным соединением, возникающее в результате различия в напряжении между реагентами, с одной стороны и переходным состоянием или продуктами реакции, с другой.
Протогенный	Способный действовать как донор протонов (сильно или слабо кислый в соответствии с представлениями Бренстеда).
Протолиз	Синоним для реакции с переносом протона. Неоднозначен.
Профиль потенциальной энергии	Кривая, описывающая изменение потенциальной энергии системы атомов как функцию только геометрических координат, которую составляют реагенты и продукты реакции. Соответствует “энергетически наиболее легкому переходу” от реагентов к продуктам.
Путь реакции	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Синоним – механизм.</li> <li>• Траектория поверхности потенциальной энергии.</li> </ul>
Радикал	Молекула, имеющая неспаренный электрон. Парамагнитные ионы обычно рассматривают как радикалы.
Радикальная пара	Термин используется для определения двух радикалов, находящихся в непосредственной близости в жидком растворе в клетке растворителя. Они могут образовываться одновременно при каком-то мономолекулярном процессе.
Радиолиз	Расщепление одной или нескольких связей в результате действия излучения высокой энергии.
Разложение	Распад одной частицы на два или несколько фрагментов.
Реакционная способность	Термин выражает кинетическое свойство. Соединение является более реакционноспособным, чем другое, если оно имеет большую константу скорости в определенной элементарной стадии реакции с тем же самым партнером.
Реакция присоединения	Реакция приводящая к одному продукту из двух или трех реагирующих молекул. В результате образуется две связи.
Реакция конденсации	Реакция с участием двух или нескольких реагентов, в которой образование основного продукта сопровождается образованием воды или других (аммиака, этанола, сероводорода) простых соединений.
Реакция внедрения	Химическая реакция общего типа $X-Z + Y \rightarrow X-Y-Z$ . Обратную реакцию называют экструзией.
Реакция замещения	Элементарная или многостадийная реакция, в которой один атом или группа замещается другим атомом или группой.
Реакция отщепления	Химическая реакция, главным признаком которой является бимолекулярный отрыв атома (нейтрального или заряженного) от молекулы.
Реакция с переносом протона	Химическая реакция, главной особенностью которой является межмолекулярный или внутримолекулярный перенос протона от одного реакционного центра к другому.
Реакция элиминирования	Реакция, обратная реакции присоединения.
Региоселективный	Региоселективная реакция – это такая реакция, при которой химические изменения происходят преимущественно при одном из нескольких возможных положений в молекуле.
Резонанс	Относится к представлению электронной структуры молекулярной системы с помощью составляющих структур. Резонанс этих структур означает, что волновая функция приближенно может быть представлена смещением волновых функций составляющих структур. Эта концепция лежит в основе метода валентных связей.



		Результирующая стабилизация связана с понятием “энергия резонанса”.
Связь		Область относительно высокой электронной плотности между двумя атомами, которая возникает за счет обобществления электронов и обуславливает силы притяжения между атомами. Нельзя употреблять термин при описании кулоновского притяжения или при описании вандерваальсовых сил.
Селективность		Способность различать, проявляемая реагентом в конкурентной атаке двух или нескольких субстратов или двух или нескольких положений в одном и том же субстрате. Количественно выражается отношением констант скорости конкурентных реакций или десятичным логарифмом этого отношения.
Сигматропная перегруппировка		Молекулярная перегруппировка, которая включает образование новой s-связи между ранее непосредственно несвязанными атомами, и разрыв существующей s-связи. Обычно имеет место конкурентное перемещение p-связи в рассматриваемой молекуле, но общее число s и p-связей не меняется.
Согласованный (концертный) процесс		Два или несколько простых изменения, протекающие в той же самой элементарной стадии. Т.е. в этой ситуации простые изменения включают переходное состояние более низкой энергии, чем при последовательных изменениях.
Соединение включения		Комплекс, в который один компонент (хозяин) образует кристаллическую решетку, имеющую полости в форме длинных туннелей или каналов, в которых располагаются другие молекулы (гости). Между гостем и хозяином не образуется химической связи, а имеется притяжение за счет сил Ван-дер-Ваальса. Если полость в решетке хозяина замкнута со всех сторон, то такие соединения называются “клатраты” или “клеточные соединения”.
Сольватация		Любое стабилизирующее взаимодействие растворенного вещества с растворителем или аналогичное взаимодействие с растворителем отдельных групп нерастворимого вещества (ионные группы в ионнообменных смолах). Примерами такого взаимодействия являются обычные электростатические и вандерваальсовы силы, а также химически более специфические эффекты, такие, как образование водородной связи.
Сольволиз		В широком смысле – реакция с растворителем, включающая разрыв одной или более связей в реагирующей растворенном веществе. Например, алкоголиз.
Сопряженная пара кислота-основание		Кислоту Бренстеда $BH^+$ , образованную основанием $B$ , называют кислотой, сопряженной основанию $B$ , а $B$ есть основание, сопряженной кислоты $BH^+$ .
Специфический катализ		Ускорение реакции одним катализатором в большей степени, чем семейством родственных веществ. Чаще всего термин используется в связи со специфическим катализом водородным или гидроксил-ионом.
Спиновая ловушка		Накопление более устойчивого радикала при взаимодействии промежуточного радикала с диамагнитным реагентом. Образующий радикал накапливается и его концентрация и становится возможным определение и часто идентификация с помощью ЭПР. Диамагнитный реагент называют “спиновой ловушкой”. Наиболее распространены как спиновые ловушки C-нитрозосоединения и нитроны, которые быстро присоединяют радикалы с образованием нитроксильных

	радикалов.
Спиновая метка	Устойчивая парамагнитная группа (например, нитроксильный радикал), которая прикрепляется к части другой молекулы и которую можно обнаружить по спектру ЭПР.
Сродство к электрону	Энергия, высвобождающаяся, когда дополнительный электрон присоединяется к молекуле. Измерение возможно в газовой фазе.
Сродство к протону	Энергия, высвобождающаяся в газофазной реакции между протоном и молекулой с образованием соответствующей сопряженной кислоты.
Стадия реакции	Одна или несколько (возможно экспериментально неразличимых) стадий реакции, протекающих с участием определяемого или предполагаемого промежуточного продукта.
Степень окисления	Термин применяется в органической химии в качестве определения того, можно ли данное превращение считать окислением или восстановлением на основании суммы окислительных чисел соответствующих групп углеродных атомов в субстрате и продукте.
Стереоселективность	Стереоселективной реакцией называют ту, в которой химические изменения приводят к преимущественному образованию одного из двух или нескольких возможных продуктов, которые отличаются своей стереохимией.
Стереоспецифический	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Реакцию называют стереоспецифической, если исходные вещества, отличающиеся только стереоизомерией, превращаются в стереоизомерные продукты.</li> <li>• Термин употребляется для описания реакций с высокой (&gt;98%) стереоселективностью.</li> </ul>
Сtereoхимический	Относится к изомерии, возникающей благодаря различиям в пространственном расположении связей, без различия в изомерах в характере и кратности связей.
Сtereoэлектронный	Относится к зависимости свойств (в особенности энергии) молекулы в определенном электронном состоянии от относительной геометрии ядер. Обычно применяют к основному состоянию.
Сtereoэлектронный контроль	Зависимость природы продуктов реакции от стереоэлектронных факторов. Используется обычно применительно к орбиталиям.
Суперкислота	Среда, имеющая высокую кислотность, обычно большую, чем 100% серная кислота, Получают растворением сильных кислот Льюиса в подходящей кислоте Бренстеда. Эквимольная смесь $\text{HSO}_3\text{F}$ и $\text{SbF}_3$ известна под названием "магическая кислота".
Таутомерия	Изомерия общего вида $\text{G-X-Y=Z} \longleftrightarrow \text{X=Y-Z-G}$ , где изомеры (называемые таутомерами) претерпевают легкое взаимное превращение. Сюда относят протропию, анионо- и катионотропию.
Телезамещение	Реакция замещения, при которой входящая группа занимает положение, удаленное более чем на один атом, с которым была связана уходящая группа.
Теломеризация	Образование в качестве продукта присоединения олигомера с одинаковыми концевыми группами $\text{X}'$ и $\text{X}''$ при цепной реакции, в которой длина образующегося полимера (теломера) лимитируется переносом (передачей) цепи.
Термодинамический контроль	Характеризует условия, которые приводят к продуктам реакции в соотношении, контролируемом константами равновесия их взаимного превращения и (или) взаимного превращения интермедиатов, образованных в лимитирующей стадии или после нее.

Термолиз	Некатализируемое расщепление одной или нескольких ковалентных связей в результате взаимодействия на соединение повышенной температуры.
Уходящая группа	Атом или группа, которые в результате реакции оказываются отделенными от атома, который в данной реакции рассматривают как оставшуюся или главную часть субстрата.
Участие соседних групп	Прямое взаимодействие реакционного центра (обычно зарождающегося карбениевого центра) с неподеленной электронной парой или с электронами s- или p-связи, имеющейся в исходной молекуле, но не сопряженной с реакционным центром. “Анхимерное содействие” – пример такого взаимодействия.
Фактор селективности	Количественное представление селективности в реакциях ароматического замещения (обычно электрофильного).
Фотолиз	Расщепление одной или нескольких ковалентных связей в молекуле, происходящее в результате поглощения света, или фотохимический процесс, в котором такое расщепление играет решающую роль. Применим для обозначения метода лазерного фотолиза и флеш-фотолиза.
Фрагментация	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Гетеролитическое расщепление молекулы согласно общей реакции  <math>a-b-c-d-x \rightarrow a-b + c=d + :x</math>, где <math>a-b</math> – есть электрофуг, <math>:x</math> – нуклеофуг, а средняя группа <math>c-d</math> является предшественником ненасыщенного фрагмента <math>c=d</math></li> <li>• Распад ион-радикала в масс-спектрометре или растворе с образованием иона меньшей молекулярной массы и радикала.</li> </ul>
Функция кислотности	Любая количественная шкала, пригодная для измерения термодинамической протондонорной (или протоноакцепторной) способности растворов образовывать в растворе аддукт Льюиса. Зависит от растворенного вещества.
Химически индуцированная динамическая поляризация ядер	Эффект встречающийся в спектрах ЯМР продуктов реакции идущей через образование свободных радикалов. Выражается в форме нарушения интенсивности сигнала поглощения или появлении сигналов испускания ЯМР. Происходит из-за не-больцмановского распределения заселенности ядерных спинов, связанного с эффектами спиновой корреляции в радикальных парах, являющихся предшественниками наблюдаемых продуктов.
Хозяин	Молекула, которая образует комплексы с органическими или неорганическими гостями или химическое соединение, которое может включать другие молекулы ( <u>гостей</u> ) в полости своей кристаллической структуры.
Хромофор	Одна из группировок в молекуле, с которой связан цвет вещества.
Циклоприсоединение	Реакция, в которой две или несколько ненасыщенных молекул соединяются с образованием одного циклического продукта, в котором имеет место общее уменьшение кратности связей.
Циклоэлимирование	Реакция обратная циклоприсоединению.
Эксимер	Димер в электронно-возбужденном состоянии, который в основном состоянии обычно диссоциирован.
Эксплекс	Комплекс в электронно-возбужденном состоянии с определенной стехиометрией, образованный из двух или нескольких молекул. В основном состоянии обычно диссоциирован.
Электронная плотность	Вероятностное распределение электрона в молекуле. Часто ошибочно термин применяют к распределению электронной

	плотности.
Электрофил	Это реагент, который образует связь со своим партнером в реакции (нуклеофилом), акцептируя оба связывающих электрона.
Электрофильность	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Свойство быть электрофилом.</li> <li>• Относительная реакционная способность электрофильного агента. Измеряется относительными константами скорости для реакций различных электрофильных реагентов по отношению к общему субстрату.</li> </ul>
Электрофуг	Уходящая группа, которая не уносит связывающую электронную пару.
Электроциклическая реакция	Молекулярная перегруппировка, которая включает образование s-связи между концами полностью сопряженной линейной p-электронной системы и уменьшение на единицу числа p-связей, а также – обратный процесс.
Электро-отрицательность	Мера способности атома или группы атомов притягивать электроны из других частей молекулы.
Энергия активации	Экспериментально определяемая величина, выражающая зависимость константы скорости от температуры согласно уравнению $E_a = RT(d \ln(k)/dT)_p$ . Выводится из уравнения Аррениуса $k = A \exp(-E_a/RT)$ .
Энергия гетеролитической диссоциации	Энергия, требуемая для разрыва данной связи гетеролизом. Для диссоциации нейтральной молекулы АВ в газовой фазе на А+ и В- энергия диссоциации $D(A+B^-)$ есть сумма энергии диссоциации связи $D(A-B)$ и адиабатической энергии ионизации радикала А минус электронное сродство радикала В.
Энергия диссоциации связи	Энергия (на моль) требуемая для гомолитического разрыва данной связи.
Энергия ионизации	Минимальная энергия, требующаяся для отрыва электрона от изолированной молекулы в газовой фазе. Если образующаяся частица находится в основном колебательном состоянии термин относится к “адиабатической энергии ионизации”, если она обладает колебательной энергией, определяемой принципом Франка-Кондона (т.е. выброс электрона осуществляется без сопутствующего изменения геометрии) эту энергию называют “вертикальной энергией ионизации”. Термин предпочтительней термина “потенциал ионизации”.
Энергия связи	Среднее значение энергии диссоциации в газовой фазе всех связей одного и того же типа внутри одной и той же молекулы.
Энтальпия активации	Разность стандартной энтальпии между переходным состоянием и основным состоянием реагентов при одинаковых температуре и давлении.
Энтропия активации	Разность стандартной энтропии между переходным состоянием и основным состоянием реагентов при одинаковых температурах и давлении.
Эффект поля	Экспериментально наблюдаемый эффект (влияние на скорость реакции) внутримолекулярного кулоновского взаимодействия между рассматриваемым центром и отдаленным полюсом или диполем непосредственно через пространство, минуя связи.

# СОДЕРЖАНИЕ ЛЕКЦИОННОГО КУРСА

## КРАТКИЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

### Модуль 1 – Введение в органическую химию

#### Лекция 1 – 1 час

*Цель: Изучение теоретических основ современной органической химии*

Предмет органической химии и ее место в ряду других естественных наук. Органическая химия - теоретическая база химической технологии. Классификация органических соединений. Современные представления о химической связи в органических соединениях (теория Льюиса и метод молекулярных орбиталей). Гибридизация. Типы ковалентной связи. Характеристика  $\sigma, \pi$ -связей. Современные представления о строении органических соединений. Виды структурной и пространственной изомерии. Конформации. Современные представления о реакционной способности органических соединений. Типы разрыва ковалентной связи. Гомолитический и гетеролитический тип разрыва. Природа образующихся частиц. Классификация органических реакций по природе образующихся частиц. Типы химических реакций в органической химии. Понятие о механизме реакции. Влияние атомов друг на друга. Электронные эффекты в молекулах органических соединений.

### Модуль 2 – Углеводороды

#### Лекция 2,3 – 2 час

*Цель: Изучение химических свойств алканов, алкенов и алкадиенов*

**Алканы.** Производство метана. Переработка нефти. Химические свойства алканов. Характеристика связей C-H и C-C. Гомолитический разрыв связей C-H и C-C. Свободно-радикальные реакции алканов: галогенирование, нитрование, сульфохлорирование, окисление, крекинг и изомеризация алканов. Влияние заместителей на устойчивость образующихся, промежуточных радикалов. Ароматизация предельных углеводородов.

**Алкены.** Химические свойства алкенов. Реакции электрофильного присоединения по двойной связи. Общий механизм реакции. Стереохимия присоединения. Порядок присоединения в реакциях электрофильного присоединения – правило Марковникова. Реакции радикального присоединения и замещения. Эффект Карраша. Порядок присоединения в реакциях радикального присоединения. Изомеризация и алкилирование алкенов. Производство высокооктанового топлива. Окисление алкенов с сохранением углеродного скелета. Деструктивное окисление двойной связи.

Окислительное и восстановительное расщепление озонидов. Гидрирование и гидроборирование алкенов. Восстановление двойной связи. Реакция теломеризации. Ионная и радикальная полимеризация. Реакции оксосинтеза и окислительного аммонолиза.

**Сопряженные алкадиены.** Классификация алкадиенов. Алены. Химические свойства алленов. Химические свойства 1,3-алкадиенов. Особенности реакции электрофильного присоединения: 1,2 - и 1,4 - присоединение. Кинетический и термодинамический контроль реакций галогенирования и гидрогалогенирования. Изомеризация аллильных соединений. Перциклические реакции. Реакция Дильса -Альдера - диеновый синтез (4+2-циклоприсоединение). Диены и диенофилы. Полимеризация алкадиенов. Производство синтетических каучуков.

#### **Лекция 4 – 1 час**

*Цель: Изучение химических свойств алкинов*

**Алкины.** Химические свойства алкинов. Реакции по С-Н связи. Обмен водорода на металл. Взаимодействие с карбонильными соединениями. Алкилирование С-Н связи. Реакции по углерод-углеродной связи. Реакции электрофильного присоединения. Реакции нуклеофильного присоединения. Ион-радикальные реакции: ди-, три- и тетрамеризация ацетилена, оксосинтез.

#### **Модуль 3 - Монофункциональные производные алифатического ряда**

##### **Лекция 5-7 – 3 часа**

*Цель: Изучение химических свойств галогидных алкилов, спиртов и простых эфиров*

**Галогенпроизводные углеводородов.** Химические свойства галогенпроизводных. Характеристика связей С-Hal. Реакционная способность связей С-Hal. Влияние природы заместителя на подвижность атома галогена в галогенпроизводных. Реакции с разрывом связи С-Hal. Реакции нуклеофильного замещения атома галогена на другую функциональную группу. Общие закономерности реакций нуклеофильного замещения. Нуклеофильность и основность. Механизмы нуклеофильного замещения:  $S_{N_1}$  и  $S_{N_2}$ , влияние на них электронных и структурных факторов, природы уходящей группы, реагента, растворителя. Реакции отщепления (элиминирования). Механизмы E1 и E2, их стереохимия. Конкуренция реакций замещения и элиминирования. Реакции внедрения. Взаимодействие галогенпроизводных с щелочными и щелочно-земельными металлами. Синтез реактивов Гриньяра.

**Спирты, фенолы, простые эфиры.** Химические свойства спиртов и фенолов. Характеристика связей О-Н, С-О. Кислотно-основные свойства спиртов. Алкоголяты и спирты как основания. Влияние природы заместителя на кислотность и основность спиртов и фенолов. Реакции с разрывом связи О-Н. Замена атома водорода на металл и гипогалогенид. Реакции с разрывом связи С-О. Реакции нуклеофильного замещения гидроксильной группы на другую функциональную группу. Общие закономерности реакций. Реакции отщепления (элиминирования). Полиолы. Этиленгликоль и глицерин. Химические свойства многоатомных спиртов. Промышленное применение многоатомных спиртов. Простые эфиры.

### **Лекция 8,9 – 2 часа**

*Цель: Изучение химических свойств альдегидов и кетонов*

**Альдегиды и кетоны.** Химические свойства альдегидов и кетонов. Строение карбонильной группы, ее полярность и поляризуемость. Кето-енольная таутомерия. Реакции кето-формы. Реакции нуклеофильного присоединения по С=О группе: синтез циангидринов, бисульфитных производных, ацеталей, кеталей, взаимодействие с металлоорганическими соединениями, реакции с пятихлористым фосфором, азотистыми основаниями. Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов и углеводов. Реакции енольной и енолятных групп. Галоформная реакция, нитрозирование, окисление кетонов, альдольно-кратоновая конденсация, реакции Принса, Манниха. Восстановительное аминирование кетонов. Окисление альдегидов до кислот. Окисление кетонов. Правило Попова. Окислительно-восстановительные свойства формальдегида. Реакции Канницаро.  $\alpha,\beta$ -Непредельные альдегиды и кетоны алифатического ряда.  $\pi,\pi$ -Сопряжение карбонильной и алкеновой связей. Реакции нуклеофильного присоединения. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения. Участие в реакциях диенового синтеза. Полимеризация и окисление акролеина.

### **Лекция 10 – 1 час**

*Цель: Изучение химических свойств карбоновых кислот, сложных эфиров и амидов*

**Карбоновые кислоты.** Химические свойства одноосновных насыщенных карбоновых кислот. Характеристика карбоксильной группы. Влияние природы заместителя при карбоксильной группе на константу диссоциации кислоты. Реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе: синтез сложных эфиров, амидов. Реакции по О-Н связи карбоксильной группы: взаимодействие с галогенангидридами сернистой и фосфорной кислот. Синтез галогенангидридов. Реакции по метиленовой группе: галогенирование по Фольгардту-Зелинскому. **Сложные эфиры.**

Классификация сложных эфиров. Природные жиры и масла. Номенклатура и изомерия сложных эфиров. Основные промышленные и лабораторные методы синтеза сложных эфиров. Химические свойства сложных эфиров.

**Амиды карбоновых кислот.** Номенклатура и изомерия амидов карбоновых кислот. Основные промышленные и лабораторные методы получения амидов карбоновых кислот. Химические свойства амидов карбоновых кислот. Реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе. Перегруппировки.

### **Лекция 11,12 – 2 час**

*Цель: Изучение химических свойств серу- и азотсодержащих соединений*

**Серусодержащие соединения.** Классификация серусодержащих соединений. Номенклатура сероорганических соединений. Способы получения органических соединений двухвалентной серы. Химические свойства

органических соединений двухвалентной серы. Реакции алкилирования и ацилирования. Окисление соединений с двухвалентной серой. Сульфокислоты. Химические свойства сульфокислот. Получение и свойства функциональных производных сульфокислот: хлорангидридов, амидов, сложных эфиров. Моющие и лекарственные средства на основе производных сульфокислот.

**Азотсодержащие соединения. Нитросоединения.** Номенклатура и изомерия нитропроизводных. Промышленные и лабораторные методы синтеза нитросоединений. Строение нитрогруппы (семиполярная связь, мезомерия). Свойства алифатических нитросоединений. Таутомерия, отношение к щелочам и азотистой кислоте. Конденсация с карбонильными соединениями. Ацидолиз первичных алифатических нитросоединений, превращение в нитрилы. **Амины.** Типы аминов. Изомерия и номенклатура аминов. Промышленные и лабораторные методы синтеза алифатических аминов. Основные и нуклеофильные свойства алифатических и ароматических аминов. Реакции с участием аминогруппы. Алкилирование и ацилирование аминов. Получение и распад солей и гидроокисей четвертичных аммониевых оснований (реакции Гофмана). Окисление аминов. Взаимодействие первичных, вторичных и третичных аминов с азотистой кислотой, арилсульфохлоридами. Диамины. Методы синтеза этилен- и гексаметилендиамина. Синтетические полиамидные волокна.

