




МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Дальневосточный федеральный университет»
(ДВФУ)

ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

«СОГЛАСОВАНО»
Руководитель ОП Химия


(подпись) А.А. Капустина
«26» июня 2015г. (Ф.И.О. рук. ОП)

«УТВЕРЖДАЮ»
Заведующая кафедрой
общей, неорганической и
элементоорганической химии

А.А. Капустина
(подпись) (Ф.И.О. зав. каф.)
«26» июня 2015г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ (РПУД)

Органическая химия

Направление 04.03.01- Химия

Профиль «Фундаментальная химия»

Форма подготовки - очная

курс 3 семестр 5, 6

лекции 126 час.

практические занятия час.

лабораторные работы 234 час.

в том числе с использованием МАО лек. 72 час. лаб. раб. 72 час.

в том числе в электронной форме лек. /пр. /лаб. час.

всего часов аудиторной нагрузки 360 час.

в том числе с использованием МАО 144 час.

самостоятельная работа 216 час.

в том числе на подготовку к экзамену 99 час.

курсовая работа / курсовой проект семестр

зачет 5,6 семестр

экзамен 5,6 семестр

Рабочая программа составлена в соответствии с требованиями федерального государственного образовательного стандарта высшего образования, утвержденного приказом Министерства образования и науки РФ от 12.03.2015 № 210

Рабочая программа обсуждена на заседании кафедры органической химии, протокол № 696 (13/15) от «28» мая 2015г.

Заведующая кафедрой органической химии ШЕН д.х.н., профессор Акимова Т.И..

Составители: зав. кафедрой органической химии ШЕН, д.х.н., профессор Акимова Т.И.,
профессор кафедры органической химии ШЕН, д.х.н. Каминский В.А.

Оборотная сторона титульного листа РПУД

I. Рабочая программа пересмотрена на заседании кафедры:

Протокол от «_____» _____ 20__ г. № _____

Заведующий кафедрой _____

(подпись)

II. Рабочая программа пересмотрена на заседании кафедры:

Протокол от «_____» _____ 20__ г. № _____

Заведующая кафедрой _____

(подпись)

АННОТАЦИЯ
к рабочей программе дисциплины
«Органическая химия»

Дисциплина «Органическая химия» входит в базовую часть – Б.1.Б.16.

Органическая химия – одна из основных химических дисциплин в подготовке студента-химика. Ее изучение способствует формированию химического мышления, раскрывает огромный потенциал практического использования органических соединений, позволяет понять суть процессов, лежащих в основе жизнедеятельности.

Общая трудоемкость дисциплины составляет 576 часов (16 зачетных единиц). Из них 126 часов лекций, 234 часов лабораторных работ, 216 часов самостоятельной работы, в том числе 99 часов на подготовку к экзамену.

Дисциплина «Органическая химия» логически и содержательно связана с такими курсами, как общая и неорганическая, физическая, биоорганическая, элементарная органическая химия и др. Знания, полученные в курсе «Органическая химия», используются при изучении ряда фундаментальных дисциплин – «Химические основы биологических процессов», «Высокомолекулярные соединения», «Химическая технология», а также ряда специальных дисциплин, например таких, как «Механизмы органических реакций», «Сtereoхимия», «Органический синтез», «Гетероциклические соединения», «Координационные соединения», «Основы компьютерного моделирования биомолекул», «Химия элементарноорганических соединений» и другие.

Цель освоения дисциплины

- формирование у студентов знаний о закономерностях, лежащих в основе строения и свойств органических соединений, об основных классах органических соединений и их взаимосвязи;

- приобретение знаний, умений и навыков, позволяющих студентам свободно ориентироваться в мире органических соединений и практически работать с органическими веществами.

Задачи практикума:

1. Формирование и закрепление знаний теоретического материала курса органической химии путем знакомства с методами синтеза и свойствами основных классов органических соединений в лабораторных условиях.