## **МОДУЛЬ 4. Гетерофункциональные соединения**

### **Лекция 13 – 1 час**

*Цель: Изучение химических свойств дикарбонильных соединений*



**Дикарбонильные соединения** Классификация и номенклатура дикарбонильных соединений. Химические свойства ацетоуксусного эфира. Таутомерия ацетоуксусного эфира. Синтезы с помощью натрийацетоуксусного эфира. Кетонное и кислотное расщепление алкильных и ацильных производных ацетоуксусного эфира. Химические свойства малонового эфира. Таутомерия малонового эфира. Синтезы с помощью натриймалонового эфира.

#### **Лекция 14 – 1 час**

*Цель: Изучение химических свойств оксикислот*

**Оксикислоты.** Классификация, номенклатура оксикислот. Стереохимия оксикислот. Оптические антиподы молочной кислоты. Проекционные формулы Фишера и правила пользования ими. D- и L-ряды, R- и S-номенклатура. Винные кислоты и их стереохимия. Диастереомеры, трео-, эритро- и мезоформы. Химические свойства оксикислот. Отношение  $\alpha, \beta, \gamma$  - оксикислот к действию водоотнимающих средств и окислителям.

#### **Лекция 15 – 1 час**

*Цель: Изучение химических свойств углеводов и аминокислот*

**Углеводы.** Классификация углеводов. Моносахариды. Химические свойства моносахаридов. Кольчато-цепная таутомерия. Особые свойства гликозидного гидроксила,  $\alpha$  и  $\beta$ -стереоизомеры. Дисахариды, их основные типы. Полисахариды: крахмал и клетчатка.

**Аминокислоты.** Классификация аминокислот. Химические свойства аминокислот. Амфотерность аминокислот. Химические превращения по карбоксильной и аминогруппе.

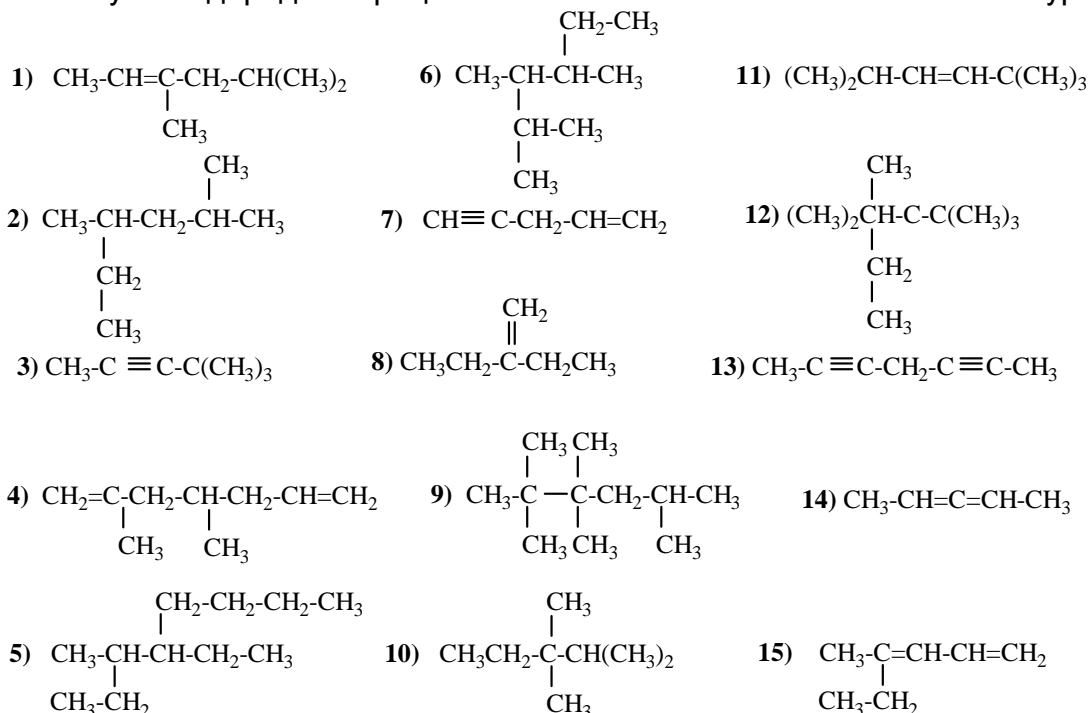
## Задания СРСП №1

для студентов по специальности 050721 – ХТОВ, 2010-2011 учебный год  
тема «Циклоалканы»

1. Напишите структурные формулы соединений: а) 1,1-диметилциклопропана; б) *цис*-1,2- диметилциклопропана; в) *транс*-1,2-диметилциклопропана; г) метилциклобутана. Отметьте структурные и геометрические изомеры. Какое соединение должно обладать оптической активностью? Приведите для него формулы энантиомеров. Укажите *мезо*-соединение.
2. Из дигалогеналканов получите: а) этилциклопропан; б) 1,2-диметилциклобутан; в) метилциклопентан. Для какого соединения можно ожидать большой выход? Почему?
3. Какие соединения образуются при реакции Дильса-Альдера из 1,3-бутадиена и следующих диенофилов: а) акрилонитрила; б) кротонового альдегида; в) ацетилендикарбоновой кислоты?
4. Сравните химические свойства пропана, циклопропана и пропилена. Отметьте сходство и различие. Охарактеризуйте отношение этих соединений к действию следующих реагентов: 1) Br<sub>2</sub>, свет; 2) Br<sub>2</sub>, (CCl<sub>4</sub>); 3) HBr; 4) KMnO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, 0°C; 5) H<sub>2</sub> (Ni); 6) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(конц.), 20°C; 7) O<sub>2</sub>, t; Где есть взаимодействие, приведите схемы реакций.
5. Из каких карбоновых кислот и какими способами можно получить: а) циклопентанон, б) циклогексанон? Предложите способы превращения этих кетонов в соответствующие углеводороды.

СРСП №1 по курсу: Органическая химия соединений алифатического ряда, 2006-2007 уч.год  
Тема «Номенклатура органических соединений»

1. Назовите углеводороды по рациональной и систематической номенклатурам:



2. Напишите структурные формулы соединений и назовите их по рациональной номенклатуре:

- 1) 1-пентин; 2) 2,5-диметил-3-гептин; 3) 2-гексин; 4) 1,5-гексадиен-3-ин;  
5) 4-метил-2-пентин;  
6) 2,4-диметил-3-этилпентан; 7) 2,3,4-триметилпентан; 8) 2,2,3,3-тетраметилгексан;  
9) 3,3-диметилгексан; 10) 2,3-диметилбутен-2.

3. Напишите структурные формулы соединений и назовите их по систематической номенклатуре:

- 1) триметилизопропилметан; 7) *трет*-бутилэтилен;  
2) метилпропил-*трет*-бутилметан; 8) тетраэтилэтилен;  
3) метилэтилизопропилметан; 9) *симм*-диизопропилэтилен;  
4) диметил-*н*-бутилметан; 10) *несимм*-пропил-*втор*-бутилэтилен;  
5) диэтилизобутилметан; 11) *несимм*-диметилэтилен;  
6) тетраметилметан; 12) триметилэтилэтилен.

4. Напишите структурные формулы соединений:

- 1) пропадиена; 2) 2-метил-1,3-бутадиена; 3) 1,2-бутадиена; 4) 2,3-диметил-1,3-бутадиена;  
5) 1,3-бутадиена; 6) 1,5-гексадиена. Каким из этих соединений отвечают тривиальные названия: дивинил, диаллил, аллен, изопрен, метилаллен, метилизопрен?

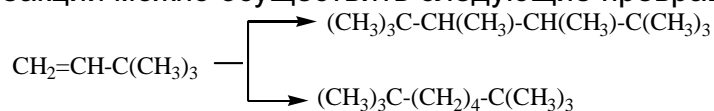
СРСП №2 по курсу: Орг. химия соединений алифатического ряда, 2006-2007 уч.год.  
Тема «Алканы»

1. Какие углеводороды образуются при действии металлического натрия на смесь изоамилбромида и этилбромида?  
2. Какие продукты преимущественно образуются при свободнорадикальном бромировании:  
а) этилбензола; б) гексена-2; в) метилизопропилкетона; г) 2,4-диметилгептана.

3. Как, используя пропионовую кислоту и необходимые неорганические реагенты получить: а) этан; б) бутан?
4. Приведите механизм реакции жидкофазного нитрования 2,5-диметилгексана. Какая реакция не позволяет развиваться цепному процессу? Как влияет реакционная способность атомов водорода в углеводороде на выход продуктов реакции нитрования? Какие соединения образуются побочно в этом процессе? Соединения назовите по систематической номенклатуре.
5. По реакции Кольбе получите *n*-гексан и 2,5-диметилгексан. Укажите другие способы получения перечисленных углеводородов. Назовите соединения по систематической номенклатуре. Дайте определение полярности и поляризуемости C-Hal (Hal = F~, Cl~, Br~, I~). Почему в качестве исходных веществ в реакции Вюрца лучше применять алкилиодиды? Используя магниорганический синтез, напишите реакцию получения изопентана. Сравните указанные методы с точки зрения практического использования.
6. Учитывая имеющиеся закономерности, определяющие взаимосвязь физических свойств алканов с их строением, расположите углеводороды в порядке уменьшения их температур кипения: а) 3,3-диметилпентан; б) *n*-гептан; в) 2-метилгептан; г) *n*-пентан; д) 2-метилгексан?
7. Из каких веществ по реакции Кольбе можно получить 1) 2,5-диметилгексан; 2) 2,7-диметилоктан; 3) 3,8-диметилдекан. Какие первичные алкилгалогениды могут образовывать только перечисленные углеводороды? Рассмотрите механизм реакции Вюрца на примере получения соединения (1).
8. На основании значений энергии образования связей C-C и C-H представьте пути распада при крекинге *n*-гексана, зная, что при этом получается смесь эквимолекулярных количеств алканов и олефинов. Какие радикалы могут образовываться при крекинге 2-метилпентана?
9. Сколько существует пентильных радикалов? Напишите их структуры, назовите их и укажите первичные, вторичные и третичные радикалы. Какие из указанных радикалов обладают наибольшей устойчивостью? Дайте объяснения.

**СРСП №3 по курсу: Органическая химия соединений алифатического ряда,  
2006-2007 уч.год.  
Тема «Алкены»**

1. Объясните механизм присоединения HBr к пропену в присутствии пероксидов. Соблюдается ли эффект Караша при взаимодействии пропена с HF и HCl в этих условиях? Будет ли происходить присоединение к пропену бромоводорода в присутствии гидрохинона? Что называют инициаторами и ингибиторами реакции? С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:



Соединения назовите по систематической номенклатуре.

2. Расположите в порядке увеличения скорости взаимодействия с HBr следующие соединения (ответ аргументируйте):  
а) этилен, пропилен, трифторметил-этилен, винилхлорид; б) 1-хлор-бутен-1, бутен-1, бутен-2, 1-хлорбутен-2.
3. Из пропилена получите 1-бромпропан, 2-бромпропан, 3-бромпропен.
4. Напишите структурную формулу этиленового углеводорода, озонид которого при расщеплении водой образует:  
а) формальдегид и метилэтилуксусный альдегид; б) ацетон и ацетальдегид.

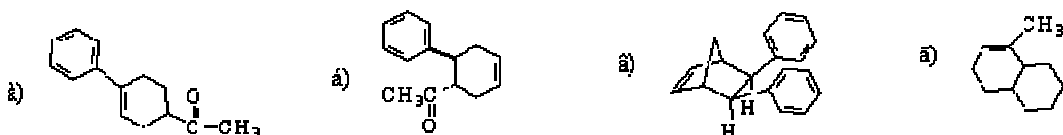
5. Получите изопропилэтилен из соответствующего спирта и напишите уравнения реакций его превращения в триметилэтилен. Из какого спирта непосредственно можно получить триметилэтилен? Для последнего углеводорода напишите следующие реакции: 1) окисление разбавленным раствором  $\text{KMnO}_4$  и хромовой смесью; 2) присоединение  $\text{HBr}$  в присутствии пероксида водорода и без него; 3) с серной кислотой и затем с водой.

6. При обработке 2,2-диметилпропанола-1  $\text{HBr}$  образуется 2-бром-2-метилбутан. Приведите механизм его образования.

7. Напишите схему превращения 3-метил-1-пентена в 3-метил-2-пентен. Рассмотрите механизм реакций. Какой исходный спирт применяют для получения 3-метил-1-пентена? Напишите уравнения реакций 3-метил-1-пентена и 2-гексена с  $\text{HCl}$  и с раствором хлора в воде.

**СРСП №4 по курсу: Органическая химия соединений алифатического ряда, 2006-2007 уч.год.  
Тема «Алкадиены»**

1. Сколько геометрических изомеров имеет а) гексадиен-2,4; б) гептадиен-2,4 ?
2. Какие исходные соединения необходимы для получения по реакции Дильса-Альдера следующих соединений:



3. Напишите схемы озонлиза для соединений: а) 1,4-пентадиена; б) 1,3-пентадиена; в) 2-метил-2,5-гептадиена.

4. Осуществите следующие переходы: а) 1-бромбутан  $\rightarrow$  1,3-бутадиен; б) 1,2-дибром-3-бутен  $\rightarrow$  1-бром-2-бутен; 1,4-бутандиол  $\rightarrow$  1,4-дихлор-2бутен.

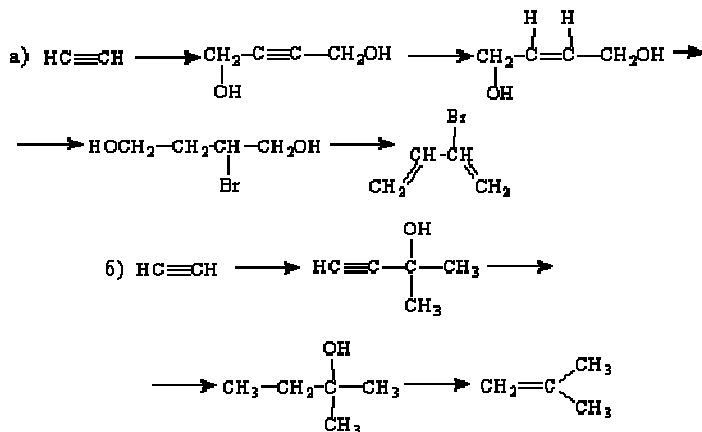
5. Напишите схемы получения хлоропрена и изопрена из ацетилена и соответствующие уравнения реакции 1,4-полимеризации. Покажите строение (цис- и транс-) полиизопрена. Для изопрена приведите следующие уравнения реакций: 1) диенового синтеза с малеиновым ангидридом; 2) гидрохлорирования и последующего озонирования. Соединения назовите по систематической номенклатуре.

6. Какой продукт преимущественно образуется при реакции гексадиена-2,4 с бромом в мольном отношении 1:1 при  $+40^\circ\text{C}$ . Почему?

**СРСП №5 по курсу: Органическая химия соединений алифатического ряда, 2006-2007 уч.год.  
Тема «Алкины»**

1. Какие продукты образуются при взаимодействии этилацетилена с 1) амидом натрия; 2) аммиачным раствором  $\text{AgOH}$ ; 3)  $\text{HBr}$ ; 4) водой в присутствии серной

- кислоты и соли ртути (II); 5) EtOH в присутствии основания; 6) диалкилбораном; 7) водородом в присутствии катализатора (Pd+Pb(CO<sub>3</sub>)); 8) аммиачным раствором хлорида меди
2. Диметилацетилен восстановили до олефина (Na/NH<sub>3</sub>), и затем продукт окислили по Вагнеру. Какой гликоль получился?
3. Осуществите превращения:



4. Объясните причину проявления кислотных свойств ацетиленом, метилацетиленом. Напишите уравнения реакций конденсации: 1) ацетилена с метилэтилкетонем; 2) метилацетилена с ацетоном; 3) винилацетилена с ацетоном; 4) этилацетилена с формальдегидом; 5) ацетилена с 1 моль формальдегида, с 2 моль формальдегида; 6) 3-метил-1-бутана с ацетоном; 7) метилацетилена с продуктом его гидратации. Приведите механизм превращений для примера (7). Соединения назовите по систематической номенклатуре.

5. Приведите уравнения реакций получения ацетиленидов меди, взаимодействия ацетилена с натрием и реактивом Иоцича. Назовите область использования последнего в препаративных синтезах и для определения строения алкинов на примере пропина. Как используют ацетилениды для синтеза гомологов ацетилена? Соединения назовите по систематической номенклатуре.

6. Напишите структурную формулу углеводорода состава C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>, который присоединяет бром, образует реактив Иоцича, карбоксилированием которого получают алкилпропиоловую кислоту; при окислении дает изовалериановую и угольную кислоты. Соединения назовите по систематической номенклатуре.

7. Напишите схему реакции Кучерова для каждого соединения: а) ацетилен, б) метилацетилен, в) диметилацетилен. Отметьте, в каких случаях, при каких условиях по реакции Кучерова образуются: альдегид, кетон, смесь кетонов.

### СРСП №6 по курсу: Органическая химия соединений алифатического ряда, 2006-2007 уч.год.

#### Тема «Галогенопроизводные углеводов»

1. Каковы общие правила замещения галогена в алкилгалогенидах? Как получают алкилфториды реакцией замещения? Объясните, почему при взаимодействии этанола с HBr получается этилбромид, а при взаимодействии с HI - этан. Предложите наиболее рациональный способ получения этилиодида. Сравните активность к замещению 1-пропанола, 1-хлорпропанола, пропилэтилового эфира в реакции нуклеофильного замещения с HI. Рассмотрите механизм реакций.

2. Какой из галогенов химически инертен к метану, в то время как другой дает с ним продукты, полностью замещенные? Какими приемами в технике регулируют

состав галогенирования, чтобы получать преимущественно моногалогенпроизводные? Приведите метод синтеза хлористого метила гидрохлорированием метанола. Сравните эти методы. Все соединения назовите по систематической номенклатуре.

3. Какие продукты получаются из третичного бутилбромида при обработке его водным раствором этилового спирта и этилатом натрия в этаноле? Дайте обоснование протекания реакций по механизмам  $S_{N1}$  и  $S_{N2}$ , E1 и E2. На примере реакций сольволиза этанолом трет-бутилбромида и 2-бром-2-метилбутана покажите, как меняется соотношение реакций  $S_{N1}$  и E1. Напишите структурные формулы изомерных олефинов, которые образуются при дегидробромировании 2-бром-2-метилбутана. Какой из олефинов преобладает в смеси?

4. Расположите алкилгалогениды в порядке изменения реакционной способности в реакциях щелочного гидролиза, протекающих по механизму  $S_{N1}$  или  $S_{N2}$ : этилбромид; 2-бромпентан; 2-бром-2-метилгексан, 1-бромпентан; 1-бром-4-метилгексан; 2-бром-2,3-диметилпентан. Укажите, как изменяется способность к замещению в ряду галогенов (F, Cl, Br, I) для перечисленных алкилгалогенидов. Полученные соединения назовите по систематической номенклатуре.

5. Напишите уравнения реакций и приведите механизм взаимодействия с HBr следующих спиртов: 1) 3-метил-3-пентанола; 2) 4-метил-1-пентанола; 3) 3-метил-2-бутанола. Укажите спирт, который взаимодействует с HBr только в присутствии кислот. Для какого из приведенных спиртов реакция дегидратации наиболее вероятна? Соединения назовите по систематической номенклатуре.

По какому механизму  $S_{N1}$  или  $S_{N2}$  будут протекать реакции замещения галогена в 1-бром-3-метилбутане, 3-бром-3-метилпентане и 2-бром-4-метилгексане? Расположите приведенные алкилгалогениды в ряд по легкости дегидробромирования (спиртовым раствором KOH). Соединения назовите по систематической номенклатуре.

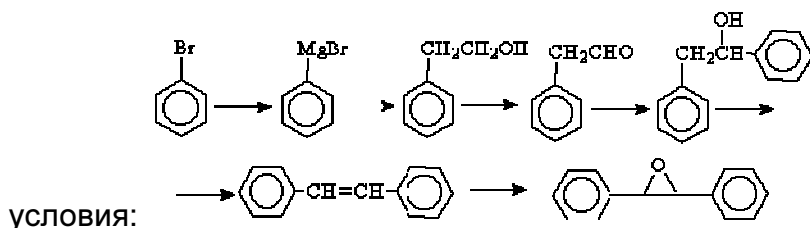
**СРСР №7 по дисциплине: Органическая химия соединений алифатического ряда,**

**2006-2007 уч.год. Тема «Спирты, простые эфиры»**

1. Предложите два различных пути синтеза 3-метил-1-бутанола, используя реактивы Гриньяра.
2. Какая из следующих реакций приведет к получению вторичного спирта (после необходимого гидролиза: а)  $LiAlH_4$  + кетон; б) 2-бутен +  $Hg(OAc)_2$ , затем  $NaBH_4$ ; в)  $CH_3CH_2MgBr$  + альдегид; г) все эти реакции. Напишите схемы реакций.
3. Какие основные продукты образуются в результате взаимодействия пропанола-1 со следующими соединениями: а) серная кислота (каталитическое количество), 140 °С; б) серная кислота (каталитическое количество), 200 °С; в) комплекс хромового ангидрида с пиридином в  $CH_2Cl_2$ ; г)  $KMnO_4$  в разб. NaOH, затем подкисление; д)  $K_2Cr_2O_7$ , нагревание; е) металлический натрий; ж) амид натрия; з) хлористый ацетил?
4. Напишите уравнения реакций и приведите механизм взаимодействия с HBr следующих спиртов: 1) 3-метил-3-пентанола; 2) 4-метил-1-пентанола; 3) 3-метил-2-бутанола. Укажите спирт, который взаимодействует с HBr только в присутствии кислот. Для какого из приведенных спиртов реакция дегидратации наиболее вероятна? Соединения назовите по систематической номенклатуре.
5. Относительные скорости взаимодействия алкоголята натрия в безводном этиловом спирте при 55 °С с бромистым метилом, этилом, пропилом, бутилом и амилом составляют 7,6:1:0,3:0,23:0,21. Как объяснить этот факт?
6. Предложите исходные вещества для синтеза по реакции Вильямсона:

а) метил-*трет*-пентилового эфира; б) *n*-бутилфенилового эфира. Какие соединения получатся при действии на последний конц. HI при нагревании?

7. Укажите необходимые для осуществления данных превращений реагенты и



**СРСП №№8-9 по дисциплине: Органическая химия соединений алифатического ряда, 2006-2007 уч.год. Тема «Альдегиды и кетоны»**

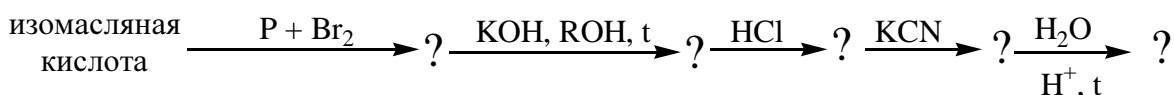
1. Формалин, нашедший широкое применение в медицине как консервант, представляет собой 40%-ный раствор формальдегида в воде. Объясните, почему при хранении раствор приобретает кислую реакцию.
2. Расположите в порядке увеличения скорости реакции с гидразином следующие соединения: метилэтилкетон, формальдегид, пропионовый альдегид, трифторуксусный альдегид. Чем объясняется такое изменение скорости? Напишите формулы и назовите образующиеся в каждом случае соединения.
3. Какие продукты образуются при реакции пентанона-3 со следующими соединениями: а) водная серная кислота; б)  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; в) 2,4-динитрофенилгидразин,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; г) 1.*n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ , 2.  $\text{H}_2\text{O}$ ; д) анилин, нагревание; е)  $\text{NaCN}$ , водная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; ж)  $\text{CH}_3\text{MgI}$ , диэтиловый эфир. Назовите все полученные соединения.
4. Изобразите механизм образования ацетала в кислой среде на примере ацетальдегида и этиленгликоля.
5. Изобразите структуры двух енольных форм бутанона.
6. Из фенилуксусного и пропионового альдегидов получите 2-фенилпентен-2-аль. Подействуйте на него: а)  $\text{LiAlH}_4$ ; б)  $\text{H}_2/\text{Pd}/\text{BaSO}_4$  (хинолин); в) *n*- $\text{BuLi}$ ; г) (*n*- $\text{Bu}$ ) $_2\text{CuLi}$ .
7. Напишите структуры всех возможных альдолей, образующихся в реакции пропаналя и 2-метилпропаналя (в смеси) с основанием.
8. Соединение состава  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  образует оксим при действии гидроксилamina, дает положительную иодоформную реакцию и обесцвечивает водный раствор перманганата калия, а одним из продуктов его озонлиза является формальдегид. Получите это соединение из пропилена и других необходимых реагентов. Приведите схемы всех упоминавшихся реакций.



**СРСР №10 по дисциплине: Органическая химия соединений алифатического ряда,**

**2006-2007 уч.год. Тема «Карбоновые кислоты и их производные»**

1. Как из этилена и неорганических реагентов можно получить кислоты: а) уксусную, б) пропионовую, в) масляную, г) янтарную?
2. Получите пропионовую кислоту из следующих соединений: а) пропанола-1; б) пропена; в) бромистого этила; г) 3-пентанола; д) малонового эфира.
3. Какая кислота в каждой паре более сильная и почему: а) муравьиная и уксусная; б) уксусная и триметилуксусная; в)  $\alpha$ -хлоруксусная и  $\beta$ -хлоруксусная; г) муравьиная и щавелевая?
4. Что образуется при действии на хлорангидрид пропионовой кислоты: а) воды; б) этанола; в) ацетата натрия; г) аммиака; д) гидразина; е) гидросиламина? Назовите соединения.
5. Какие соединения образуются при взаимодействии ацетонитрила с реагентами: а)  $\text{H}_3\text{O}^+$ ; б)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ , затем  $\text{H}_2\text{O}$ ; в)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Na}$ ; г)  $\text{LiAlH}_4$ ?
6. Что образуется в результате последовательных превращений:



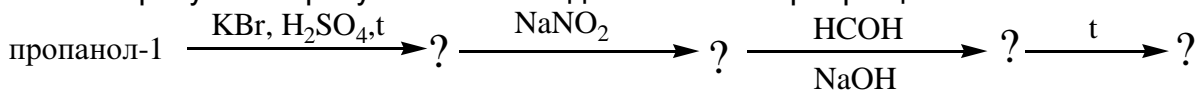
Назовите все соединения.

**СРСР №11-12 по дисциплине: Органическая химия соединений алифатического ряда,**

**2006-2007 уч.год. Темы «Серосодержащие соединения», «Азотсодержащие соединения»**

1. Напишите схемы получения *n*-бутилбромида, исходя из следующих соединений: а) *n*-бутилбромида; б) бутанола-1; в) 1-нитробутана; г) 1-бутена; д) амида масляной кислоты.
2. Расположите соединения в каждой группе в порядке возрастания основности: а) анилин, *N*-метиланилин, *N,N*-диметиланилин; б) метиламин, триметиламин; диметиламин; в) этанол, этиламин, аммиак, диметиламин? Ответ аргументируйте.
3. Назовите соединения, которые являются главными продуктами следующих реакций:
  - 1)  $(\text{CH}_3)_2\text{S} + \text{CH}_3\text{I} \xrightarrow{\text{t}} ?$
  - 2)  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COOH}} ?$
  - 3)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CNa} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow{\text{t}} ?$
  - 4)  $\text{CH}_3\text{Br} + \text{Na}_2\text{S} \xrightarrow{\text{t}} ?$
4. Приведите схемы реакций *n*-пропилсульфокислоты со следующими реагентами: а)  $\text{NaHCO}_3(\text{H}_2\text{O})$ ; б)  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ; в)  $\text{PCl}_5$ ; г)  $\text{CH}_3\text{OH}$ , *t*; д)  $\text{NH}_3(\text{H}_2\text{O})$ ; е)  $\text{CaCO}_3$ .

5. Что образуется в результате последовательных превращений:



Назовите все соединения.

**СРСП №13 по дисциплине: Органическая химия соединений алифатического ряда,  
2006-2007 уч.год. Тема «Гетерофункциональные производные»**

1. Объясните, почему хлоруксусная и оксиуксусная кислоты имеют четкие температуры плавления ( $61^{\circ}\text{C}$  и  $80^{\circ}\text{C}$  соответственно), а аминоксусная кислота плавиться выше  $250^{\circ}\text{C}$  с разложением.
2. Получите: а) из ацетоуксусного эфира бензилацетон; б) из малонового эфира метилпропилуксусную кислоту.
3. Как будет реагировать молочная кислота со следующими реагентами в указанных условиях: а)  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $\text{H}^+$ , t); б)  $\text{HBr}$ (конц.), t; в)  $\text{PCl}_5$  (эфир, t); г)  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , t; д)  $\text{HI}$ (конц.), t; е)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (вода)? Назовите продукты реакций.
4. Какие соединения образует  $\alpha$ -аминопропионовая кислота при действии следующих реагентов: а)  $\text{NaOH}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ); б)  $\text{HCl}$ ; в)  $\text{PCl}_5$  (эфир, t); г)  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , t; д)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  (спирт, t); е)  $\text{NaNO}_2$  ( $\text{HCl}$ ,  $0^{\circ}\text{C}$ )? Напишите схемы реакций.
5. Приведите химические реакции, которые доказывают наличие в молекуле глюкозы: а) нормальной цепи углеродных атомов; б) альдегидной группы; в) пяти гидроксильных групп; г) гликозидного (полуацетального) гидроксила.

## **СВЕДЕНИЯ ПО МЕТОДИЧЕСКОЙ ОБЕСПЕЧЕННОСТИ ДИСЦИПЛИНЫ**

### **Основная:**

1. Травень В.Ф. Органическая химия. М.: "Академкнига", 1,2 том, 2004.
2. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М.: Мир, ВШ, 1974.
3. Шабаров Ю.С. Органическая химия. М.: Химия, 2000.
4. Нейланд О.Я. Органическая химия. М.: Химия, 1990.
5. Реутов О.А. Органическая химия. М., 2005.
6. Гитис С.С. и др. Практикум по органической химии. Органический синтез, М., 1991

### **Дополнительная:**

6. Соколов Р.С. Химическая технология. М.: "Владос", 2 том, 2003.
7. Альбицкая В.М., Бальян Х.В. и др. Лабораторные работы по органической химии./ под ред. Гинзбурга М.: ВШ, 1982.
8. Агрономов А.Е., Шабаров Ю.С. Лабораторные работы в органическом практикуме. -М.: Химия, 1974.
9. Тюкавкина Н.А. Руководство к лабораторным занятиям по органической химии. – М.: Дрофа, 2002.
10. Березин Б.Д. Курс современной органической химии. М.: Высшая школа, 2003.

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЬ-ФАРАБИ  
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра химии и химической технологии органических веществ, природных соединений и полимеров

**МЕТОДИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО  
К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ**

по дисциплине Органическая химия соединений алифатического ряда  
специальность Химическая технология органических веществ  
форма обучения дневное отделение

Алматы, 2013

## **ВВЕДЕНИЕ**

Современные технологии производства важнейших органических веществ и материалов требуют глубоких знаний химических процессов, протекающих на всех этапах производства. Для обеспечения успешного протекания производственных процессов будущему химику-технологу необходимы глубокие знания в области синтетической органической химии.

Поэтому целью лабораторного практикума по органической химии для специальности «Химическая технология органических веществ» является формирование у студентов научного подхода к планированию и организации химического эксперимента, к прогнозированию оптимальных условий его проведения.

В процессе выполнения лабораторных работ студент должен научиться осуществлять несложные синтезы, выделять из реакционной массы образующиеся продукты, очищать их и устанавливать основные физико-химические константы, пользоваться справочной химической литературой, правильно вести лабораторный журнал, должен знать методы качественного и количественного анализа основных классов органических соединений, усвоить правила безопасной работы в химической лаборатории, ознакомиться с лабораторной посудой и оборудованием.

Студент должен понимать и оценивать требования к условиям проведения реакций, протекающих по различным механизмам, уметь объяснить выбор того или иного растворителя, катализатора, температурного режима, контролировать ход химической реакции, знать достоинства и недостатки избранного метода и возможность применения других методов получения и очистки синтезируемых соединений, отчетливо представлять себе физические и химические свойства исходных и конечных продуктов.

Лабораторные занятия должны приучить студента правильно обращаться с химической посудой и оборудованием, собирать лабораторные установки, выполнять различные операции (кристаллизацию, перегонку, сушку, хроматографирование и т. д.).

## **ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ**

**К выполнению лабораторных работ по органической химии допускаются лица, прошедшие инструктаж по технике безопасности, сдавшие в оформленном виде лабораторную работу № 1 и расписавшиеся в нормативном документе отдела ТБ и ОТ.**

К выполнению последующих лабораторных работ допускаются студенты, сдавшие предыдущую работу по установленной форме отчета и сдавшие теоретическую часть выполняемой работы.

### **Форма отчета по лабораторной работе**

Студент должен научиться ясно и точно описывать проведенные им синтезы. Для этого по каждой работе составляется отчет, который заносится в рабочий журнал. Примерная форма отчета приведена ниже.

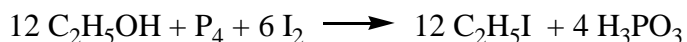
Для обеспечения безопасных условий труда в лаборатории в первую очередь необходимо, чтобы внимание студентов было полностью сосредоточено на выполняемой ими работе. Поэтому, перед тем как приступить к выполнению

лабораторной работы, студенту следует внимательно изучить пропись синтеза и обратить особое внимание на вопросы техники безопасности.

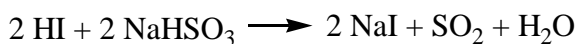
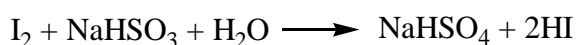
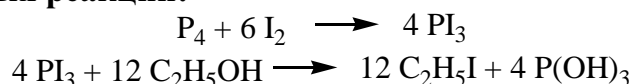
### Лабораторная работа №

Название Синтез йодистого этила

Уравнение основной реакции (с подобранными коэффициентами):



Уравнения побочных реакций:



Литературный источник: Альбицкая В.М., Гинзбург О.Ф. и др. Лабораторные работы по органической химии – М.:Высшая школа, 1967 – С.69

#### Пропись синтеза

В круглодонную колбу с красным фосфором приливают спирт и постепенно при частом встряхивании прибавляют в течение 10 мин тонко измельченный йод. Колбу время от времени охлаждают, погружая в холодную воду. Соединив колбу с обратным

водяным холодильником, реакционную смесь оставляют стоять 2 ч при частом встряхивании, после чего 2 ч нагревают на водяной бане. Далее заменяют обратный холодильник на прямой и отгоняют йодистый этил на кипящей водяной бане. Если последние порции отгоняются трудно, то водяную баню удаляют, вытирают насухо колбу и нагревают ее короткое время на асбестовой сетке.

Полученный погон, окрашенный йодом в темно-коричневый цвет, промывают несколько раз водой в делительной воронке для удаления спирта, а затем водой с добавкой нескольких капель раствора бисульфита натрия для удаления йода и, наконец, водой с добавкой нескольких капель раствора едкого натра (для нейтрализации следов HI). Полученное бесцветное масло сушат небольшим количеством прокаленного хлористого кальция и перегоняют, нагревая колбу на кипящей водяной бане.

Температура кипения чистого йодистого этила 72°. Выход — 25 г.

**Таблица 1 - Физико-химические характеристики реагентов и продуктов реакции (литературные данные)**

Название вещества	$M_r$	т. кип., °C	т. пл., °C	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$ , г/см <sup>3</sup>
Этанол	46,07	78,39	-114,15	1,3611	0,7893
Йод	153,81	185,5	113,6	-	4,94

Фосфор красный	30,98	-	593 <sup>4,36</sup>	-	2÷2,4
Йодистый этил	155,96	-108,5	72,2	1,5133	1.933

**Таблица 2 - Расчет количеств исходных веществ**

Название вещества	Количество по методике			Предложено взять преподавателем		
	г	мл	моль	г	мл	моль
Этанол	19,7	25	0,43	7,9	10	0,17
Йод	25,0	-	0,16	10,0	-	0,065
Фосфор красный	2,5	-	0,08	1,0	-	0,032
Бисульфит натрия (1 М раствор)	50	50	-	-	20	-
Хлористый кальций	5	-	-	2	-	-
Вода	100	100	-	40	40	-

### **Список химической посуды и оборудования**

Круглодонная колба на 50 мл  
 Обратный холодильник  
 Прямой холодильник  
 Аллонж  
 Плоскодонные колбы на 100-250 мл  
 Насадка для перегонки  
 Термометр, шкала деления 0-100<sup>0</sup>С  
 Мерные цилиндры на 25 мл  
 Делительная воронка  
 Химическая воронка  
 Перегонная колба  
 Электрическая плитка, мощностью 0,8 кВт  
 Фарфоровая чашка  
 Фильтры  
 Водяная баня  
 Колотый лед или снег  
 Рефрактометр  
 Весы

### **Подробное описание проделанной экспериментальной работы**

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, поместил 1,0 г красного фосфора и 10 мл этилового спирта. К содержимому колбы добавил небольшое количество, измельченного в ступке, йода. Наблюдалось разогревание колбы. Поэтому колбу охлаждал в бане со льдом и водой (снегом). После прекращения разогревания добавил снова небольшое количество йода и охлаждал колбу в бане. В течение 15 минут добавил всего 10 г йода. Содержимое колбы имело темно-коричневый цвет.

Колбу нагревал при частом встряхивании в течение 2 часов на водяной бане. Затем собрал установку для перегонки и провожу отгонку из колбы, в которой проводил синтез. В приемнике собрал светло-коричневый отгон. Масса остатка в колбе, в которой проводили синтез, равна 2,3 г.

Светло-коричневый отгон перелил в делительную воронку и прилил к нему 50 мл 1 М раствора бисульфита натрия. После встряхивания нижний слой обесцветился. После расслоения слои разделил. Нижний слой промыл дважды водой (по 50 мл) и слил в плоскодонную колбу. Туда добавил 5 г хлористого кальция.

После сушки в течение часа фильтрую сырой продукт в перегонную колбу. Масса хлористого кальция - 5,1 г.

Провел перегонку сырого продукта. Отгонка началась при  $t=65^{\circ}\text{C}$ . Собрал 1,5 г предгона. Когда температура поднялась до  $69-70^{\circ}\text{C}$  колбу с предгоном заменил на чистую и собрал 8,5 г иодистого этила.  $n_D^{20} = 1,5128$ . Остаток в перегонной колбе - 2 г.

**Таблица 3 – Материальный баланс**

Название вещества	Взято		Название вещества	Получено	
	г	моль		г	моль
Этанол	7,9	0,17	Йодистый этил	8,5	0,054
Йод	10,0	0,065	Остаток в колбе синтеза	2,3	
Фосфор красный	1,0	0,032	Бисульфит натрия (1 М раствор)	57	
Бисульфит натрия (1 М раствор)	50		Хлористый кальций	5,1	
Хлористый кальций	5,0		Вода	103	
Вода	100		Предгон	1,5	
			Остаток в перегонной колбе	2	
<b>ИТОГО</b>	<b>182,9 (100 %)</b>		<b>ИТОГО</b>	<b>178,4 (97,5 %)</b>	

Выход иодистого этила по этанолу – 31,8%

Выход иодистого этила по йоду - 83,1%

Выход иодистого этила по методике – 85 %

**Объяснение в случае низкого выхода продукта реакции (меньше 50% от теоретически возможного).**

Продукт сдан (дата)

Лаборант \_\_\_\_\_ (роспись)

Работа принята преподавателем (дата) \_\_\_\_\_ (роспись)

В рабочем журнале указывают номер и название лабораторной работы, уравнения основной и побочных реакций, пропись синтеза заданного вещества и литературный источник, откуда взята пропись (руководство или журнал, том, страница, год и место издания). Далее приводятся физико-химические



характеристики реагентов и продуктов реакции, расчет реагентов и список необходимой химической посуды и оборудования.

После проверки расчетов преподавателем или лаборантом студент приступает к эксперименту.

Описание лабораторной работы ведется в процессе ее выполнения. При этом описывается лишь то, что было сделано в действительности. В описании должно быть отражено, происходило ли в ходе реакции появление или исчезновение окраски или осадка, выделение газа, самопроизвольное повышение температуры и т.д., как контролировалось течение реакции, как определялся ее конец. Если очистка вещества проводилась перегонкой, то в отчете указывают, какое количество вещества было взято для перегонки, число и массу выделенных фракций, температуру их кипения. При описании кристаллизации указывают количество взятого препарата и растворителя, температуру плавления до и после кристаллизации, количество препарата, полученного после кристаллизации. В описании работы должны быть также указаны количества реагентов, вспомогательных веществ, отходов, остатков и предгонов.

Затем составляется материальный баланс. В таблицу вносят количество реагентов, вспомогательных веществ и конечных продуктов (в граммах и молях). Подсчитывается суммарное количество взятых и полученных веществ.

Расхождение между количеством взятых и полученных веществ не должно быть больше 10%. Этот показатель является *критерием аккуратности проведенной экспериментальной работы*. Если расхождение будет больше 10%, то необходимо снижать оценку работы.

*Критерием эффективности проведенной работы* является выход продукта по методике. Если выход продукта по методике меньше 50%, то работа считается неудовлетворительной.

В отчете также приводятся выходы продукта по исходным реагентам и объяснение в случае низкого теоретического выхода продукта. Низкие теоретические выходы свидетельствуют о неэффективности самой методики синтеза.

Выполнив лабораторную работу, студент обязан сдать преподавателю отчет по работе, а лаборанту - синтезированное вещество.

Прием работы преподавателем включает в себя: проверку формы отчета, анализ таблицы материального баланса, определение аккуратности и эффективности проведенной работы, беседу со студентом, выполнившим работу. По результатам собеседования преподаватель принимает решение о приеме работы.

Преподаватель обязан расписаться о приеме лабораторной работы, указав дату сдачи, и дать разрешение на выполнение следующей работы. Приступать к следующей лабораторной работе без разрешения преподавателя запрещается.

### **Оценка лабораторной работы**

На определение конечной оценки выполненной лабораторной работы влияют эффективность (Э), аккуратность (А) выполненной работы, доля участия студента в выполнении работы (У), результаты собеседования по работе и сроки сдачи работы. Основными определяющими факторами являются эффективность, аккуратность выполненной работы и доля участия студента в выполнении работы.

Итоговая оценка лабораторной работы определяется следующим уравнением:

$$O = 0,00000125 \cdot \text{Э} \cdot A \cdot Y \cdot M$$

где: O – итоговая оценка лабораторной работы, в %.

Э – эффективность выполненной работы;

A – аккуратность выполненной работы;

Y – процент (доля) участия студента в выполнении лабораторной работы.

M – максимальная оценка работы

Эффективность и аккуратность выполненной работы определяются из отчета.

Доля участия студента в выполнении работы, определяемая как отношение фактического времени, затраченного студентом при выполнении работы, к общему времени, необходимого на выполнении работы, можно определить по рабочему журналу. Этот фактор необходимо учитывать в случае, когда одну работу выполняют два или три студента.

При выполнении работы двумя или тремя студентами всегда есть вероятность, что один работает, а другие – нет, хотя и присутствуют в лаборатории. В этом случае, у того, кто работает – большая доля участия, а у тех, кто не работает – доля участия меньше.

На итоговую оценку влияют сроки сдачи работы. Обычно, для выполнения работы выделяется определенное рабочей программой, достаточное время. Если сдача работы происходит позже указанного времени, то вводится поправочный коэффициент (0,9) за каждую просроченную неделю. Наконец, результаты собеседования по работе также влияют на конечный результат. Так как отрицательный результат переносит передачу работы на следующую неделю, что грозит штрафными санкциями.

Приведенная система оценки лабораторной работы направлена на сосредоточение студента на эффективное и аккуратное выполнение работы, что отвечает задачам лабораторного практикума.

Пример по выше приведенному отчету. Если студент выполнил работу в указанное время и доля его участия в работе - 80%, а максимальная оценка работы 1 %, то итоговая оценка по работе будет равна:

$$O = 0,00000125 \cdot 85 \cdot 97,5 \cdot 80 \cdot 1 = 0,829\%$$

### **Пользование литературой**

Весьма важной и существенной частью подготовки студента к выполнению лабораторной работы является предварительная работа с литературными источниками, где описаны синтезы заданного вещества, и справочной литературой, где описаны физико-химические константы реагентов и конечных продуктов.

Несмотря на достаточное количество практических руководств и практикумов по органической химии в библиотеке, вполне вероятна ситуация, когда необходимый литературный источник отсутствует. Что делать? Где найти другие литературные источники?

На это случай, рекомендуется пользоваться указателем препаративных синтезов (И.М.Лернер, А.А.Гонор, Н.М.Славачевская, А.И.Берлин Указатель

препаративных синтезов – Л.:Химия, 1982 – 278 с.), где поиск литературных источников осуществляется по брутто-формуле.

Для того, чтобы найти пропись синтеза, необходимо написать брутто-формулу вещества. Затем, в указателе найти название заданного вещества, отвечающего брутто-формуле, и литературные источники.

Пример. Необходимо найти синтез йодистого метила. Его брутто-формула –  $C_2H_5I$ . На стр.12 Указателя препаративных синтезов напротив брутто-формулы находим название (Йодистый этил) и сиглы – ссылки на источники (Б3,308; Г1,138; Г3,52; Г4,148; К2,66; Л2,70; Л5,50; Н2,191; П8,15; П11,431; П12,53; П16,81; Х3,122; Ю1,П,230).

По этим сиглам на стр. 273-277 Указателя препаративных синтезов находим название литературных источников.

Б3,180 – Беркенгейм А.М. Химия и технология синтетических лекарственных веществ -

М.:ОНТИ, 1935 – С.180.

Г1,138 - Гаттерман Л., Вилланд Г. Практические работы по органической химии. Изд.5-

М.-Л.: Госхимиздат, 1948 – С.138.