2. Формирование умений и экспериментальных навыков синтеза, очистки, идентификации органических веществ.

3. Формирование знаний и умений работы с литературными источниками и электронными базами при поиске сведений о способах синтеза и свойствах веществ.

4. Приобретение умения проводить обработку результатов химических экспериментов, анализировать, делать выводы.

Для освоения дисциплины «Органическая химия» у студентов должны быть сформированы следующие предварительные компетенции:

1. Знание основных принципов построения органических молекул
2. Знание основных классов органических соединений и их взаимосвязи.
3. Знание правил безопасного обращения с легколетучими и огнеопасными веществами.

Планируемые результаты обучения по данной дисциплине (знания, умения, владения), соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы, характеризуют этапы формирования следующих общепрофессиональных и профессиональных компетенций:

Код и формулировка компетенции	Этапы формирования компетенции	
ОПК-1 способностью использовать полученные знания теоретических основ фундаментальных разделов химии при решении профессиональных задач	Знает	Основные законы химии, принципы построения веществ, закономерности химических реакций Основные закономерности, определяющие связь между строением и свойствами органических соединений. Методы установления строения органических соединений (на уровне общих представлений).
	Умеет	Применять общие положения и закономерности к конкретным органическим соединениям и органическим реакциям. Предлагать пути синтеза органических соединений из определенных исходных веществ (на несложных примерах)
	Владеет	Навыками решения задач, в том числе практического характера, в области органической химии Навыками планирования эксперимента в области органической химии

ОПК-6 знанием норм техники безопасности и умением реализовать их в лабораторных и технологических условиях	Знает	<p>Основные опасности и риски, связанные с работой с химическими веществами</p> <p>Основные нормы и правила техники безопасности при работе в химической лаборатории.</p> <p>Правила поведения в случае возникновения нештатной ситуации в лаборатории.</p>
	Умеет	Планировать и организовать химический эксперимент с минимизацией рисков
	Владеет	<p>Навыками безопасной работы с химическими соединениями</p> <p>Навыками использования оборудования, необходимого для обеспечения безопасной работы в лабораторных и технологических условиях</p>
ПК-1 способностью выполнять стандартные операции по предлагаемым методикам	Знает	<p>Основные методы выделения, очистки и идентификации органических соединений.</p> <p>Знает способы синтеза и реакции основных классов органических соединений</p>
	Умеет	<p>Находить в литературе необходимые методики и обеспечить воспроизведение стандартной операции по ним</p> <p>Обеспечить грамотное аппаратное оформление эксперимента</p>
	Владеет	Навыками практической работы по выполнению стандартных операций по известным методикам.
ПК-3 владением системой фундаментальных химических понятий	Знает	<p>Основные законы химии, принципы построения веществ, закономерности химических реакций</p> <p>Основные факторы (электронные и пространственные), определяющие протекание органических реакций ;</p> <p>Механизмы наиболее важных типов органических реакций</p>
	Умеет	Предсказывать на основе фундаментальных химических понятий свойства конкретных органических соединений, исходя из их структуры, и предполагать структуру соединений, исходя из их свойств и физических методов анализа.
	Владеет	Навыками предсказания основных свойств органических соединений, исходя из их строения, и навыками определения строения, исходя из их свойств и физических методов анализа.
ПК-7	Знает	Основные физические и химические свой-

владением методами безопасного обращения с химическими материалами с учетом их физических и химических свойств		ства химических материалов, могущие представлять опасность при работе с ними Основные виды опасностей, связанных с работой с органическими веществами (взрыво-, пожароопасность, токсичность и др.) Правила хранения органических соединений
	Умеет	Планировать и организовать химический эксперимент с минимизацией рисков
	Владеет	Навыками безопасной работы с органическими соединениями. Навыками использования оборудования, необходимого для обеспечения безопасной работы и ликвидации нештатных ситуаций при работе с органическими веществами

Для формирования вышеуказанных компетенций в рамках дисциплины «Органическая химия» применяются следующие методы активного/интерактивного обучения: лекции- визуализации, проблемные лекции, лекции-беседы, исследовательский метод.

I. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ КУРСА (лекции 126 ч, МАО 72 ч).

Модуль 1. Введение. Основные положения теории строения органических соединений. Электронные эффекты в органической химии (20 ч).

Тема 1 . Введение. Предмет органической химии (2 ч).

Этапы развития органической химии. Причины многообразия органических соединений. Роль органической химии в развитии химической промышленности и в жизни общества.

Тема 2. Основные положения теории строения органических соединений. Виды изомерии (6 ч).

С использованием методов активного обучения - Метод визуализации (6 ч).

Виды изомерии. Хиральность, асимметрический атом углерода, энантиомеры, диастереомеры, мезо-формы; проекции Фишера. Оптическая изомерия органических соединений без асимметрических атомов углерода.

Принципы номенклатуры органических соединений. Стереохимическая (Z,E- и R,S-) номенклатура.

Тема 3. Основные положения теории строения органических соединений. Классификация органических реакций (4 ч).

Классификация реагентов и реакций. Понятие о субстрате и реагенте. Нуклеофильные, электрофильные, радикальные реагенты. Основные закономерности, определяющие протекание органических реакций. Одно- и многостадийные реакции, их энергетические профили. Роль скоростьопределяющей (лимитирующей) стадии. Промежуточные частицы многостадийных реакций (интермедиаты): радикалы, катионы, анионы, карбены, арины.

Термодинамический и кинетический контроль реакций. Понятие о механизме органической реакции.

Тема 4. Электронные эффекты в органической химии (8 ч).

С использованием методов активного обучения - - проблемные лекции (6 ч).

Особенности электронной структуры органических соединений. Сопряжение и делокализация электронной плотности. Концепция резонанса; резонансные структуры. Электронные эффекты заместителей. Индуктивный и мезомерный эффекты. Примеры групп с +I, -I, +M, -M-эффектами. Влияние электронных эффектов заместителей на стабильность и реакционную способность органических соединений и интермедиатов. Динамические электронные эффекты (поляризуемость). Пространственные эффекты, их влияние на реакционную способность. Внешние факторы (растворители, катализаторы).

Важнейшие методы исследования органических соединений. Химические и физические методы установления строения.

Модуль 2. Углеводороды (28 ч).

Тема 1. Алканы, циклоалканы (4 ч).

С использованием методов активного обучения - Метод визуализации (6 ч).

Методы синтеза, свойства. Природа связей C-C и C-H. Понятие о конформациях и их отличии от пространственных конфигураций. Проекция Ньюмена. Химические реакции алканов; доминирование радикальных реакций S_R . Реакционная способность, региоселективность и регионаправленность этих реакций. Реакции деструкции алканов; термический и каталитический крекинг.

Пространственное строение молекул циклоалканов. Угловое и торсионное напряжение. Сравнительная устойчивость циклов разной величины. Конформационный анализ циклогексана. Конформации кресла и ванны; аксиальные и экваториальные связи. Сходство реакций

алканов и циклоалканов. Специфика химического поведения циклопропана.

Тема 2. Алкены (8 ч).

С использованием методов активного обучения - - проблемные лекции (3 ч).

Методы синтеза алкенов. Специфика связи $C=C$. Реакции электрофильного присоединения (Ad_E). π -Комплексы. Основные типы интермедиатов при двухстадийных реакциях. Регио- и стереонаправленность реакций. Реакции радикального присоединения Ad_R . Присоединение бромоводорода по Хараши, присоединение тетрагалогенметанов. Радикальная полимеризация. Реакции с металлокомплексным катализом: метатезис, гидроформилирование алкенов. Фотодимеризация алкенов как пример перициклической реакции.

Окислительные реакции алкенов. Реакции аллильного положения алкенов. Стабильность аллильных радикалов. Аллильное галогенирование.

Тема 3. Алкадиены, алкины (6 ч).