Г3,52 - Голодников Г.В., Низовкина Т.В., Рыскальчук Т.В. Практикум по органичес-

кому синтезу. – Л.: ЛГУ, 1967. – С.52.

Г4,148 - Голодников Г.В. Практические работы по органическому синтезу. – Л.:ЛГУ,

1966. – С.148.

К2,66 - Кацнельсон М.М. Приготовление синтетических химико-фармацевтических

препаратов. – Л.:Госхимтехиздат, 1933. – С.66.

Л2,70 - Лабораторные работы по органической химии. Изд.3-е. – М.:Высшая школа,

1974. – С.70.

Л5,50 - Либ Г., Шенигер В. Синтезы органических препаратов из малых количеств

веществ. – М.:Госхимиздат, 1957. – С.50.

Н2,191 - Некрасов В.В. Химия отравляющих веществ. – М.:Научтехиздат, 1930. – С.191

П8,15 - Полумикрометоды в органической химии. Сборник работ по органическим

полумикросинтезам. – Киев: Киевский государственный университет, 1950. – С.15.

П11,431 – Препаративная органическая химия. Изд.2-е. – М.:Госхимиздат, 1964. – С.431.

П12,53 - Прянишников Н.Д. Практикум по органической химии. Изд.4-е. – М.:Госхим-

издат, 1956. – С.53.

П16,81 - Практикум по органическому синтезу. – М.:Просвещение, 1974. – С.81.

Х3,122 - Храпкина М.Н. Практикум по органической химии. Изд.4-е. – Л.:Химия,1977.

С.122

Ю1,П,230 – Юрьев Ю.К. Практические работы по органической химии. Выпуск III. Изд.

2-е. – М.:МГУ, 1964. – С.230.

Таким образом, используя Указатель препаративных синтезов, для йодистого метила было найдено 14 литературных источников, один из которых обязательно будет в библиотеке.

Поиск литературных источников очень важен не только для нахождения прописи синтеза. Он очень важен для сравнения способов получения вещества по разным методикам и оценки их эффективности. Для проведения лабораторной работы необходимо выбрать ту методику, в которой выход продукта наибольший и используемое оборудование, соответствует возможностям лаборатории.

Что касается справочной литературы, то рекомендуется использовать:

- Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Изд.2-е. – Л.:Химия,1978. – 392 с.
- Справочник химика. Том 2. Основные свойства неорганических и органических веществ. – М.-Л.:Химия, 1964. – 1167 с.
- Свойства органических веществ. Справочник. Под ред. Потехина А.А. – Л.: Химия, 1984. – 519 с.

В этих справочниках можно найти физико-химические константы всех, используемых в лаборатории, веществ.

В тех случаях, когда невозможно найти литературные источники по Указателю препаративных органических синтезов, необходимо вести поиск по Реферативному Журналу «Химия» (РЖХим), Реферативному журналу «Chemical Abstracts» и другим информационным изданиям.

Поиск по Реферативному Журналу «Химия» (РЖХим) можно вести, используя как Формульный, так и Предметный указатели. Поиск синтеза по Формульному указателю аналогичен поиску по Указателю препаративных органических синтезов. Сначала пишут брутто-формулу, затем по ней находят название заданного вещества и ссылки на рефераты статей, где приведены методики синтеза. Поиск методики по Предметному указателю ведется по названию вещества.

Что касается работы с «Chemical Abstracts» и другими информационными изданиями, то полную информацию можно найти в книге Потапова В.М., Кочеткова Э.К. Химическая информация. Что, где и как искать химику в литературе. – М.:Химия,1979. – 303с.

## **1 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1 «ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА» - максимальная оценка - 0,5 %**

### **1.1 Техника безопасности в химической лаборатории**

Приступая к работе по органическому синтезу, в первую очередь необходимо твердо усвоить общие правила работы в лаборатории органического синтеза, правила техники безопасности, знать меры предупреждения и предотвращения несчастных случаев, помнить, что беспорядочность, поспешность, неряшливость могут привести к порче работы и даже к несчастным случаям.

К работе в химической лаборатории могут быть допущены только лица, прошедшие полный инструктаж, сдавшие экзамен по ТБ и ОТ и обученные безопасным методам работы. Инструктируемый должен изучить свойства

важнейших химических веществ, с которыми он будет работать; обращение с лабораторной посудой и основными приборами; возможные вредности; средства профилактики отравлений и первой помощи; противопожарный инвентарь и правила пользования им.

Ответственным за соблюдение правил техники безопасности и пожарной безопасности в лаборатории являются преподаватель и лаборант, ведущие лабораторные занятия. По всем работам, проводимым в лаборатории, должны быть разработаны подробные инструкции по технике безопасности, которые должны находиться на рабочих местах лаборатории.

В каждой лаборатории должна быть вывешена надпись с фамилией сотрудника, ответственного за соблюдение правил техники безопасности и пожарной безопасности.

Методические основы стандартизации в области безопасности труда изложены в следующих Государственных стандартах:

ГОСТ 12.0.001—82. Основные положения;

ГОСТ 12.0.002—80. Термины и определения;

ГОСТ 12.0.003—74. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация;

ГОСТ 12.0.004—79. Организация обучения работающих безопасности труда. Общие положения.

Основные положения, о которых студент должен помнить всегда при выполнении практикума по органической химии, приведены ниже.

1. Все работы в лаборатории должны проводиться в хлопчатобумажных халатах, застегивающихся спереди.
2. Для защиты глаз от химических ожогов и механических повреждений следует пользоваться очками типа ОЗО (открытые защитные очки) или защитной маской из органического стекла С-40.
3. Для защиты органов дыхания, глаз и кожи лица от воздействия содержащихся в воздухе вредных веществ использовать промышленные фильтрующие противогазы. При этом каждый студент должен знать размер пригодного для него шлема-маски противогаза.
4. От действия агрессивных веществ необходимо защищать руки резиновыми анатомическими или кислотощелочестойкими перчатками.
5. При работе в лаборатории органической химии всегда нужно помнить, что органические соединения в той или иной мере ядовиты и взрывоопасны. Поэтому необходимо соблюдать чистоту, аккуратность, быть внимательным, не допускать соприкосновения веществ с кожей, не трогать руками лицо и глаза, не принимать пищи во время работы.
6. Категорически запрещается оставлять действующие приборы без наблюдения и одному работать в лаборатории.
7. На всех банках, склянках и на любой другой посуде, в которой хранятся реактивы, должно быть указано их название. Пользоваться реактивами неизвестного происхождения категорически запрещается.
8. Нельзя производить какие бы то ни было опыты в загрязненной посуде. Посуду следует мыть сейчас же после окончания опыта.
9. Нельзя наклоняться над сосудом, в котором что-либо кипит или в который наливается какая-нибудь жидкость (особенно едкая). При нагревании жидкости в пробирке отверстие ее не должно быть направлено ни на кого из работающих в

лаборатории.

10. Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус. Нюхать вещества можно только, если есть полная уверенность, что они не ядовиты. При этом, не делая глубокого вдоха, не наклоняясь над сосудом, следует направлять к себе пары или газы движением руки.

11. При работе со стеклом и химической посудой необходимо соблюдать правила предосторожности во избежание ранения осколками стекла. Тонкостенную химическую посуду нагревают не на открытом огне, а на асбестовой сетке; причем необходимо следить, чтобы ни с одной стороны сосуда пламя горелки не выбивалось из-под сетки, так как в результате неравномерного нагревания сосуд может лопнуть. Большие химические стаканы с жидкостями следует поднимать только двумя руками, поддерживая стакан одной рукой за дно.

12. Острые края стеклянных трубок должны быть оплавлены на газовом пламени. При разламывании надрезанных стеклянных трубок их нужно растягивать, а не сгибать, защитив руки полотенцем. Вставляя стеклянную трубку в резиновую пробку, нужно обернуть трубку полотенцем, держать как можно ближе к вставляемому концу и не проталкивать ее, а ввинчивать, смочив водой, вазелином или глицерином. Конец трубки необходимо предварительно оплавить.

13. Перед тем как начать загрузку реагентов, нужно тщательно осмотреть прибор и убедиться в том, что он правильно собран, а при наличии мешалки проверить ее работу. Внутреннее пространство любого прибора, не предназначенного для работы под давлением или под вакуумом, во избежание взрыва всегда должно иметь сообщение с атмосферой.

14. Работу с запаянными трубками, автоклавами и баллонами со сжатыми и сжиженными газами можно производить только после изучения специальных инструкций по технике безопасности.

15. При работе с газовыми горелками необходимо следить за тем, чтобы:

- а) газовые горелки стояли на керамической или асбестовой подставке;
- б) поблизости не было легковоспламеняющихся веществ;
- в) пламя не отрывалось от горелки и не проскакивало внутрь нее. В последнем случае горелку нужно погасить, дать остыть и лишь затем зажечь. Нельзя держать без надобности на столах зажженные горелки.

16. Отсасывать воздух из вакуум-эксикатора можно только с помощью водоструйного насоса. При этом вакуум-эксикатор нужно обернуть полотенцем или накрыть матерчатым колпаком. Колбу для фильтрования под вакуумом (колбу Бунзена) объемом более 1 л также необходимо обворачивать полотенцем.

17. Перед тем как приступить к вакуум-перегонке, нужно изучить специальную инструкцию по технике безопасности.

18. Во время работы дверцы вытяжного шкафа нельзя открывать больше чем на  $V_3$  рабочего сечения шкафа. Категорически запрещается производить работу в вытяжном шкафу с полностью поднятыми дверцами, просовывать голову внутрь вытяжного шкафа. При

вспышках в вытяжном шкафу немедленно выключить вентиляцию и закрыть дроссель-клапан, так как в противном случае пожар может распространиться по вентиляционному каналу.

19. Переливать кислоты или растворы щелочей, проводить щелочное плавление или реакции, сопровождающиеся бурным вскипанием, можно только в вытяжном шкафу, закрыв дверцу шкафа так, чтобы лицо было защищено от возможных брызг. При этом нужно находиться в защитных очках или надеть защитный щиток С-40.

20. Большие бутылки с концентрированными кислотами, щелочами I и аммиаком следует держать в корзинах или в деревянной обрешетке. При переносе или переливании этих веществ из больших бутылей в меньшие сосуды через сифон и воронку необходимо пользоваться защитными очками, резиновыми перчатками, фартуком и резиновыми сапогами.

21. Если нужно смешать две жидкости, то жидкость с большей плотностью приливают при перемешивании к жидкости с меньшей плотностью.

При разбавлении концентрированной серной кислоты, при смешивании концентрированной серной и азотной кислот и вообще, если смешивание веществ сопровождается выделением теплоты, можно пользоваться только тонкостенной химической посудой из стекла или фарфоровой посудой.

22. Не нейтрализованные едкие отработанные жидкости категорически запрещается выливать в раковину. Их надо предварительно нейтрализовать или сливать в специальные бутылки.

23. С хлором, бромом, диоксидом серы, оксидами азота, сероводородом, фосгеном и всеми другими веществами, пары которых ядовиты или дурно пахнут, необходимо работать в вытяжном шкафу, проверив предварительно, хорошо ли он действует. При этом дверцы шкафа должны быть закрыты так, чтобы внизу оставалась небольшая щель. В этом случае воздух из помещения удаляется с большей скоростью и вредные пары из шкафа не попадают в помещение.

В каждой лаборатории должно быть несколько противогазов на случай аварии, сопровождающейся выделением ядовитых газов.

24. При работе с бромом следует помнить, что это очень ядовитое вещество, сильно действующее на слизистые оболочки и вызывающее трудно заживающие ожоги. Все работы с бромом проводят в вытяжном шкафу, предварительно проверив действие вентиляции. При переливании брома необходимо надевать резиновые перчатки, а также беречь глаза от паров брома. Из препаратурской бром получают только в толстостенной посуде со стеклянной пробкой. Переливание брома в капельную воронку производят под тягой, пользуясь при этом стеклянной воронкой, причем необходимо предварительно проверить действие крана капельной воронки и смазать его.

25. Все работы с легко воспламеняющимися жидкостями должны проводиться только в вытяжном шкафу. При этом по соседству не должно быть открытого огня и включенных плиток. Нагревать такие жидкости можно лишь на банях, заполненных соответствующим теплоносителем.

26. Эфир нагревать можно только горячей водой, которую нагревают на другом рабочем месте. Пары эфира тяжелее воздуха и стелются по столу, что может привести к пожару и взрыву при наличии открытого огня. При перегонке эфира над металлическим натрием нельзя нагревать перегонную колбу с эфиром на водяной бане; перегонку следует вести на песчаной бане, нагретой не выше 50—60 °С. При перегонке старых запасов эфира, во избежание взрыва, из них предварительно надо удалить пероксидные соединения, например, взбалтыванием

с раствором железного купороса. Нельзя отгонять эфир из перегонной колбы досуха и собирать большие количества отогнанного эфира в один приемник (не более 300—400 мл).

27. Хранить эфир (особенно абсолютный) можно только в толстостенных бутылках, лучше из темного стекла, закрытых корковой пробкой с хлоркальциевой трубкой.

28. Категорически запрещается выливать в канализацию отходы различных горючих органических растворителей, в том числе и смешивающихся с водой. Их нужно сливать в специальные бутылки.

29. При работах с металлическим натрием необходимо следить, чтобы на столе не оказалось даже самых незначительных количеств воды, чтобы вблизи не было брызгающих шлангов от холодильников, открытых водопроводных кранов. Резать натрий можно только на сухой белой бумаге, надев очки и не прикасаясь к натрию незащищенными руками. По окончании работы необходимо тщательно собрать все остатки непрореагировавшего натрия в банку с керосином и сдать препаратору. Перед мытьем посуды, в которой производилась работа с натрием, тщательно проверяет, не осталось ли в ней хоть самое незначительное количество металлического натрия. Мелкие остатки непрореагировавшего натрия в реакционных сосудах уничтожают, растворяя их в спирте этиловом, вторичном бутиловом.

30. Во всех лабораториях должны быть противопожарные асбестовые одеяла, ящики с песком, совок, углекислотные огнетушители емкостью 2,5 и 8 л (ОУ-2, ОУ-5, ОУ-8).

В случае возникновения пожара надо прежде всего погасить горелки, выключить газ и плитки, унести находящиеся поблизости горючие вещества, а затем тушить пламя углекислотным огнетушителем, песком или используя противопожарное асбестовое одеяло. Песок применяют при загорании небольших количеств веществ. Углекислотные огнетушители служат для тех же целей, но при больших очагах пожара, а также для тушения электропроводки и электроустановок.

Воду нельзя применять для тушения горящих жидкостей, не смешивающихся с водой. Будучи легче воды, они образуют на ее поверхности тонкую пленку, что приводит к распространению и усилению пожара. Водой нельзя тушить электропроводку и электроустановки, находящиеся под напряжением.

Если загорелась одежда, то на пострадавшего следует набросить противопожарное асбестовое одеяло. Пострадавший должен броситься на пол, и, перекатываясь по полу, гасить горящую одежду. Пострадавшему нельзя давать бежать.

Нарушение правил техники безопасности приводит к несчастным случаям. При термических ожогах I степени (краснота, незначительная припухлость) обожженное место следует протереть спиртом. При ожогах II и III степени наложить стерильную повязку или закрыть обожженные участки чистой тканью. Обожженную конечность следует освободить от тесной одежды, так как после ожога может развиваться отек. При значительных по площади ожогах пострадавшего следует уложить.

При попадании щелочи или кислоты на кожу обожженное место нужно промывать струей воды в течение 20—30 мин, а в случае сильных поражений промывание следует вести до 1,5—2 ч (вода не должна быть холодной). После



тщательного промывания обожженных мест водой с пострадавшим поступают так же, как и в случае термических ожогов.

При попадании щелочи или кислоты в глаз нужно промывать его длительное время большим количеством воды, направляя нерезкую струю прямо в глаз. Вода должна иметь комнатную температуру.

При ожогах фенолом и бромом пораженное место следует обрабатывать длительное время спиртом. При порезах и ссадинах край раны смазать иодом и наложить стерильную повязку.

Во всех случаях после оказания первой помощи пострадавший должен быть направлен в медпункт.

## **2 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2 «Абсолютирование растворителей. Перегонка абсолютированных растворителей и определение их физических констант» - максимальная оценка – 1,5 %**

*Цель работы: Получение сухих, абсолютных растворителей. Перегонка растворителей и определение их физических констант.*

В процессе выполнения данной работы студент должен освоить один из методов очистки органических веществ – метод абсолютирования. Знакомится с методом идентификации веществ по температуре их кипения и показателю преломления.

### **2.1 Абсолютирование растворителей**

Как известно, органические растворители широко применяются в лабораторной практике для проведения синтезов и очистки веществ. Как правило, продажный растворитель представляет собой смесь веществ, в которой основной компонент составляет 90-99%. Примеси в растворителе существенно влияют на выход продуктов реакций и на выход очищенного продукта. Поэтому особое внимание синтетики уделяют степени чистоты растворителей.

Существуют различные методы очистки растворителей, но основным является перегонка. Русским ученым Д.Н. Коноваловым были установлены законы, характеризующие соотношения между составами равновесных жидкостей и пара. Согласно первому закону Д.Н. Коновалова, повышение относительного содержания данного компонента в жидкой фазе всегда вызывает увеличение относительного содержания его в парах. При этом в двухкомпонентной системе пар (по сравнению с находящейся с ним в равновесии жидкостью) относительно богаче тем из компонентов, прибавление которого к системе повышает общее давление пара, т.е. понижает температуру кипения смеси при данном давлении. Из этого закона следует, что при перегонке смеси двух веществ, имеющих разные температуры кипения, в первую очередь будет отгоняться более летучий компонент (имеющий низкую температуру кипения), а менее летучий будет оставаться в перегонной колбе. Проведя многократную перегонку можно полностью разделить смесь на два компонента. Собственно так и проводят очистку растворителей от примесей.

Тем не менее, существуют смеси веществ, при перегонке которых состав пара не отличается от состава жидкости. То есть летучесть веществ одинакова. Такие

смеси называют нераздельнокипящими или азеотропными. В этом случае перегонка протекает без разделения веществ и не пригодна для очистки.

В Справочнике химика (т.3) можно найти достаточно примеров азеотропных смесей. Но особое место занимают азеотропы, в которых одним из компонентов является вода. Вода образует азеотропные смеси с этанолом, изопропанолом, бутанолом, бензолом, толуолом, ксилолом, диэтиловым эфиром, хлороформом и многими другими органическими веществами. Большинство из них являются органическими растворителями.

Поэтому, под термином «получение абсолютированных растворителей» чаще всего подразумевается получение растворителей, не содержащих воду.

Способы удаления воды из органических веществ разнообразны. Обычно обезвоживание добиваются добавлением третьего компонента, к которому вода имеет большее химическое сродство. Так, в лабораторной практике сушка растворителей осуществляется с помощью безводных хлорида кальция, сульфатов натрия магния, поташа. С этими веществами вода образует устойчивые кристаллогидраты и выходит из равновесия с органическим растворителем. Обезвоживание можно провести и химическим путем. Так для получения абсолютного, сухого толуола добавляют, нарезанный полосками, металлический натрий, который химически связывает воду. Аналогично, для разрушения азеотропа воды и спирта добавляют оксиды кальция или бария. В последнем случае оксид бария полностью связывает воду и абсолютный спирт образует с оксидом бария комплекс, имеющий желтую окраску. По появлению этой окраски и судят об окончании абсолютирования спирта.

Химическое обезвоживание является не единственным методом. Удаление воды из двойного азеотропа можно осуществить получением тройного азеотропа, в котором содержание воды больше, чем содержание воды в двойном азеотропе. Так, обезвоживание этилового спирта (азеотроп спирт-вода) осуществляется добавлением к нему бензола. При этом образуется тройной азеотроп (бензол-вода-спирт), более обогащенный водой и имеющий меньшую температуру кипения, чем двойной азеотроп (спирт-вода). При обычной перегонке сначала собирают тройной азеотроп, а затем абсолютный спирт.

## 2.2 Простая перегонка

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

Метод перегонки применяется для удаления растворителей, или разделения нескольких продуктов реакции, имеющих различные температуры кипения, для очистки веществ от примесей.

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

При простой перегонке пары кипящей жидкости непосредственно из перегонной колбы поступают в холодильник, где превращаются в конденсат. Таким образом, разделение смеси жидкостей в основном может проходить лишь на стадии испарения.

Простая перегонка применяется в том случае, когда температуры кипения веществ, входящих в состав перегоняемой жидкости, значительно отличаются друг от друга. Удовлетворительное разделение возможно при условии, что разница в температурах кипения перегоняемых жидкостей составляет не менее  $30^{\circ}$ . Простая

перегонка удобна для очистки веществ от нелетучих или трудно летучих примесей. Установка для простой перегонки при атмосферном давлении изображена на рисунке 1.

В этой установке используется колба с отводной трубкой колба Вюрца. При сборке следует обратить внимание на то, чтобы ртутный шарик термометра находился примерно на 0,5 см ниже отверстия трубки и чтобы он хорошо омывался парами перегоняемой жидкости.

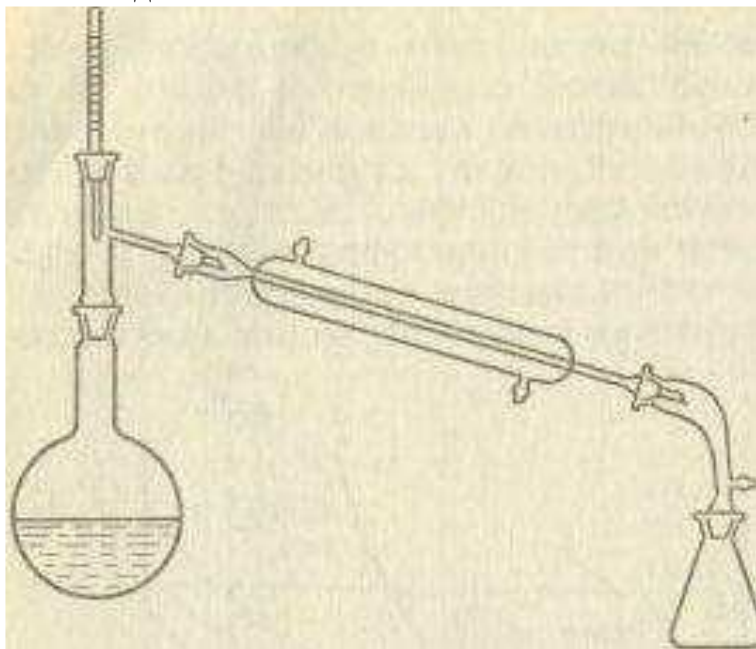


Рисунок 1 – Установка для простой перегонки при атмосферном давлении

Холодильник, из которого конденсат не попадает обратно в перегонную колбу, а направляется в приемник, называется прямым или нисходящим холодильником. Если температура перегоняемой жидкости ниже 120-130<sup>0</sup>С, в качестве прямого холодильника используется холодильник с водяной рубашкой – холодильник Либиха. Следует строго следить за тем, чтобы во время перегонки вода непрерывно поступала в холодильник, т.к. в обратном случае может возникнуть пожар, или взрыв. Если температура перегоняемой жидкости выше 120-130<sup>0</sup>С, то внутренняя трубка холодильника вследствие большой разности температур на ее внутренней и внешней поверхности может треснуть. Поэтому, при перегонке жидкостей, температура кипения которых выше 120-130<sup>0</sup>С, применяется воздушный холодильник, т.е. в холодильник вода не поступает, идет охлаждение окружающим воздухом.

В качестве приемника могут служить различные плоскодонные колбы, в том числе и конические (колбы Эрленмейера).

### 2.3 Определение физических констант растворителей

Для каждого органического вещества характерны определенные физические свойства. Эти свойства, являющиеся константами вещества, служат критериями чистоты вещества. Вещество можно считать чистым, если его константы не меняются при повторных очистках. Физическими константами растворителей являются температура кипения, показатель преломления и плотность.

Температура кипения является важнейшей константой жидкого вещества. Для определения температуры кипения жидкость перегоняют в соответствующем приборе для перегонки. Чем вещество чище, тем уже интервал температур начала и конца перегонки. Индивидуальное вещество выкипает в узком температурном интервале, соответствующем 0,5 — 1 °С. Температура кипения является функцией давления, т. е. отклонение от нормального давления влияет на величину температуры кипения, поэтому необходимо учитывать давление.

При перегонке высококипящих веществ иногда требуется вводить поправку к найденной величине температуры кипения. Если при перегонке не весь ртутный столбик термометра находится в парах жидкости, а выступает наружу и постоянно охлаждается внешним воздухом, то это приводит к заниженным результатам. Ошибка может исчисляться в 6—10 °С при 250 °С. Ошибка может быть исправлена «поправкой на выступающий столбик ртути». Поправка к найденной опытным путем температуре кипения вычисляется по формуле:

$$\Delta t = kn(t_1 - t_2)$$

где  $k$  — коэффициент линейного расширения ртути в стекле (0,000158 от 0 до 150 °С);

$n$  — длина выступающего столбика ртути, не нагреваемого парами жидкости;

$t_1$  — температура, показываемая термометром;

$t_2$  — средняя температура выступающего столбика.

Температура  $t_2$  определяется вспомогательным термометром, шарик которого плотно прилегает к основному термометру посередине выступающего столбика.

При работе с небольшими количествами перегонку вещества проводят в трубке Эмиха (рис. 2), а затем температуру кипения определяют по Сиволобову (рис.3).



Рисунок 2 – Трубки Эмиха



Рисунок 3 – Определение температуры кипения вещества по Сиволобову

В широкий капилляр (запаянный с одного конца) диаметром 3-4 мм и длиной 4-5 см помещают 2-3 капли перегнанной жидкости. Затем вставляют тонкий капилляр, запаянный с верхнего конца, длиной 7-10 см и диаметром 0,2-0,5 мм (рис. 3). Широкий капилляр прикрепляют к термометру резиновым колечком или проволокой подобно тому, как это делают при определении температуры плавления. Термометр с капиллярами помещают в прибор для определения

температуры плавления. Затем прибор медленно нагревают. При этом наблюдается выделение пузырьков воздуха из внутреннего капилляра. Быстрое непрерывное выделение пузырьков указывает, что жидкость закипела. Тогда нагревание прекращают и фиксируют момент, когда при охлаждении жидкости внезапно прекратится выделение пузырьков. Эта температура и является температурой кипения жидкости. Очень важно при проведении определения температуры кипения нагревание вести очень медленно, постепенно, не перегревая жидкость. В интервале, близком к температуре кипения (за 10—15 °С), нагревание следует проводить особенно медленно.

Плотность относится к характерным константам чистого вещества. Величина ее зависит от температуры. Обычно определяют относительную плотность чаще всего по воде, плотность которой при 4 °С почти равна единице (0,99997 г/см<sup>3</sup>).

Определение плотности вещества проводят в пикнометре емкостью 1-2 мл. Пикнометр предварительно моют ацетоном, спиртом, эфиром, после чего его просушивают в сушильном шкафу или продувают воздух с помощью резиновой груши и трубки с капилляром, который вводят внутрь пикнометра. Сухой пикнометр взвешивают на аналитических весах при комнатной температуре. Затем определяют «водное число пикнометра», которое является постоянным для каждого пикнометра и соответствует массе воды в объеме пикнометра при 20°С, приведенной к массе воды при 4 °С (рис. 4).

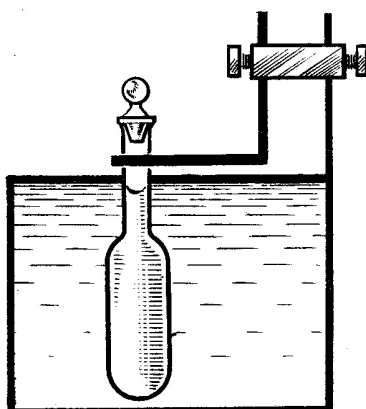


Рисунок 4 – Определение плотности жидкости

Предварительно дистиллированную воду кипятят в небольшом стаканчике в течение 10—15 мин для удаления растворенного в ней воздуха. Затем заполняют ею пикнометр выше метки на шейке пикнометра с помощью резиновой груши, снабженной трубкой с капилляром. Наполненный пикнометр закрепляют в держателе, и помещают в термостатированный сосуд с водой на 10 мин при 20°С так, чтобы уровень жидкости в шейке пикнометра был ниже уровня воды в сосуде. Затем, не вынимая пикнометра из стакана, доводят уровень воды в шейке пикнометра до метки, отбирая лишнюю воду с помощью капилляра или свернутой в жгут фильтровальной бумаги. Затем пробку и шейку пикнометра тщательно вытирают фильтровальной бумагой как внутри, так и снаружи. Пикнометр вынимают из стакана, закрыв пробкой, тщательно вытирают снаружи и оставляют комнатной температуре на 15-20 мин, а затем взвешивают на аналитических весах. Полученную массу воды в объеме пикнометра при 20 °С приводят к массе воды при 4 °С. Находят массу воды в объеме пикнометра (x) при 4 °С. 0,99823 — плотность воды при 20 °С:

$$\frac{\text{Масса воды в объеме пикнометра при } 20\text{ }^{\circ}\text{C} \quad 0,99823}{\text{Масса воды в объеме пикнометра при } 4\text{ }^{\circ}\text{C} \quad (x) \quad 1} = \frac{\quad}{\quad}$$

Полученная величина  $x$  является «водным числом», или «водной константой» ( $V$ ) пикнометра. Эта константа и масса пикнометра могут быть определены заранее и приложены к данной пикнометру.

Для определения плотности исследуемой жидкости взвешивают сухой, чистый пикнометр и сверяют массу его с массой, определенной при вычислении «водной константы». Затем пикнометр наполняют исследуемой жидкостью и производят такие же измерения, как описано выше для воды. Отношение массы вещества в объеме данного пикнометра к величине водной константы соответствует плотности данного вещества:

$$\rho_4^{20} = \frac{m - m_n}{V}$$

где:  $V$  - водное число пикнометра;  $m$  - масса пикнометра с веществом;  $m_n$  - масса пустого пикнометра.

В лабораторной практике плотность веществ часто измеряют с помощью набора ареометров, отградуированных при определенной температуре и на определенную величину плотности.

Показатель лучепреломления относится к важнейшим физическим константам вещества и используется для идентификации жидких веществ и проверки их чистоты. Значение показателя преломления зависит от температуры, причем с ростом температуры величина его падает. С изменением концентрации раствора величина его также меняется. Чаще всего показатель преломления дается для спектральной линии желтого натриевого пламени ( $D$ ). При обозначении величины показателя преломления указывают индексами температуру и длину волны, например  $n_D^{20}$ .

Показатель преломления определяют с помощью рефрактометра. Во время измерения следует поддерживать постоянную температуру. Для жидких органических веществ показатель преломления колеблется от 1,3 до 1,8. Обычно на лабораторном рефрактометре показатель преломления определяют до четвертого знака после запятой.

## 2.4 Абсолютирование этанола

Этиловый спирт обладает высокой растворяющей способностью, смешивается с водой, эфиром, хлороформом, бензолом в любых отношениях. Синтетический этиловый спирт загрязнен уксусным альдегидом, ацетоном. Спирт, полученный брожением, содержит высшие спирты (сивушные масла). В качестве денатурирующих веществ употребляют пиридин, метиловый спирт, бензин. Технический абсолютный спирт, получаемый перегонкой 95%-ного спирта с бензолом, может содержать небольшие количества бензола и воды.

Обычный спирт - ректификат - это азеотропная смесь с водой, содержащая 4,4% воды. Температура кипения этой смеси - 78,18 °С.

Существует несколько способов обезвоживания - абсолютирования спирта.

*Азеотропная перегонка с бензолом.*

Абсолютный 99,5%-ный спирт получают при азеотропной перегонке ректификата с бензолом. Сначала перегоняется при 64,9 °С тройная азеотропная смесь: 74,1% бензола, 18,5% спирта и 7,4% воды. Затем отгоняется азеотропная смесь бензола и спирта при 68,2 °С. И наконец, при 78,3 °С перегоняется безводный (99,5%-ный) этиловый спирт.

*Обезвоживание с помощью прокаленного оксида кальция.*

В колбе с обратным холодильником, защищенным хлоркальциевой трубкой, кипятят 1 л 95,6%-ного спирта (ректификата) с 250 г прокаленного оксида кальция в течение 6 ч. Затем спирт отгоняют из колбы с дефлегматором и нисходящим холодильником в приемник, защищенный от влаги воздуха хлоркальциевой трубкой. Первую порцию спирта (15—20 мл) отбрасывают. Получается 99,5%-ный спирт. Обезвоженный спирт очень гигроскопичен.

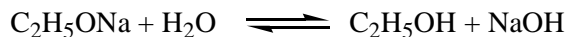
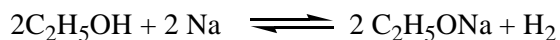
*Обезвоживание с помощью магния.*

Дальнейшее обезвоживание абсолютного спирта с помощью магния приводит к получению 99,95%-ного спирта.

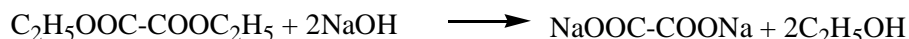
В колбу, снабженную обратным холодильником, защищенным хлоркальциевой трубкой, помещают 5 г стружек магния, 0,5 г иода, 75 мл 99,5%-ного спирта. Смесь нагревают до начала бурной реакции. После окончания этой реакции смесь вновь нагревают. Если выделяется водород, то смесь нагревают до полного растворения магния, прибавляют еще 900 мл 99,5%-ного спирта. Смесь кипятят 30 мин. Затем спирт отгоняют на водяной бане в приемник, защищенный хлоркальциевой трубкой от доступа влаги воздуха. Первые 25 мл дистиллята отбрасывают. При этом получают 99,95%-ный спирт. Такой спирт очень гигроскопичен.

*Обезвоживание с помощью натрия и диэтилфталата (или диэтилоксалата).*

Абсолютный спирт высокого качества получается при обезвоживании натрием в присутствии легкоомыляющихся сложных эфиров (диэтилфталата, диэтилоксалата):



Гидроксид натрия реагирует с легкоомыляющимся сложным эфиром (диэтилфталатом или диэтилоксалатом). Тогда за счет удаления гидроксида натрия происходит сдвиг равновесия.



В колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 1 л 99,5%-ного этанола и 7 г натрия. После растворения всего натрия прибавляют 30 г диэтилфталата и кипятят 1 ч с обратным холодильником. Затем спирт отгоняют на водяной бане в защищенный от влаги воздуха приемник. Первые порции спирта (20—25 мл) отбрасывают. Содержание воды в таком спирте

от 0,01—0,05%. Температура кипения спирта 78,3 °С. Вместо диэтилфталата можно использовать этилформиат (40 г) или диэтилоксалат (25 г).

Этиловый спирт огнеопасен и образует с воздухом взрывоопасные смеси (2,6—18,9% спирта по объему).

## 2.5 Абсолютирование бензола

Бензол, поступающий в продажу, содержит до 0,15% тиофена. Бензол с водой образует азеотропную смесь, содержащую 91,17% бензола и кипящую при 69,25 °С. С водой и этиловым спиртом образует тройную азеотропную смесь.

Бензол обезвоживают азеотропной перегонкой. При перегонке влажного бензола сначала отгоняется азеотропная смесь с водой (69,25 °С). При перегонке отбрасывают первые 10% дистиллята. После этого в приемник начинает поступать прозрачный бензол, который можно считать безводным. Лучше обезвоживать бензол кипячением его с металлическим натрием с последующей отгонкой бензола над натрием.

Для очистки бензола от тиофена технический бензол встряхивают 1 ч на механической качалке с несколькими порциями концентрированной серной кислоты (10% по объему). Обработку серной кислотой проводят до тех пор, пока кислотный слой не будет оставаться бесцветным. Затем бензол промывают водой, 10%-ным раствором гидроксида натрия, водой, сушат хлоридом кальция и перегоняют над натрием.

Бензол — сильный яд. Вдыхание паров бензола вызывает сильное отравление, ведущее иногда даже к смерти. При попадании на кожу бензол легко всасывается в организм. Бензол огнеопасен, и пары его дают взрывоопасные смеси с воздухом (0,8—8,6% бензола по объему).

## 2.6 Абсолютирование ацетона

Ацетон смешивается с водой, эфиром, спиртом в любых отношениях. Технический ацетон содержит примесь воды, метилового спирта, уксусной кислоты. Очистку от метилового спирта можно производить при нагревании ацетона в колбе с обратным холодильником с небольшим количеством порошкообразного перманганата калия (4—5 г на 1 л ацетона), который вводят маленькими порциями до появления устойчивой фиолетовой окраски. Затем добавляют безводный поташ. Смесь фильтруют и фильтрат перегоняют.

Можно высушить ацетон, выдержав его в течение 1 — 2 ч над оксидом фосфора (V). При этом периодически добавляют новую порцию оксида фосфора (V), затем перегоняют ацетон над свежей порцией осушителя.

Иногда для осушения ацетона применяют безводный хлорид кальция (120 г хлорида кальция на 1 л ацетона). Смесь кипятят, дважды заменяя осушитель через каждый 5 ч. Затем ацетон перегоняют над хлоридом кальция в приемник. Ацетон очень гигроскопичен.

Ацетон можно сушить также безводным поташом при нагревании с обратным холодильником в течение нескольких часов. Затем жидкость сливают и перегоняют над свежей порцией поташа.

Ацетон огнеопасен и образует с воздухом взрывоопасные смеси (1,6—15,3% ацетона по объему).



## 2.7 Абсолютирование диоксана

Диоксан является отличным растворителем для многих органических веществ. Неограниченно растворяется в воде и многих органических растворителях.

Технический продукт содержит примеси уксусной кислоты, воды, ацетальдегида, этиленацетала уксусного альдегида (ацеталь этиленгликоля) и пероксиды, если растворитель долго хранится. Поэтому сначала делают пробу на пероксиды.

Способ очистки диоксана выбирают в зависимости от степени его загрязнения. Для определения степени загрязнения небольшую пробу диоксана нагревают с натрием. Если натрий реагирует с диоксаном в незначительной степени, не образуя коричневого осадка, то диоксан достаточно перегонять всего лишь 1—2 раза над металлическим натрием. Если же при реакции с натрием образуется коричневый осадок, то проводят тщательную очистку диоксана. Пероксиды и уксусную кислоту удаляют при кипячении технического диоксана с порошкообразным гидроксидом калия 6 ч в колбе с обратным холодильником (65—70 г КОН на 1 л диоксана). Далее диоксан очищают от ацетала и уксусного альдегида. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и газоподводящей трубкой, доходящей до дна колбы, помещают 1 л диоксана, 14 мл концентрированной соляной кислоты в 100 мл воды.

Смесь кипятят 12 ч, пропуская при этом через нее слабый ток азота для удаления уксусного альдегида. Затем охлаждают и постепенно при перемешивании прибавляют небольшими порциями твердый гидроксид калия до прекращения растворения его. Верхний слой диоксана отделяют в делительной воронке, оставляют на сутки над твердым гидроксидом калия. Затем диоксан переливают в колбу, снабженную обратным холодильником, и кипятят над 5 г металлического натрия в течение 6—12 ч, пока прекратится реакция и поверхность натрия будет оставаться блестящей. Если во время кипячения весь натрий прореагировал, то добавляют новую порцию. Диоксан перегоняют над натрием из колбы, снабженной дефлегматором с термометром и нисходящим холодильником, в приемник, защищенный хлоркальциевой трубкой. При охлаждении холодильника холодной водой (ниже 10 °С) следует следить за тем, чтобы во время перегонки диоксан не закристаллизовался в трубке холодильника. Для предотвращения образования пероксидов диоксан следует хранить в темной склянке над гидроксидом калия.

Диоксан огнеопасен. С воздухом образует взрывоопасные смеси (1,97-25% диоксана по объему). Относится к вредным для здоровья веществам. При хранении образует пероксиды.

## 2.8 Абсолютирование хлороформа

Хлороформ образует тройную азеотропную смесь с водой (3,5%) и этиловым спиртом (4%), кипящую при 55,5 °С. Технический хлороформ содержит 1% этилового спирта, добавляемого в качестве стабилизатора для связывания фосгена. Фосген образуется при фотохимическом разложении хлороформа. Примесь спирта удаляют многократным встряхиванием на механической качалке с водой. Затем встряхивают с несколькими порциями концентрированной серной кислоты (5% по

объему), заменяя кислоту свежей, пока она не перестанет окрашиваться. Хлороформ многократно промывают водой при встряхивании в делительной воронке, сушат безводным поташом и перегоняют над небольшим количеством оксида фосфора (V). На свету хлороформ под действием кислорода воздуха разлагается с образованием фосгена и хлороводорода. Поэтому хлороформ следует хранить в темной склянке.

Хлороформ не образует взрывоопасных смесей с воздухом. Нельзя хлороформ сушить и перегонять над натрием, так как происходит взрыв.

Пары хлороформа действуют наркотически.

## **2.9 Абсолютирование четыреххлористого углерода**

Четыреххлористый углерод образует азеотропную смесь с водой, содержащую 4,5% воды и кипящую при 66 °С. Тройная азеотропная смесь с водой (4,3%) и этиловым спиртом (9,7%) кипит при 61,8 °С.

Технический четыреххлористый углерод может содержать до 4% сероуглерода. Для очистки четыреххлористого углерода 1 л его перемешивают в колбе с холодильником при нагревании в течение 30 мин при 50-60 °С с раствором 60 г гидроксида калия в 60 мл воды и 100 мл спирта. Обработку повторяют несколько раз, после чего органический слой промывают водой, небольшим количеством концентрированной серной кислоты до тех пор, пока кислота не перестанет окрашиваться. Затем опять промывают водой, высушивают хлоридом кальция и перегоняют. Для окончательной сушки четыреххлористый углерод кипятят несколько часов над оксидом фосфора (V) и перегоняют.

В большинстве случаев для обезвоживания четыреххлористый углерод достаточно просто перегнать, так как он дает азеотропную смесь с водой, кипящую при 66 °С. Вода удаляется с первыми порциями дистиллята, которые отбрасывают. Четыреххлористый углерод считается безводным после того, как начнет перегоняться прозрачная жидкость.

Четыреххлористый углерод нельзя сушить и перегонять над натрием, так как происходит взрыв.

Четыреххлористый углерод ядовит. Вызывает раздражение слизистых оболочек, головокружение, судороги, потерю сознания.

## **2.10 Абсолютирование пиридина**

Пиридин смешивается с водой, спиртом, эфиром во всех отношениях. Образует азеотропную смесь с водой, кипящую при 94° С и содержащую 57% пиридина.

Безводный пиридин получают при кипячении его над кусочками гидроксида калия в колбе с обратным холодильником, конец которого закрыт хлоркальциевой трубкой. Затем пиридин перегоняют с дефлегматором или с колонкой над гидроксидом калия, собирая фракцию 114-116 °С в приемник, защищенный хлоркальциевой трубкой от попадания влаги воздуха. Чистый, сухой пиридин из технического получают кипячением его с твердым гидроксидом калия, фракционируют, а затем обрабатывают кислым водноспиртовым раствором хлорида цинка (II). В смесь, приготовленную из раствора 424 г хлорида цинка (II), 365 мл воды, 173 мл концентрированной серной кислоты, 345 мл 95,6%-ного

этилового спирта, прибавляют при перемешивании 500 мл свежее-перегнанного пиридина. Выпавший осадок  $ZnCl_2 \cdot 2C_5H_5N$  отфильтровывают и дважды перекристаллизовывают из абсолютного этилового спирта. Свободный пиридин выделяют разложением соли раствором гидроксида натрия (на 100 г продукта присоединения — 26,7 г гидроксида натрия в 40 мл воды). Выделившийся пиридин отделяют фильтрованием, высушивают кипячением с твердым гидроксидом калия или оксидом бария. Затем пиридин фракционируют, защитив приемник от попадания влаги воздуха. Пиридин ядовит. Вдыхание его паров приводит к тошноте, желудочным коликам, расстройству нервной системы. Образует взрывчатую смесь с воздухом (1,8—12,5% пиридина по объему).

### **3 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3. Перекристаллизация органических веществ.**

#### **Возгонка – максимальная оценка 0,5 %**

В процессе выполнения данной работы студент знакомится с перекристаллизацией и возгонкой - методами разделения смеси твердых веществ, основанные на разной растворимости компонентов смеси и сублимации.

#### **3.1 Кристаллизация веществ**

Кристаллизацию широко используют для разделения твердых веществ и очистки их от примесей. Метод основан на резком различии в растворимости веществ в данном растворителе в зависимости от температуры, а также на отличии в растворимости основного вещества и примесей при одинаковой температуре. Тогда при охлаждении раствора одно или другое (или другие) остается в растворе. Удобнее подбирать такой растворитель, чтобы в осадок выпадало основное вещество, а примеси оставались в растворе. Растворитель должен быть химически индифферентным к очищаемому веществу. Полярные соединения лучше растворяются в полярных растворителях (вода, спирты, кетоны, кислоты, сложные эфиры) и значительно хуже в неполярных (бензол, четыреххлористый углерод).

При необходимости перекристаллизации вещества следует подобрать соответствующий растворитель, проводя опыт в пробирках с малым количеством пробы. При промывании и высушивании осадка растворитель должен легко удаляться с вещества. Температура кипения растворителя должна быть ниже температуры плавления вещества не менее чем на 10—15 °С. Иначе вещество может выпадать в виде масла. Тогда кристаллизацию его можно вызвать трением стеклянной палочкой масла о стенки сосуда при сильном охлаждении смеси или при растворении капли масла в легколетучем растворителе на часовом стекле при охлаждении. Однако вещество, полученное при кристаллизации масла, оказывается в значительной степени загрязненным за счет адсорбции примесей.

Если очищаемое вещество хорошо растворяется при нагревании в одном растворителе, но не кристаллизуется из него при охлаждении, а в другом растворяется очень плохо, то следует пробовать кристаллизовать вещество из смеси этих растворителей. Для этого вещество растворяют в небольшом количестве первого растворителя при нагревании. Затем к горячему раствору прибавляют второй до тех пор, пока не появится помутнение. Эту смесь нагревают до исчезновения помутнения и сильно охлаждают. Выделяется чистое вещество,

которое отфильтровывают. Часто используют в качестве растворителей следующие смеси взаиморастворимых веществ: этиловый спирт и вода, этиловый спирт и бензол, бензол и петролейный эфир, ледяная уксусная кислота и вода, этиловый спирт и эфир, ацетон и вода, ацетон и петролейный эфир, эфир и петролейный эфир и др.

Многие органические вещества образуют пересыщенные растворы. Поэтому для начала кристаллизации вносят в раствор для затравки кристаллик заведомо чистого того же вещества и для ускорения кристаллизации трут стеклянной палочкой внутри жидкости о стенку сосуда.

Однако даже после перекристаллизации иногда получают окрашенные вещества за счёт адсорбции окрашенных примесей. Эти примеси могут быть извлечены из раствора различными адсорбентами. Так, раствор вещества в полярных растворителях можно очистить при кипячении с активированным углем, добавленным к раствору в измельченном виде в количестве 3—5% от массы вещества. Смесь с адсорбентом кипятят обычно 10—60 мин до обесцвечивания и фильтруют в горячем состоянии. Если раствор не обесцветился, то обработку углем повторяют еще раз.

Порошок активированного угля можно добавлять лишь к холодному раствору, иначе происходит бурное вскипание жидкости, что может привести к выбросу ее и загоранию.

Растворы веществ в неполярных растворителях (бензол, диоксан, четыреххлористый углерод, хлороформ) можно очистить от окрашенных примесей фильтрованием через слой безводного оксида алюминия, помещенного в воронку Бюхнера. После окончания фильтрования для уменьшения потерь вещества адсорбент необходимо промыть небольшим количеством нагретого чистого растворителя. При подборе растворителя для перекристаллизации следует учитывать не только растворяющую способность, но и токсичность и огнеопасность

### **3.2 Требования к растворителю**

1. вещество должно хорошо растворяться в нем при нагревании, плохо при охлаждении;
2. растворитель не должен взаимодействовать с веществом;
3. растворимость кристаллизуемого вещества должна резко отличаться от растворимости загрязняющих примесей;
4. растворитель должен легко удаляться с поверхности кристаллов.

Выбирая растворитель, можно руководствоваться правилом «подобное растворяется в подобном». Для хорошо изученных веществ растворитель и его количество можно подбирать по данным растворимости, которые имеются в справочниках.

### **3.3 Техника выполнения работы**

При выборе растворителя для неизвестного вещества всегда следует сначала испытать его растворимость в воде. Для этого небольшое количество вещества поместить в пробирку, добавить 1 мл воды (растворителя) и наблюдать растворение при комнатной температуре. Если вещество на холоду не

растворилось, то пробирку с веществом нагреть на плитке до кипения.

Если растворитель подходит для кристаллизации, то при охлаждении пробирки под краном должны выпасть кристаллы.

При наличии в веществе окрашенных примесей следует добавить активированный уголь. Нужно иметь в виду, что добавление угля вызывает резкое вскипание, поэтому его нельзя добавлять к перегретой жидкости: лучше – несколько охладить раствор и добавить уголь (уголь берут около 2№ от веса кристаллизуемого вещества).

После выбора растворителя для кристаллизации вещество взвешивают и помещают в коническую колбу, добавляя небольшими порциями при нагревании заранее нагретую воду (растворитель). Если при этом вещество не растворилось, то нужно добавить еще немного воды и снова довести до кипения и т.д.

Когда вещество полностью растворится, горячий насыщенный раствор быстро фильтруют, следя за тем, чтобы во время фильтрования не выпали кристаллы. Для того, чтобы кристаллизация не началась на воронке, нужно подогреть воронку и не допускать пересыщения раствора. Если раствор охлаждается медленно, то образуются крупные кристаллы. Для более полного выделения кристаллов колбу необходимо охладить под струей холодной воды. Кристаллизацию можно ускорить трением стеклянной палочки о стенки колбы.

Выделившиеся кристаллы отфильтровывают от маточного раствора под вакуумом водоструйного насоса на воронке Бюхнера, используя в качестве приемника колбу Бунзена (если маточного раствора много) или маленькую пробирку с боковым отводом. После отделения кристаллов их сушат на воздухе, взвешивают и определяют выход чистого вещества в процентах от веса, взятого для кристаллизации.

### **3.4 Возгонка**

При возгонке (сублимации) твердое вещество при нагревании, минуя жидкое состояние, переходит в парообразное состояние, и пары при охлаждении образуют твердое вещество. Возгонке подвергаются лишь те вещества, у которых упругость пара в твердом состоянии достаточно высока при температурах ниже их температур плавления. Вещества мало летучие и невозгоняющиеся при атмосферном давлении или возгоняющиеся очень медленно часто возгоняются под уменьшенным давлением. Вещества при сублимации следует нагревать очень осторожно, так как даже небольшой перегрев может привести к быстрому обугливанию вещества. Возгонка не может служить универсальным методом очистки для всех веществ. Однако при очистке хинонов, многоядерных углеводов, органических кислот и некоторых других соединений этот метод дает прекрасные результаты.

Простейшим прибором для возгонки может служить стакан без носика, накрытый круглодонной колбой со вставленной в нее пробкой с двумя трубками, через которые пропускают холодную воду, колба, наполненная водой, служит холодильником. На дно стакана насыпают тонкий слой вещества и нагревают стакан на песчаной бане. Осаждение вещества происходит по дну и стенкам колбы.

Возгонку можно проводить также в фарфоровой чашке, накрытой конической воронкой несколько меньшего диаметра, чем чашка. Чтобы сублимат не попадал обратно в чашку, ее покрывают круглым бумажным фильтром с вырезанными в

большом количестве отверстиями. Носик воронки закрывают ватой, закрепляют в лапке штатива. Воронку охлаждают листочками фильтровальной бумаги, смоченными в холодной воде. Дно чашки нагревают маленьким пламенем горелки, но так, чтобы пламя не касалось дна, а отстояло от него на расстоянии 3-4 см. Возгонка должна происходить медленно. На стенках воронки налет вещества должен появиться только через 15-20 мин. По окончании возгонки прибор разбирают лишь после охлаждения его до комнатной температуры. Возгонку небольшого количества вещества можно проводить на часовых стеклах. Вещество помещают на часовое стекло, прикрывают кружком фильтровальной бумаги с вырезанными отверстиями, сверху накрывают другим часовым стеклом — выпуклой стороной вверх. Верхнее стекло охлаждают смоченной в воде бумагой. Чашку с песком, куда помещают часовые стекла с веществом, осторожно нагревают маленьким пламенем горелки.

В некоторых случаях применяется возгонка в вакууме. Для этой цели прибор может быть сделан из вставленных на пробках друг в друга пробирок разного диаметра с отводами. Пробирка меньшего диаметра со вставленной в нее пробкой с трубкой служит в качестве холодильника. Охлаждающая поверхность его незначительно отстоит от поверхности вещества. При использовании прибора на шлифах следует избегать встряхивания его при открывании (вещество осыпается вниз), а нужно прогреть шлиф горелкой. При возгонке в вакууме прибор нагревают на масляной или песчаной бане, погрузив в нее термометр. Вакуум создают посредством водоструйного или масляного насоса.

#### **4 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4. Высушивание кристаллических веществ и определение температуры плавления – максимальная оценка 0,5%**

##### **4.1 Высушивание кристаллических веществ**

Осадок, полученный после перекристаллизации или в результате реакции и отфильтрованный на воронке, всегда содержит некоторое количество жидкой фазы. Удаляют ее высушиванием. Выбор способа высушивания определяется природой соединения.

Высушивают твердые вещества на воздухе при комнатной температуре и в сушильном шкафу при повышенной температуре. Особенно эффективно высушивание проходит в эксикаторах в присутствии веществ, поглощающих или связывающих растворитель, которые помещают в эксикатор. При применении серной кислоты в качестве осушителя ею пропитывают мелко нарезанные трубки или кольца Рашига, которые затем помещают в эксикатор. Для связывания паров воды и спирта применяют гидроксиды калия и натрия, хлорид кальция, оксид фосфора (V), серную кислоту. Вещества кислого характера (НСl, НВг и т. п.) удаляют гидроксидом калия или натрия.

Углеводороды поглощают тонко настроганым парафином, помещенным в эксикатор. Для поглощения других органических растворителей можно использовать силикагель.

Для ускорения высушивания применяют вакуум-эксикатор, в котором создают вакуум откачкой из него воздуха. Прежде чем откачать воздух, эксикатор необходимо плотно обвязать полотенцем или поместить в специальный колпак для обеспечения безопасности работы, так как иногда эксикаторы взрываются.

Шланг насоса через предохранительную склянку подключают к газоотводной трубке эксикатора, включают насос, открывают кран и откачку ведут 10-15 мин. Затем кран закрывают и снимают шланг. Воздух включают очень осторожно, чтобы не разбрызгать вещество. Трубку в эксикаторе надо закончить капилляром и загнуть его концом кверху, что уменьшает возможность распыления вещества в момент впуска воздуха.

Весьма эффективна сушка твердых веществ при повышенной температуре в вакууме с использованием сушильного «пистолета» Фишера. В колбу наливают жидкость с определенной необходимой для высушивания температурой кипения. Колбу нагревают до кипения в ней жидкости. Парами жидкости обогревается корпус сушилки, в которую помещена лодочка с веществом. В ретортовидную колбу помещают адсорбент или осушающее вещество. Воздух из прибора откачивают с помощью водоструйного насоса.

#### **4.2 Определение температуры плавления**

Для твердого вещества температура плавления является характерной константой. Чистое вещество плавится в узком температурном интервале - от десятых градуса до одного градуса. Присутствие в веществе примесей понижает температуру плавления. Кроме того, увеличивается и температурный интервал плавления. Этими свойствами пользуются для установления идентичности двух веществ (если одно из веществ известно). Смешивают равные количества двух веществ (смешанная проба) и определяют температуру плавления смеси. Если температура плавления не изменится по сравнению с температурами плавления каждого компонента, то делают заключение об идентичности двух веществ. Если температура плавления смешанной пробы ниже температуры плавления исходных компонентов (депрессия температуры плавления), то в смеси присутствуют два разных вещества. Однако надо иметь в виду, что изоморфные соединения даже отличные по своему химическому строению, не обнаруживают депрессии температуры плавления.

Определяют температуру плавления в стеклянном капилляре с внутренним диаметром 1 мм и высотой 40—50 мм, вытянутом на горелке из стеклянной трубки. Один конец капилляра запаивают, осторожно внося его сбоку в пламя горелки.

На часовом стекле измельчают перекристаллизованное вещество при помощи «гвоздика» или стеклянной палочки. Открытый конец капилляра опускают в вещество. Чтобы переместить вещество на дно капилляра и плотно утрамбовать его, капилляр веществом несколько раз бросают запаянным концом вниз через стеклянную трубку длиной 50-70 см, поставленную вертикально на стекло. Таким образом плотно набивают вещество столбиком высотой 0,2—0,5 см.

Определяют температуру плавления в приборе с двойными стенками. Прибор состоит из длинногорлой круглодонной колбы с вставленной в нее широкой пробирки, куда помещается термометр с капилляром. В длинногорлую круглодонную колбу наливают серную кислоту, силиконовое масло, дибутилфталат, глицерин. Приборы, содержащие вышеуказанные жидкости, можно нагревать не выше 250 °С. Капилляр укрепляют на термометр резиновым колечком или проволочкой. Конец капилляра должен быть на уровне или немного выше шарика термометра. Затем закрепляют термометр с капилляром в горле пробирки

на пробке с вырезом. Внутреннее пространство колбы должно сообщаться с атмосферой.

При определении температура плавления в приборах, содержащих жидкости, обязательно надевать защитные очки или маски.

Для веществ, плавящихся выше 250 °С, определение температуры плавления производят в приборах с двойными стенками без жидкости или в специальных металлических блоках. Блок представляет собой металлический цилиндр с двумя вертикальными и одним горизонтальным каналом. В один вертикальный канал вставляют термометр, а в другой - капилляр. Снизу блок нагревают горелкой. Через горизонтальный канал наблюдают за плавлением, освещая сзади капилляр.

Приборы нагревают так, чтобы повышение температуры происходило на 5—10 °С в минуту, а вблизи температуры плавления на 1—2 °С в минуту. Температурой плавления данного вещества считается температурный интервал с момента появления жидкой фазы до полного расплавления вещества. Чем вещество чище, тем этот интервал уже (для чистых веществ он составляет 0,1—0,5 °С).

Капилляр с веществом, разлагающимся при плавлении, следует вносить в уже нагретый прибор за 10—15 °С до температуры плавления вещества. Возгоняющиеся вещества плавят в запаянных капиллярах. Можно предварительно провести грубое прикидочное определение температуры плавления вещества. Для этого на шарик термометра помещают несколько крупинок вещества и, держа термометр в горизонтальном положении, медленно нагревают его на горелке с асбестовой сеткой маленьким пламенем или на электроплитке до расплавления вещества. При этом следят за показаниями термометра. Таким путем можно определить температуру плавления с точностью до 2—3 °С.

Существуют приборы, в которых наблюдение за плавлением ведут под микроскопом.

**5 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5. Хроматографический метод разделения и идентификации органических соединений. Классификация видов хроматографии. Техника хроматографического разделения. Колоночная, тонкослойная, бумажная распределительная хроматография – максимальная оценка 1 %**

### **5.1 Тонкослойная хроматография**

Для хроматографии в тонких слоях в качестве адсорбента чаще всего используется окись алюминия (незакрепленный слой) и силикагель (закрепленный слой).

Для выполнения работы необходима окись алюминия с активностью не менее 3 степени. Пониженная активность окиси алюминия вызывается слишком большим содержанием воды. Для увеличения активности окись алюминия помещают в фарфоровую чашку, прокалывают на горелке 4-5 часов при 300-400<sup>0</sup>С, слегка охлаждают и еще горячей просеивают и пересыпают в банку с хорошо притертой пробкой.

*Материалы:* динитрофенилгидразоны глюкозы, ацетона, бензальдегида, метилэтилкетона, бензофенона, формальдегида, окись алюминия, гипс, система растворителей: бутанол - уксусная кислота - вода 4:1:5, бензол-петролейный эфир 3:1.



*Выполнение работы:* Просеивают окись алюминия через сито с размером 0,25 мм или через капроновый чулок, сложенный в три слоя. Вставляют чистую, тщательно вымытую стеклянную пластинку размером 13x8 см в станок, насыпают на нее слой просеянной окиси алюминия для хроматографии и разравнивают слой с помощью специального валика.

На расстоянии 1,5-2 см от нижнего края пластинки наносят пробы исследуемых веществ. Точки нанесения должны находиться строго на одной прямой, на расстоянии 1,5-2 см друг от друга. Каждую точку следует наносить отдельным капилляром, лишь слегка качаясь при этом слоя адсорбента, чтобы не нарушить этой слой.

Подготовленную пластинку ставят в наклонной плоскости в кювету, в которую предварительно наливают растворитель, высота слоя не должна превышать 1-1,5 см. ставить пластинку в кювету надо с максимальной осторожностью, не увеличивая угла наклона пластинки и избегая ударов ее о стенки кюветы. Снаряженную кювету помещают в эксикатор, который затем закрывают пришлифованной крышкой, что предохраняет растворитель от испарения и дает возможность нескольким студентам проделать работу, не добавляя в кювету растворитель. После того как растворитель поднимется почти до верха пластинки, ее вынимают и отмечают положение фронта растворителя. Измеряют длину пробега пятен (X) и фронта растворителя (Y) и определяют их отношение  $R_f = X/Y$ .

## 5.2 Радиальная бумажная хроматография

Целью данной работы является разделение и идентификация аминокислот, углеводов, смесь которых дается студенту в виде раствора.

*Материалы:* две чашки Петри, смесь растворителей: н-бутанол – уксусная кислота – вода (5:1:5), проявители – нингидрин в ацетоне (для аминокислот), реактив о-толуидина и мочевины (для углеводов).

Прибор для получения круговых хроматограмм состоит из двух чашек Петри равного диаметра. В нижнюю чашку помещают растворители. Из куска специальной фильтровальной бумаги для хроматографии вырезают диск размером на 1-1,5 см больше диаметра чашек Петри. Из центра диска при помощи циркуля карандашом проводят окружность диаметром 1,5-2 см, на которой рисуют кружки размером 3-4 мм, отстоящие дуг от друга на 1-1,5 см (рис. 3). Число кружков соответствуют числу «свидетелей» (т.е. возможных компонентов контрольной смеси) и, кроме того, два кружка, предназначенных для нанесения самой контрольной смеси.

После высыхания нанесенных пятен необходимо тщательно вымыть уки, сделать небольшой отверстие в центре диска и вставить в него фитиль – скрученную полоску фильтровальной бумаги, длина которой соответствует высоте чашки Петри.

Затем закрывают диском нижнюю часть чашки Петри, так, чтобы конец фитиля был погружен в растворитель, а сверху диск прикрывают второй чашкой Петри. Камеру оставляют в покое до тех пор, пока растворитель, распространяясь по бумаге, не окажется на расстоянии 0,5-1,0 см от края диска. После этого хроматограмму вынимают, отмечают карандашом фронт растворителя и сушат на воздухе, сушильном шкафу или в токе теплого воздуха. Далее хроматограмму

опрыскивают из пульверизатора соответствующим проявителем так, чтобы бумага становилась только слабо влажной, сушат на воздухе, а потом осторожно – в сушильном шкафу до появления соответствующих пятен.

Идентификация компонентов контрольной смеси производится путем сравнения величины  $R_f$  для каждого пятна в смеси с величиной  $R_f$  “свидетеля”.

## **6 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6. Методы введения галоида в органические соединения – максимальная оценка 2%**

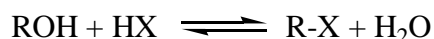
Галогенсодержащие органические соединения нашли широкое применение как растворители, антисептики, наркотические средства, инсектициды, стимуляторы роста растений, хладагенты, лекарственные препараты, мономеры в производстве полимеров и исходные вещества в производстве различных органических веществ. Галогенпроизводные углеводов широко используются в различных синтезах вследствие способности их атома галогена замещаться на различные группы (аминогруппа, карбоксильная и гидроксильная группы и т. д.).

Наибольшее значение имеют следующие способы введения атома галогена в молекулу органического вещества алифатического ряда:

- 1) замещение галогеном гидроксильной группы в спиртах и кислотах, а также атома кислорода в альдегидах и кетонах;
- 2) присоединение галогена и галогенводорода по кратной связи

### **6.1 Замещение гидроксильной группы атомом галогена**

Для замещения гидроксильной группы в спирте галогеном применяют такие реагенты, которые содержат атомы или атомные группы, способные связать гидроксильную группу. Чаще всего такое замещение может быть достигнуто при действии галогенводородных кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ), галогенных соединений фосфора ( $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$  и  $\text{PI}_3$ ), а также хлористого или бромистого тионила ( $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SOBr}_2$ ). Легче всего спирты реагируют с иодистоводородной кислотой, которая обычно применяется для получения иодпроизводных высших спиртов. Труднее всего идет реакция с хлористоводородной кислотой, при этом в случае первичных спиртов необходимо прибавлять водоотнимающее вещество, например безводный хлористый цинк. Из спиртов наиболее интенсивно вступают в реакцию третичные (достаточно смешать спирт с концентрированным водным раствором галогенводородной кислоты), наиболее трудно - первичные. Действие на спирты галогенводородных кислот можно представить следующим уравнением:

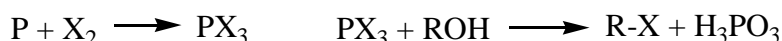


Приведенная реакция обратима, так как вода разлагает получающееся галогенпроизводное на исходные вещества. Чтобы реакция прошла практически до конца, необходимо удалять воду или галогеналкил из реакционной смеси. Поэтому для получения галогенпроизводного удобнее применять не галогенводородную

кислоту, а ее соль и концентрированную серную кислоту (в момент образования галогенводородная кислота действует активнее). Этим способом можно получить, например, бромистые метил, этил, бутил и др.

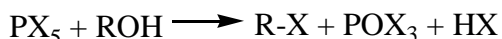
Существует также способ, который дает возможность синтезировать два галогенпроизводных одновременно, например при действии брома на легко бромлирующийся углеводород в присутствии первичного спирта. Таким путем можно получить  $\alpha$ -бром-нафталин и бромистый этил,  $\alpha$ -бромнафталин и бромистый метил,  $\alpha$ -бромнафталин и бромистый пропилен и др.

Замещение галогеном гидроксильной группы в спирте может быть достигнуто также при действии тригалогенида и пентагалогенида фосфора. Из тригалогенидов фосфора обычно применяют  $PI_3$ ,  $PBr_3$ . При этом они реагируют со спиртами в момент своего образования из фосфора и галогена:



Необходимо отметить, что иодпроизводные получают почти исключительно указанным методом. Применение треххлористого фосфора ограничено. Его используют только при хлорировании третичных спиртов и фенолов, так как с первичными спиртами он дает эфиры фосфористой кислоты, а со вторичными — ненасыщенные углеводороды.

Из пентагалогенидов фосфора применяют  $PCl_5$  и  $PBr_5$ , которые реагируют со спиртами следующим образом:



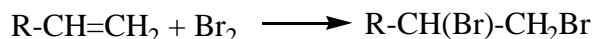
Реакция взаимодействия пятихлористого фосфора со спиртами (первичными, вторичными и третичными) - наиболее универсальный способ получения хлорпроизводных из спиртов.

С этой целью применяют также хлористый тионил:



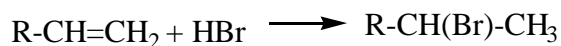
## 6.2 Присоединение галогена по кратной связи

Непредельные углеводороды способны присоединять галогены к двойной и тройной связи. В лабораторной практике чаще всего применяют бромирование этиленовых углеводородов, при этом получают дибромпроизводные с атомами брома у соседних атомов углерода:



Реакция присоединения брома к непредельным углеводородам широко применяется в органическом анализе для открытия и количественного определения этиленовых и ацетиленовых связей. Количество брома в граммах, присоединяющегося к 100 г органического вещества, получило название бромного числа. Скорость реакции присоединения галогена к непредельным углеводородам зависит от строения углеводорода, катализатора, температуры и других факторов.

По кратной связи присоединяются HCl, HBr, HI с образованием моногалогеналкила, например:



### 6.3 Синтез бромистого этила

В круглодонную колбу помещают 28 мл концентрированной серной кислоты и быстро, охлаждая, при перемешивании и охлаждении колбы холодной водой разбавляют 20 мл ледяной воды, а затем прибавляют 25 г тонко растертого бромида калия. В реакционную колбу вставляют дефлегматор, снабженный термометром и длинным прямым водяным холодильником с аллонжем. Конец аллонжа на 1...1,5 см погружают в воду со льдом, налитую в колбу-приемник, и время от времени добавляют в нее кусочки льда. Через рубашку холодильника пропускают довольно сильную струю холодной воды.

Реакционную смесь нагревают на песчаной бане при 35- 50°C до прекращения выделения маслянистых капель бромистого этила, скапливающихся на дне приемника. Если реакционная смесь в колбе начинает сильно пениться, то нагрев временно прекращают, а затем вновь возобновляют.

После окончания реакции содержимое приемника переливают в делительную воронку подходящего размера, и после отстаивания сливают бромистый этил (нижний слой) в коническую колбу вместимостью 100мл. Колбу хорошо охлаждают льдом с солью и при постоянном встряхивании прибавляют из капельной воронки по каплям концентрированную серную кислоту до тех пор, пока она не соберется в виде отдельного слоя под бромистым этилом. При обработке серной кислотой из бромистого этила извлекаются этиловый спирт (примесь), диэтиловый эфир (побочный продукт) и вода (происходит высушивание). Содержимое колбы переносят в сухую делительную воронку, отделяют нижний (сернокислотный) слой и отбрасывают его, а верхний слой (бромистый этил) переносят в колбу Вюрца. Перегонку сухого бромистого этила ведут на водяной бане, при этом приемник снаружи охлаждают водой со льдом. Собирают фракцию, отгоняющуюся в интервале 35...40°C (основная масса перегоняется при 38...39°C).

Выход 26 г (50% от теоретического).

Бромистый этил – бесцветная жидкость; смешивается со спиртом, эфиром, хлороформом; умеренно растворим в воде (0,914 г в 100мл при 20°C). Т.кип, 38,4°C,  $\rho_4^{20} = 1,4555$ ,  $n_D^{20} = 1,4239$ .

### 6.4 Синтез бромистого изопропила

В круглодонную колбу помещают 15мл изопропилового спирта, 19 мл концентрированной серной кислоты, перемешивая и охлаждая колбу под струей холодной воды. К охлажденной до комнатной температуры смеси, продолжая перемешивание, добавляют 15г бромида калия. Затем колбу через дефлегматор соединяют с нисходящим холодильником Либиха и реакционную смесь перегоняют до тех пор, пока не приемник не перестанут переходить маслянистые капли, опускающиеся на дно. Если реакционная смесь слишком сильно пенится, нагревание на некоторое время прекращают.

Бромистый изопропил отделяют от воды в делительной воронке и осторожно, небольшими порциями, добавляют к нему концентрированную серную кислоту до тех пор, пока она не соберется в виде отдельного слоя. Очищенный таким образом от изопропилового спирта и побочного продукта - диизопропилового эфира - изопропилбромид перегоняют из маленькой колбы Вюрца, собирая фракцию с температурой кипения 57...61°C.

Выход 8...10г (30...40% от теоретического).

Бромистый изопропил – бесцветная жидкость с т.кип. 59,4°C;  $\rho_4^{20} = 1,31\text{г/см}^3$ ;  $n_D^{20} = 1,4251$ ; мало растворим в воде (0,344 г в 100мл при 12,5°C), смешивается в любых соотношениях с этиловым спиртом и диэтиловым эфиром.

## 6.5 Синтез бромистого бутила

### 6.5.1 Способ 1

В двугорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 4 г красного фосфора, предварительно промытого водой и высушенного над серной кислотой в эксикаторе, и 23 мл *n*-бутилового спирта. Охлаждая реакционную колбу холодной водой, постепенно в течение 1 ч, прибавляют по каплям из капельной воронки, кран которой смазан вакуумной смазкой, 10 мл брома при частом встряхивании. После введения всего брома реакционную смесь доводят до комнатной температуры при постоянном встряхивании, а затем, нагревая на водяной бане, медленно поднимают температуру до кипения. Нагревание ведут в течение 3 ч при частом встряхивании до исчезновения паров брома.

Бромистый бутил отгоняют из этой же колбы с водяным паром, отделяют в делительной воронке от воды и промывают 10%-ным раствором гидрокарбоната натрия, а затем водой. После высушивания препарата хлоридом кальция его перегоняют из колбы Вюрца, собирая фракцию при температуре кипения 101...102°C.

Выход 27г (76% от теоретического).

Бромистый бутил (1-бромбутан)- бесцветная жидкость, смешивается с этиловым спиртом и эфиром, хорошо растворяется в ацетоне, ограниченно- в воде (0,061 г в 100мл при 30°C). Т.кип. 101,6°C,  $\rho_4^{20} = 1,2990$ ,  $n_D^{20} = 1,4398$ .

### 6.5.2 Способ 2

В круглодонную колбу вместимостью 250 мл помещают 37г тонко растертого бромида калия, 40 мл воды и 23 мл бутанола-1. при охлаждении в бане с водой и перемешивании в колбу порциями по 3-4 мл добавляют 25 мл концентрированной серной кислоты. Колбу снабжают обратным холодильником и нагревают в течение 2 часов, поддерживая слабое кипение жидкости. Вначале содержимое колбы периодически встряхивают для ускорения растворения бромида калия. В процессе кипячения реакционная смесь приобретает красно-коричневую окраску, обусловленную бромом.

Прекратив на некоторое время нагревание, колбу соединяют с прибором для простой перегонки и отгоняют из реакционной смеси 1-бромбутан в приемник с 50 мл холодной воды. Перегонку ведут до тех пор, пока в приемник не перестанут стекать тяжелые маслянистые капли 1-бромбутана. Отгон вместе с водой переносят в делительную воронку, нижний слой отделяют. Если продукт окрашен, то его промывают разбавленным раствором гидросульфита натрия. Для очистки продукта от непрореагировавшего спирта и дибутилового эфира его встряхивают в делительной воронке с равным объемом охлажденной до 0°C концентрированной серной кислоты. Нижний (кислотный) слой сливают, 1-бромбутан промывают последовательно водой, 10%-ным раствором гидрокарбоната натрия, снова водой и высушивают хлоридом кальция. Высушенный продукт перегоняют, собирая фракцию в интервале 99-103°C

### **6.6 Синтез бромистого аллила**

В 3-литровую круглодонную колбу вливают смесь 1 кг водной 48%-ной бромистободородной кислоты, 300 г (162 мл) концентрированной серной кислоты. Затем добавляют 233 г чистого аллилового спирта. Колба снабжена механической мешалкой, делительной воронкой и эффективно действующим нисходящим холодильником. Пускают в ход мешалку и постепенно к теплomu раствору прибавляют с помощью делительной воронки 300 г концентрированной серной кислоты. При этом бромистый отгоняется полностью в течение 30-60 минут. Сырой продукт промывают разбавленным раствором соды, сушат хлористым кальцием и перегоняют. Выход бромистого аллила с т. кип. 69°C колеблется в пределах от 445 до 465 г (92—96% теоретич.).

### **6.7 Синтез бромистого изоамила**

В 5-литровой круглодонной колбе к смеси 2,1 кг 48%-ной бромистоводородной кислоты и 600 г концентрированной серной кислоты прибавляют в приведенном ниже порядке 880 г изоамилового спирта (т. кип. 130—132°) и 100 г концентрированной серной кислоты. Прозрачный гомогенный раствор осторожно кипятят с обратным холодильником в течение 5-6 часов. Вскоре после начала кипячения начинается образование слоя изоамилбромида, причем примерно через 1 час реакция является законченной. Обратный холодильник заменяют на прямой и отгоняют бромистый изоамил. Выход сырого продукта - 1435 г. После обработки концентрированной серной кислотой продукт весит 1410 г (93% теоретич.). При фракционировании, однако, получается значительное количество высококипящих продуктов; выход кипящего при 116—120° изоамилбромида колеблется в пределах 1330—1360 г (88—90% теоретич.).

### **6.8 Синтез бромистого октила**

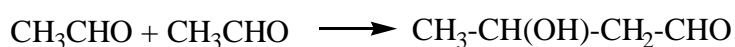
В круглодонной колбе емк. 500 мл смешивают 240 г 48%-ной бромистоводородной кислоты, 62 г (34 мл) концентрированной серной кислоты и 71 г н.-октилового спирта, кипящего при 135—140°/100 мм. Смесь кипятят с обратным холодильником 5—6 час, затем разбавляют водой, отделяют слой бромида, промывают его сначала небольшим количеством концентрированной

серной кислоты, потом водой и, наконец, разбавленным раствором соды. Промытый продукт сушат небольшим количеством хлористого кальция и перегоняют, собирая бромистый октил при 196—200° (91—93°/22 мм). Выход: 96 г (91% от теоретич.).

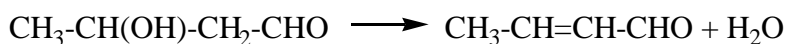
## 7 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7 Синтезы на основе кетонов и альдегидов – максимальная оценка 1 %

### 7.1 Альдольно-кратоновая конденсация

Одним из видов конденсации является конденсация двух одинаковых или разных молекул альдегидов жирного ряда. Так, например, под влиянием разбавленного раствора щелочи уксусный альдегид претерпевает следующие превращения:

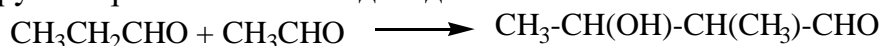


Образовавшийся альдегидоспирт может отщепить молекулу воды и превратиться в непредельный альдегид:



Конденсация, двух молекул альдегида с отщеплением воды и образованием ненасыщенного альдегида называется альдольно-кратоновой конденсацией. Название это дано в соответствии с названием непредельного альдегида, образующегося при конденсации двух молей ацетальдегида – кратонового альдегида.

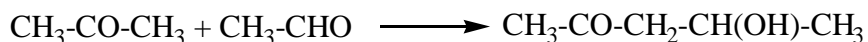
Легкость отщепления водорода от  $\alpha$ -углеродного атома возрастает при переходе от монозамещенных к двузамещенным ацетальдегидам. Поэтому, например, при смешанной конденсации уксусного и пропионового альдегидов, источником подвижных водородных атомов является преимущественно метиленовая группа пропионового альдегида:



В щелочной среде в конденсацию типа альдольной могут вступать и кетоны. Так, например, из двух молекул ацетона образуется диацетоновый спирт:



При смешанной конденсации альдегидов и кетонов в реакцию вступает карбонильная группа альдегидов, являющаяся более активной; кетоны же являются донорами атомов водорода.



Частным случаем кратоновой конденсации является конденсация, в присутствии щелочных катализаторов, ароматических альдегидов с альдегидами и кетонами жирного или жирноароматического рядов (реакция Клайзена —

Шмидта). Так, например, при взаимодействии бензойного альдегида с ацетоном конденсация может происходить как с участием одной метильной группы, так и с участием обеих метильных групп:



Конденсация альдегидов и кетонов широко применяется в промышленности для получения некоторых важных продуктов органического синтеза. Так, например, из уксусного альдегида получают кротоновый альдегид, который восстанавливают в бутиловый спирт. Бутиловый спирт и его производные применяются в качестве растворителей и пластификаторов.

При восстановлении карбонильной группы диацетонового спирта до спиртовой образуется гликоль 2-метилпентандиол-2,4, который применяется в качестве растворителя и для получения сложных эфиров, являющихся пластификаторами.

При дегидратации из диацетонового спирта получают окись мезитила, которую далее восстанавливают до метилизобутилкетона или метилизобутилкарбинола. Метилизобутилкетон является ценным растворителем лаков и красок. С помощью этого кетона можно удалять старые лакокрасочные покрытия, а также проводить депарафинизацию нефтепродуктов. Метилизобутилкарбинол применяется как в качестве растворителя, так и в качестве пенообразователя при флотации руд.

## 7.2 Синтез дибензальацетона

В стакан, снабженный термометром, наливают охлажденный до комнатной температуры раствор 7,5 г гидроксида натрия в смеси 75 мл воды и 60 мл спирта и помещают его в водяную баню. При температуре смеси 20-25°C и перемешивании прибавляют к раствору половину ранее приготовленной смеси 7,5 мл бензальдегида и 2,8 мл ацетона. Через 2-3 минуты начинается помутнение и образуется хлопьевидный осадок. В ходе процесса нельзя давать разогреваться реакционной массе, так как при температуре выше 30°C идет побочная реакция, снижающая выход целевого продукта. Через 15 минут приливают оставшуюся смесь бензальдегида и ацетона. Содержимое перемешивают еще 30 минут. Выпавший кашицеобразный осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре дистиллированной водой и сушат между листами фильтровальной бумаги. Выход 7-8 г (80-90% от теоретического).

Для получения чистого продукта дибензальацетон перекристаллизовывают из этилацетата и определяют температуру плавления и  $R_f$  (Silufol, бензол : этилацетат : петролейный эфир = 1:1:5, растворитель ацетон).

Дибензальацетон – 1,5-дифенил-1,4-пентадиен-3-он, стирилкетон, дистирилкетон, дициннамилкетон, циннамон) – светло-желтые моноклинные листочки при перекристаллизации из ацетона или диэтилового эфира и пластинки при перекристаллизации из этилацетата; т.пл. 112°C. Продукт растворим в этилацетате, ацетоне и хлороформе, трудно растворяется в воде, этаноле и диэтиловом эфире.



*Хроматография:*  $R_f=0,95$  (пластинки Силуфол, бензол : этилацетат: петролейный эфир = 1 : 1 : 5, растворитель – ацетон).

### 7.3 Синтез бензальанилина

В стакан, вместимостью 100 мл, наливают 10,5 г бензальдегида, а затем при энергичном перемешивании прибавляют 9,3 г анилина. Через несколько секунд начинается реакция, протекающая с выделением теплоты. Реакционной массе дают отстояться в течение 15 минут и при хорошем перемешивании выливают в стакан с 25 мл 95% этанола. Раствор оставляют на 10 минут при комнатной температуре, после чего в течение 30 минут охлаждают ледяной водой. Полученную кристаллическую массу отделяют на воронке Бюхнера и сушат на воздухе. Бензальанилин перекристаллизовывают из 85% этанола и определяют температуру плавления и  $R_f$ . Выход 15 г (83% от теоретического).

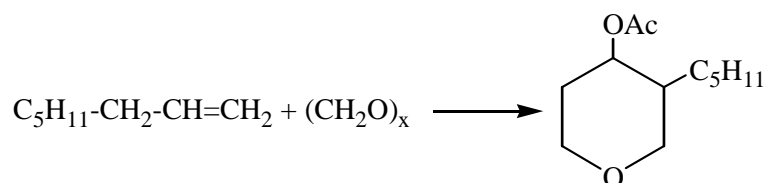
Бензальанилин (N-бензилиденанилин) – желтые иглы (при кристаллизации из сероуглерода) с т.пл.  $54^{\circ}\text{C}$  и т. кип.  $300^{\circ}\text{C}$ ; не растворяется в воде, растворим в этаноле и диэтиловом эфире.

*Хроматография:*  $R_f=0,9$  (Silufol, ацетон : петролейный эфир : бензол : метанол : водный раствор аммиака (конц.) = 100: 200:50:5:2).

### 7.4 Синтез метилизопропенилкетона

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещают 5 молей метилэтилкетона и 1 моль параформа. При интенсивном перемешивании прибавляют 3,5 мл 0,5 н раствора едкого калия в метаноле. Реакцию проводят при  $40-45^{\circ}\text{C}$  в течение 30-40 минут. После нейтрализации 2 н раствором уксусной кислоты избыток метилэтилкетона отгоняют, а к остатку добавляют 0,5 г порошкообразной меди и 5 мл конц. фосфорной кислоты. Смесь нагревают в токе азота до температуры  $120^{\circ}\text{C}$  и отгоняют метилизопропенилкетон вместе с водяным паром. Кетон отделяют от воды, сушат над безводным сульфатом магния и подвергают перегонке при пониженном давлении. Выход метилизопропенилкетона -47-55% считая на параформальдегид.

### 7.5 Получение ацетата 3-амилтетрагидро-пиран-4-ола



В круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 200 мл ледяной уксусной кислоты, 3 мл концентрированной серной кислоты и 0,5 М параформа. Содержимое колбы нагревают до тех пор, пока весь параформ полностью не перейдет в раствор, после чего смесь охлаждают до  $40-45^{\circ}\text{C}$  и из капельной воронки прикапывают 0,25 М октена. Во время прикапывания температура смеси поднимается до  $65-70^{\circ}\text{C}$ . По окончании прикапывания реакционную массу вновь

нагревают до 90-95<sup>0</sup>С, дают выдержку при этой температуре в течение 2 часов и оставляют на ночь.

На следующий день из реакционной смеси отгоняют уксусную кислоту в вакууме водоструйного насоса, остаток разбавляют 200 мл воды и экстрагируют три раза по 50 мл бензолом. Бензольные растворы промывают 10%-ным раствором соды, водой и сушат над прокаленным сульфатом магния. Бензол отгоняют, а остаток перегоняют дважды в вакууме масляного насоса.

Получен ацетат 3-амил-4-окситетрагидропирана (выход 64%) с т. кип. 175-209 (15),  $n_D^{24.2}=1,4586$ .

## **8 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8. Ацилирование – максимальная оценка 1%**

Ацилирование – метод введения ацильной группы в молекулу органического вещества. Наиболее распространенной реакцией ацилирования является реакция этерификации – взаимодействие карбоновых кислот со спиртами.

Эти реакции катализируются сильными кислотами, чаще всего серной кислотой. Все они обратимы.

Легче всего сложные эфиры получают из первичных спиртов и низших кислот. Вторичные спирты и высшие кислоты реагируют медленнее. Этерификация третичных спиртов происходит в незначительной степени, так как под воздействием минеральных кислот третичные спирты легко дегидратируются, превращаясь при этом в этиленовые углеводороды. Кроме того, экранирование гидроксильной группы третичным радикалом препятствует этерификации. По этой же причине затруднена этерификация алифатических кислот с объемными заместителями в  $\alpha$ -положении к карбоксильной группе.

Равновесие в сторону образования сложного эфира можно сдвинуть, используя избыток одного из реагентов (обычно спирта), либо удаляя воду путем азеотропной отгонки с применением ловушки. Такой процесс называется азеотропной этерификацией. При проведении реакции с этиловым и пропиловым спиртами для образования азеотропа в реакционную массу добавляют хлороформ.

Для получения метиловых эфиров применяют метод экстрактивной этерификации. В этом случае в реакционную массу добавляют растворитель, хорошо растворяющий эфир, но практически не растворяющий воду, например, четыреххлористый углерод.

Карбоновые кислоты с аммиаком и алифатическими аминами образуют соли, которые при нагревании дают амиды.

### **8.1 Синтез этилацетата**

В колбу Вюрца, снабженную капельной воронкой и соединенную с нисходящим холодильником, помещают 3 мл этилового спирта и 2,5 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое нагревают на масляной бане до 140<sup>0</sup>С ( термометр в бане) и после достижения этой температуры из капельной воронки начинают медленно приливать смесь 20 мл ледяной уксусной кислоты и 20 мл этилового спирта с такой же скоростью, с какой отгоняется образующийся уксусноэтиловый эфир.

После окончания отгонки этилацетата его переносят в делительную воронку и промывают насыщенным раствором натрия для удаления непрореагировавшей уксусной кислоты, контролируя индикаторной бумагой. Эфирный слой отделяют и встряхивают его с насыщенным раствором хлорида кальция для удаления непрореагировавшего спирта (с первичными спиртами хлорид кальция образует кристаллическое молекулярное соединение  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , нерастворимое в уксусноэтиловом эфире, но растворимое в воде). После разделения слоев в делительной воронке эфирный слой отделяют, сушат безводным хлоридом кальция и перегоняют из колбы Вюрца на водяной бане, собирая фракцию, кипящую при 75...79°C.

Выход 20 г (65% от теоретического).

Уксусноэтиловый эфир (этиловый эфир уксусной кислоты, этилацетат)-бесцветная жидкость с приятным запахом. Смешивается со многими растворителями: этиловым спиртом, диэтиловым эфиром, бензолом, хлороформом, ограниченно растворяется в воде (при 20°C образует 8,5%-ный раствор). Т. кип. 77,15°C,  $\rho_{4}^{20} = 0,8820$ ,  $\eta_{\text{D}}^{20} = 1,3941$ .

## 8.2 Синтез бутилацетата

В круглодонную колбу, соединенную посредством двурогого форштосса с капельной воронкой и обратным холодильником через "ловушку" для воды, помещают 20 мл ледяной уксусной кислоты, 31 мл н-бутилового спирта и 2 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое нагревают до кипения на песчаной бане. Выделяющаяся при реакции вода отгоняется с бутиловым спиртом в виде азеотропной смеси и попадает в "ловушку". По мере накопления жидкость из "ловушки" сливают в небольшой мерный цилиндр, верхний слой (бутиловый спирт) через капельную воронку возвращают в реакционную колбу. Реакция считается законченной, когда выделится все количество воды, рассчитанное по уравнению реакции, или когда слой воды в "ловушке" перестанет изменяться.

Полученный эфир промывают в делительной воронке сначала водой, затем раствором гидрокарбоната натрия до нейтральной реакции по индикаторной бумажке и вновь водой. Отделив эфир от водного слоя, его высушивают прокаленным хлоридом кальция и перегоняют из колбы Вюрца, собирая фракцию, кипящую при 124...126°C.

Выход 27 г (70% от теоретического).

Уксуснобутиловый эфир (бутиловый эфир уксусной кислоты, бутилацетат)-бесцветная жидкость с эфирным запахом, смешивается с этиловым спиртом и диэтиловым эфиром, в воде растворяется слабо (1 г в 100 мл при 25°C). Т. кип. 124...126°C,

## 8.3 Синтез изоамилацетата

В круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой, "ловушкой" и обратным холодильником, помещают смесь 15 мл ледяной уксусной кислоты, 29 мл изоамилового спирта и 1 мл серной кислоты. Эту смесь кипятят на масляной или песчаной бане. Постепенно в "ловушке" собирается вода. Реакцию считают законченной тогда, когда выделится количество воды, рассчитанное по уравнению реакции.

Полученный эфир переносят в делительную воронку, промывают водой, 5%-ным раствором карбоната натрия до нейтральной реакции и сушат безводным хлоридом кальция. Затем продукт перегоняют из колбы, снабженной дефлегматором. Основная фракция отгоняется при 138...142°C.

Выход 21 г (61,7% от теоретического).

Уксусноизоамиловый эфир (изоамилацетат, изоамиловый эфир уксусной кислоты, изопентиловый эфир уксусной кислоты, уксусноизопентиловый эфир)-бесцветная жидкость с фруктовым запахом, смешивается с этиловым спиртом, диэтиловым эфиром, хлороформом, трудно растворяется в воде (0,31 г в 100 мл). Т. кип. 142°C,  $\rho_{4}^{20} = 0,8720$ ,  $\eta_{D}^{20} = 1,4053$ .

#### 8.4 Синтез этилбензоата

В круглодонную колбу помещают 15 г бензойной кислоты, 50 мл абсолютного этилового спирта, 1,5 мл концентрированной серной кислоты. Колбу закрывают пробкой с обратным холодильником, к которому присоединена хлоркальциевая трубка, и кипятят на водяной бане в течение 4 ч. После окончания реакции избыток этилового спирта отгоняют, остаток переносят в делительную воронку со 100 мл воды. Бензойноэтиловый эфир извлекают тремя порциями эфира по 20 мл. Эфирный экстракт промывают 5%-ным раствором карбоната натрия для удаления бензойной кислоты, затем водой и сушат безводным сульфатом натрия. Эфир отгоняют на водяной бане из колбы Вюрца, а остаток перегоняют на газовой горелке с асбестовой сеткой, собирая фракцию с т. кип. 210...212°C.

Выход 15 г (83 % от теоретического).

Бензойноэтиловый эфир (этиловый эфир бензойной кислоты, этилбензоат) – бесцветная жидкость, растворяется в этиловом спирте, диэтиловом эфире, хлороформе, мало растворим в воде (0,08 г в 100 мл). Т. кип. 212,6°C,  $\rho_{4}^{20} = 1,0470$ ,  $\eta_{D}^{20} = 1,5068$ .

## МАТЕРИАЛЫ ПО КОНТРОЛЮ ЗНАНИЙ

**Рубежный контроль 1.** Классификация органических соединений. Явление гомологии. Гомологический ряд. Типы химических реакций. Типы химических связей в органических соединениях. Двух-, трех- и полиэлектронные связи. Явление мезомерии. Гибридные состояния атома углерода. Типы ковалентной связи в органических соединениях. Характеристика  $\sigma$ ,  $\pi$ -связей. Пространственное строение органических соединений в зависимости от природы ковалентной связи. Способы изображения органических соединений. Явление изомерии. Виды структурной и пространственной изомерии: изомерия углеродного скелета, изомерия положения, таутомерия, геометрическая изомерия, оптическая изомерия. Конформации. Способы изображения конформаций. Типы разрыва ковалентной связи. Гомолитический и гетеролитический тип разрыва. Природа образующихся частиц. Классификация органических реакций по природе образующихся частиц. Влияние атомов друг на друга. Электронные эффекты в молекулах органических соединений. Эмпирические названия органических соединений. Правила ИЮПАК. Радикало-функциональная номенклатура. Правила составления названий алканов. Лабораторные и промышленные способы получения алканов. Реакции свободно-радикального замещения в алканах. Промышленные способы получения алканов. Выделение узких фракций углеводородного сырья из нефтяных фракций. Выделение *n*-парафинов и твердых парафинов. Термический крекинг. Алкены. Номенклатура алкенов. Изомерия алкенов. Цис-, транс-изомерия. E-, Z-изомерия. Лабораторные и промышленные способы получения алкенов. Химические свойства алкенов. Механизм электрофильного присоединения по  $\pi$ -связи. Правило Марковникова. Механизм радикального присоединения. Эффект Карраша. Алкадиены. Номенклатура алкадиенов. Лабораторные способы получения сопряженных алкадиенов. Особенности их строения и стереохимия. Химические свойства 1,3-бутадиена. Особенности реакции электрофильного присоединения. 1,2- и 1,4-Присоединение. Кинетический и термодинамический контроль реакций галогенирования и гидрогалогенирования. Реакция Дильса –Альдера. Алкины. Номенклатура алкинов. Лабораторные способы получения алкинов. Химические свойства алкинов. Реакции по C-H связи. Реакции по углерод-углеродной связи. Реакции электрофильного и нуклеофильного присоединения. Ди-, три- и тетрамеризация ацетилен, оксосинтез.

**Рубежный контроль 2.** Химические свойства галогенпроизводных. Характеристика связей C-Hal. Реакционная способность связей C-Hal. Влияние природы заместителя на подвижность атома галогена в галогенпроизводных. Общие закономерности реакций нуклеофильного замещения. Нуклеофильность и основность. Механизмы нуклеофильного замещения:  $S_N1$  и  $S_N2$ , влияние на них электронных и структурных факторов, природы уходящей группы, реагента, растворителя. Стереохимия соединений с одним асимметрическим атомом. Реакции отщепления (элиминирования). Конкуренция реакций замещения и элиминирования. Спирты и фенолы. Общие способы получения спиртов и фенолов. Химические свойства спиртов и фенолов. Характеристика связей O-H, C-O. Кислотно-основные свойства спиртов. Влияние природы заместителя на

кислотность и основность спиртов и фенолов. Реакции с разрывом связи О-Н. Замена атома водорода на металл и гипогалогенид. Реакции с разрывом связи С-О. Реакции нуклеофильного замещения гидроксильной группы на другую функциональную группу. Реакции отщепления (элиминирования). Влияние электронных и структурных факторов, природы уходящей группы, реагента, растворителя, условий реакции и катализатора на соотношение реакций замещения и отщепления. Альдегиды и кетоны. Номенклатура, изомерия альдегидов и кетонов. Основные промышленные и лабораторные методы синтеза карбонильных соединений. Химические свойства альдегидов и кетонов. Строение карбонильной группы, ее полярность и поляризуемость. Кето-енольная таутомерия. Реакции кетоформы. Реакции нуклеофильного присоединения по С=О группе: синтез циангидринов, бисульфитных производных, ацеталей, кеталей, взаимодействие с металлорганическими соединениями, реакции с пятихлористым фосфором, азотистыми основаниями. Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов и углеводов. Реакции енольной и енольных групп. Галоформная реакция, нитрозирование, окисление кетонов, альдольно-кетоновая конденсация, реакции Принса, Манниха. Восстановительное аминирование кетонов. Окисление альдегидов до кислот. Окисление кетонов. Правило Попова. Окислительно-восстановительные свойства формальдегида. Реакции Канницаро.  $\alpha,\beta$ -Непредельные альдегиды и кетоны алифатического ряда.  $\pi,\pi$ -Сопряжение карбонильной и алкеновой связей. Реакции нуклеофильного присоединения. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения. Участие в реакциях диенового синтеза. Полимеризация и окисление акролеина. Карбоновые кислоты. Классификация, номенклатура и изомерия карбоновых кислот. Основные промышленные и лабораторные методы синтеза карбоновых кислот. Химические свойства одноосновных насыщенных карбоновых кислот. Характеристика карбоксильной группы. Влияние природы заместителя при карбоксильной группе на константу диссоциации кислоты. Реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе: синтез сложных эфиров, амидов. Реакции по О-Н связи карбоксильной группы: взаимодействие с галогенангидридами сернистой и фосфорной кислот. Синтез галогенангидридов. Реакции по метиленовой группе: галогенирование по Фольгардту-Зелинскому. Сложные эфиры. Классификация сложных эфиров. Природные жиры и масла. Номенклатура и изомерия сложных эфиров. Основные промышленные и лабораторные методы синтеза сложных эфиров. Химические свойства сложных эфиров. Амиды карбоновых кислот. Номенклатура и изомерия амидов карбоновых кислот. Основные промышленные и лабораторные методы получения амидов карбоновых кислот. Химические свойства амидов карбоновых кислот. Реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе. Перегруппировки. Серусодержащие соединения. Классификация серусодержащих соединений. Номенклатура сероорганических соединений. Способы получения органических соединений двухвалентной серы. Химические свойства органических соединений двухвалентной серы. Реакции алкилирования и ацилирования. Окисление соединений с двухвалентной серой. Сульфокислоты. Химические свойства сульфокислот. Получение и свойства функциональных производных сульфокислот: хлорангидридов, амидов, сложных эфиров. Моющие и лекарственные средства на основе производных сульфокислот. Азотсодержащие соединения. Нитросоединения. Номенклатура и изомерия нитропроизводных. Промышленные и лабораторные методы синтеза нитросоединений. Строение

нитрогруппы (семиполярная связь, мезомерия). Свойства алифатических нитросоединений. Таутомерия, отношение к щелочам и азотистой кислоте. Конденсация с карбонильными соединениями. Ацидолиз первичных алифатических нитросоединений, превращение в нитрилы. Амины. Типы аминов. Изомерия и номенклатура аминов. Промышленные и лабораторные методы синтеза алифатических аминов. Основные и нуклеофильные свойства алифатических и ароматических аминов. Реакции с участием аминогруппы. Алкилирование и ацилирование аминов. Получение и распад солей и гидроокисей четвертичных аммониевых оснований (реакции Гофмана). Окисление аминов. Взаимодействие первичных, вторичных и третичных аминов с азотистой кислотой, арилсульфохлоридами. Диамины. Методы синтеза этилен- и гексаметилендиамина. Синтетические полиамидные волокна. Дикарбонильные соединения. Классификация и номенклатура дикарбонильных соединений. Способы получения эфиров ацетоуксусной и малоновой кислот. Химические свойства ацетоуксусного эфира. Таутомерия ацетоуксусного эфира. Синтезы с помощью натрийацетоуксусного эфира. Кетонное и кислотное расщепление алкильных и ацильных производных ацетоуксусного эфира. Химические свойства малонового эфира. Таутомерия малонового эфира. Синтезы с помощью натриймалонового эфира.

**ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЕ ВОПРОСЫ**  
**ПО КУРСУ «Органическая химия соединений алифатического ряда»**

1. Сырьевые источники органических соединений: нефть, газ, уголь и др. Углеводороды, получаемые при их переработке. Термический и каталитический крекинг алканов.
2. Классификация реакций по типу (присоединение, элиминирование, изомерия, замещение, окислительно-восстановительные), по стадийности и механизму (электрофильные, нуклеофильные, свободно-радикальные).
3. Строение алканов, природа C-C и C-H связей ( $sp^3$ -гибридизация). Конформационный анализ алканов: конформации, формулы Ньюмена.
4. Реакции радикального замещения в предельных углеводородах: галогенирование, нитрование (реакция Коновалова), сульфохлорирование, окисление. Общие закономерности цепных радикальных процессов. Ряд устойчивости углеводородных радикалов. Различия в реакционной способности C-H связей при первичном, вторичном и третичном атомах углерода.
5. Промышленные и лабораторные способы получения алканов из галогенпроизводных (реакция Вюрца), солей карбоновых кислот (реакция Кольбе), алкенов, алкинов, методом Бергиуса, Фишера-Тропша, крекингом нефти.
6. Природа двойной связи ( $sp^2$ -гибридизация). Пространственная цис-, транс-изомерия. Методы определения конфигурации.
7. Синтез алкенов из нефти, алканов, спиртов, алкилгалогенидов (правило Зайцева), четвертичных аммониевых оснований (реакция Гофмана), реакцией Виттига.
8. Реакции электрофильного присоединения к алкенам, механизм реакции. Понятие о  $\pi$ -комплексе и  $\sigma$ -комплексе. Реакции гидрирования, галогенирования, гидрогалогенирования, гидроборирования, гидратации, сопряженного присоединения, оксосинтеза. Стереохимия реакций присоединения.
9. Правило Марковникова и его современное обоснование. Ряд устойчивости карбокатионов. Обратное присоединение бромистого водорода к алкенам. Перекисный эффект Хараши.
10. Реакции окисления алкенов: реакция Вагнера и Прилежаева, деструктивное окисление двойной связи. Реакция Гарриеса, окислительное и восстановительное расщепление озонидов. Реакция окислительного аммонолиза.
11. Свободно-радикальная и ионная полимеризация алкенов; полиэтилен и полипропилен. Понятие о реакции теломеризации. Присоединение четыреххлористого углерода, иницирование перекисями.
12. Реакции алкенов с сохранением двойной связи. Аллильное галогенирование и окисление. Реакция Львова. Делокализация электрона в аллильном радикале.
13. Промышленные методы получения дивинила, изопрена, хлоропрена: по Лебедеву, на основе ацетилена (реакция Реппе, Фаворского), предельных углеводородов.
14. Влияние  $\alpha,\beta$ -сопряжения на химические свойства 1,3-диенов. Реакции 1,2- и 1,4- присоединения. Реакции гидрирования, галогенирования, гидрогалогенирования. Диеновый синтез (реакция Дильса-Альдера). Диены и диенофилы.
15. Полимеризация диенов по ионному и радикальному механизму. Типы синтетического каучука: бутадиеновый, изопреновый, хлоропреновый. Их



- свойства, применение.
16. Строение и свойства алленов: восстановление, гидратация, димеризация и изомеризация.
  17. Природа тройной связи (sp-гибридизация). Реакции алкинов с участием подвижного водорода: синтез ацетиленидов, реакция Реппе, реакция Фаворского, ди-, три- и тетрамеризация. Качественная реакция на ацетиленовый водород.
  18. Реакции присоединения к алкинам: галогенов, галогенводородов, воды (реакция Кучерова), водорода, спирта (реакция Фаворского, Шостаковского), цианистого водорода. Механизм и стереохимия реакций присоединения.
  19. Промышленные и лабораторные способы получения ацетилена и его гомологов: карбидный метод, пиролиз метана, с помощью металлоорганического синтеза, галогенпроизводных.
  20. Методы синтеза галоидных алкилов из алканов, алкенов, диенов, алкинов, спиртов и оксосоединений.
  21. Реакции обмена галоида в алкилгалогенидах: синтез фторидов, иодидов, нитрилов, нитросоединений, аминов, меркаптанов, простых и сложных эфиров, спиртов, металлоорганических соединений. Причины различной подвижности галоида в галоидном алкиле, аллиле и виниле.
  22. Общие закономерности реакций нуклеофильного замещения в алкилгалогенидах. Механизмы  $S_{N1}$  и  $S_{N2}$ . Влияние на скорость и механизм реакции структуры исходного вещества (электронные и пространственные факторы), силы нуклеофила, природы замещаемой группы и растворителя.
  23. Стереохимия соединений с одним асимметрическим атомом углерода. Оптические антиподы, рацематы, R-, S-номенклатура. Зависимость стереохимического результата замещения галоида от механизма реакции. Вальденовское обращение.
  24. Конкуренция реакций замещения и элиминирования. Механизмы E1 и E2, их стереохимия. Влияние природы основания, растворителя и галоидного алкила на направление реакции.
  25. Полигалоидалканы. Получение и особые свойства перфторалканов и перфторалкенов. Применение их в народном хозяйстве.
  26. Методы получения спиртов: из алканов, алкенов, оксосоединений, галоидных алкилов, с помощью магнийорганических соединений.
  27. Ассоциация спиртов, водородная связь. Кислотно-основные свойства спиртов, влияние на них индуктивных эффектов заместителей. Причины повышенной кислотности фенолов по сравнению со спиртами. Влияние нитрогруппы на кислотность фенола.
  28. Нуклеофильное замещение гидроксила на галоид; влияние природы реагирующих веществ и растворителя на течение реакции и ее механизм. Спирты как алкилирующие агенты (синтез простых и сложных эфиров, аминов). Дегидратация, дегидрирование и окисление спиртов. Синтез галоидных алкилов. Ретропинаколиновая перегруппировка. Свойства эфиров неорганических кислот: алкилсульфатов, алкилнитратов, алкшшитритов.
  29. Многоатомные спирты: этиленгликоль и глицерин. Их промышленный синтез из непредельных углеводородов (этилена, пропилена), жиров.
  30. Особые свойства 1,2-алкандиолов: окисление тетраацетоном свинца и йодной кислотой, внутри- и межмолекулярная дегидратация. Алкоголяты и сложные эфиры гликолей, их практическое применение. Пинаколиновая перегруппировка.
  31. Ациклические и циклические простые эфиры: диэтиловый эфир, эфиры этиленгликоля и диэтиленгликоля, виниловые эфиры, тетрагидрофуран и

- диоксан. Способы их получения и свойства (получение оксониевых соединений, окисление, галогенирование, расщепление).
32. Альфа-окиси, методы их синтеза и свойства: реакции с электрофильными и нуклеофильными реагентами. Окись этилена как сырье для промышленного синтеза.
  33. Методы синтеза предельных и  $\alpha,\beta$ -непредельных альдегидов и кетонов: из спиртов, галоидных алкилов, из карбоновых кислот и их производных, алкенов, алкинов (реакция Кучерова), оксосинтезом, с помощью магнийорганических соединений и альдольно-кетоновой конденсации.
  34. Полярность и поляризуемость карбонильной группы. Особенности строения и реакционной способности альдегидов и кетонов. Реакции нуклеофильного присоединения к оксосоединениям: бисульфита натрия, цианистого водорода, азотистых оснований, спиртов, металлорганических соединений. Свойства продуктов реакции. Реакции Реппе, Фаворского, Принса.
  35. Окислительно-восстановительные реакции оксосоединений. Восстановление до спиртов и углеводов Восстановительное аминирование кетонов. Качественные реакции на альдегиды и кетоны.
  36. Кето-енольная таутомерия оксосоединений. Енолизация под действием кислых и основных агентов. Реакции енольных форм: галогенирование, галоформная реакция, нитрозирование, окисление. Альдольно-кетоновая конденсация (метиленовая и карбонильная компоненты). Кислотный и основной катализ. Реакция Манниха.
  37.  $\alpha,\beta$  - непредельные альдегиды и кетоны. Влияние  $\alpha,\beta$ -сопряжения на химические свойства  $\alpha,\beta$ -непредельных соединений. 1,2- и 1,4-присоединение. Взаимодействие с галогенводородами, водой, цианистым водородом, бисульфитом натрия, магнийорганическими соединениями. Селективное окисление и восстановление. Полимеризация и окисление акролеина. Участие в диеновом синтезе.
  38. Дикарбонильные соединения: глиоксаль, дианетил и его диоксим, ацетилацетон (таутомерия, хелатные металлические производные).
  39. Получение предельных и  $\alpha,\beta$  - непредельных карбоновых кислот: окислением алканов, спиртов, оксосинтезом, гидролизом функциональных производных карбоновых кислот и тригалоидалканов.
  40. Строение и реакционная способность карбоксильной группы. Мезомерия и кислотные свойства карбоксила. Влияние заместителей на константу диссоциации. Свойства солей карбоновых кислот: сухая перегонка (реакция Пириа), электролиз (реакция Кольбе), реакции с алкил- и ацетилгалогенидами.
  41. Реакции карбоновых кислот: получение функциональных производных (солей, галоидангидридов, ангидридов, сложных эфиров, ортоэфиров, амидов, нитрилов, гидразидов, азидов, гидроксамовых кислот). Галогенирование по Геллю-Фольгарту-Зелинскому.
  42. Применение галоидангидридов и ангидридов кислот для синтеза других функциональных производных карбоновых кислот. Сравнение галоидангидридов, ангидридов, сложных эфиров, карбоновых кислот как ацилирующих агентов.
  43. Кетены как внутренние ангидриды. Строение, способы получения, свойства.
  44. Реакция этерификации. Механизм реакции, методы смещения равновесия. Другие методы синтеза сложных эфиров. Свойства сложных эфиров: кислотный и щелочной гидролиз, аммонолиз и алкоголиз, восстановление, реакции с магнийорганическими соединениями. Сложно-эфирная (реакция Кляйзена) и ацилоиновая конденсации.

45. Нитрилы и амиды, их получение и взаимные превращения. Алкоголиз и аммонолиз нитрилов. Гидролиз и восстановление нитрилов и амидов, взаимодействие с магниорганическими соединениями. Перегруппировки амидов (Гофман), азидов кислот (Курциус). Понятие о секстетных нуклеофильных перегруппировках.
46.  $\alpha, \beta$ - Непредельные кислоты: акриловая и метакриловая. Акрилонитрил. Их свойства: присоединение воды, галогеноводородов, аммиак. Реакция Михаэля и реакция цианэтилирования. Полимерные материалы на основе производных акриловой и метакриловой кислот (органическое стекло, нитрон, каучуки).
47. Жиры и входящие в их состав кислоты. Растительные и животные жиры. Гидрогенизация и окисление жиров, щелочной и кислотный гидролиз. Мыла.
48. Двухосновные кислоты: щавелевая, малоновая, янтарная. Отношение их к нагреванию и получение производных. Сложные эфиры щавелевой и малоновой кислот, ангидрид янтарной кислоты, использование их в органическом синтезе (реакция Михаэля, синтез Конрада, альдольно-кратоновая конденсация).
49. Двухосновные непредельные кислоты: фумаровая, малеиновая, их стереохимия, получение производных, реакции по двойной связи. Малеиновый ангидрид в диеновом синтезе.
50. Производные угольной кислоты: фосген, эфиры угольной кислоты, мочевины, уретаны. Эфиры изоциановой кислоты. Использование производных угольной и изоциановой кислот в синтезах.
51. Органические соединения серы: тиоспирты, тиоэфиры. Сопоставление их свойств со свойствами соответствующих кислородсодержащих соединений.
52. Сульфокислоты алифатического ряда. Способы их получения.
53. Методы синтеза алифатических нитросоединений. Механизмы реакций.
54. Строение нитрогруппы (семиполярная связь, мезомерия). Свойства алифатических нитросоединений. Таутомерия, отношение к щелочам и азотистой кислоте. Конденсация с карбонильными соединениями. Ацидолиз первичных алифатических нитросоединений, превращение их в нитрилы.
55. Методы синтеза алифатических аминов
56. Основные и нуклеофильные свойства алифатических аминов. Зависимость основности аминов от их строения (числа и природы заместителей при атоме азота).
57. Реакции с участием аминогруппы: алкилирование и ацилирование аминов; получение и распад четвертичных аммониевых оснований (реакция Гофмана), Взаимодействие первичных, вторичных и третичных аминов с азотистой кислотой. Свойства нитрозопроизводных. Образование изонитрилов и их свойства.
58. Диамины. Методы синтеза этилендиамина и гексаметилендиамина. Синтетические полиамидные волокна.
59. Диазометан, его строение, способы получения. Применение в качестве метилирующего агента, реакции с альдегидами и кетонами, хлорангидами. Понятие о карбенах.
60. Методы синтеза альдегиде- и кетонокислот. Сложно-эфирная конденсация, механизм образования ацетоуксусного эфира.
61. Свойства ацетоуксусной кислоты и ее эфира (взаимодействие с альдегидами, нитрозирующие, конденсация по Михаэлю. Таутомерия ацетоуксусного эфира, выделение таутомерных форм, определение констант кето-енольного равновесия. Реакции кетонной и енольной форм.
62. Синтезы с помощью натрийацетоуксусного эфира. Кетонное и кислотное

расщепление его алкильных и ацильных производных.

63. Методы синтеза  $\alpha, \beta, \gamma$ -оксикислот. Реакции с участием одной или обеих функциональных групп. Отношение оксикислот к действию водоотнимающих средств.
64. Стереохимия оксикислот. Оптические антиподы молочной кислоты. Способы установления абсолютной конфигурации. D - и L-ряды. Проекционные формулы Фишера и правила пользования ими. Винные кислоты и их стереохимия. Диастереомеры, трео-, эритро-и мезоформы. Расщепление рацематов на оптические антиподы.