Типы диенов. Строение аллена, стереохимия его производных. Сопряженные диены. Особенности электронного строения. Галогенирование и гидрогалогенирование диенов. Реакции олиго- и полимеризации диенов. Диеновый синтез. Перегруппировка Коупа для 1,5-диенов.

Способы синтеза алкинов. Природа связи $C\equiv C$; сравнение со связью $C=C$. Электрофильное присоединение к алкинам. Нуклеофильное присоединение спиртов. Олиго- и полимеризация. SN -кислотность терминальных ацетиленов. Окислительная конденсация терминальных алкинов. Ацетилен-алленовая изомеризация. Восстановление алкинов до цис- и транс-алкенов.

Тема 4. Арены (10 ч).

С использованием методов активного обучения - проблемные лекции, лекции беседы (3 ч).

Понятие ароматичности. Строение бензола. Правило Хюккеля. Примеры карбо- и гетероциклических ароматических и антиароматических систем. Способы получения аренов. Реакции электрофильного замещения в бензольном ядре. Механизм реакции S_E . Правила ориентации. Электрофильные реакции конденсированных аренов (нафталина, антрацена).

Радикальное присоединение хлора к бензольному ядру. Восстановление бензольного ядра. Реакции бензильного положения. Окисление боковых цепей аренов до карбоновых кислот, альдегидов и кетон. Окисление конденсированных аренов до хинонов.

Модуль 3. Производные углеводородов (24 ч).

Тема 1. Галогенпроизводные углеводородов (8 ч).

С использованием методов активного обучения - проблемные лекции, лекции- беседы (6 ч).

Методы получения галогенопроизводных Характер связи $C_{sp^3} - NaI$. Атом галогена как уходящая группа (нуклеофуг). Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода. Основные характеристики S_N1 и S_N2 - реакций (кинетика, стереохимия). Стереoeлектронный контроль реакции. Понятие о нуклеофильности. Амбидентные анионы, принцип ЖМКО. Реакции элиминирования. Механизмы E1, E2, E1cb. Стереохимия элиминирования: син- и анти-элиминирование. Направление элиминирования; правила Зайцева и Гофмана. Нуклеофильное замещение галогена в ароматическом ядре. Механизм присоединения-отщепления S_NAr . Механизм отщепления-присоединения (аринный механизм).

Тема 2. Металлоорганические соединения (2 ч).

Литий- и магнийорганические соединения. Методы синтеза. Строение реактивов Гриньяра. Равновесие Шленка Металлоорганические соединения как нуклеофилы.. Получение и свойства литийдиалкилкупратов.

Тема 3. Гидроксилпроизводные углеводородов (8 ч).

С использованием методов активного обучения - проблемные лекции и лекции-беседы (4 ч).

Спирты. Методы синтеза. Свойства. Амфотерность спиртов. Нуклеофильное замещение гидроксильной группы. Спирты и алкоголяты как нуклеофилы. Получение простых эфиров. Образование сложных эфиров. Реакции дегидратации спиртов. Перегруппировка Вагнера-Меервейна и пинаколиновая перегруппировка. Реакции окисления спиртов.

Фенолы. Методы получения. Сравнение кислотно-основных свойств фенолов и спиртов. Кислотность нитрофенолов. Феноляты как нуклеофилы; получение простых эфиров фенолов. О-ацилирование фенолов. Влияние группы OH на реакции электрофильного замещения в

ароматическом ядре. Перегруппировка Фриса. Реакции со слабыми электрофилами. Окисление фенолов.

Тема 4. Простые эфиры (2 ч).

Образование оксониевых солей. Краун-эфиры. Понятие о межфазном катализе. Эпоксиды. Регионаправленность раскрытия цикла при кислотном катализе и в условиях S_N2 .

Тема 5. Амины (4 ч).

С использованием методов активного обучения - лекции-беседы (2 ч).

Методы получения. Свойства. Сравнение основных свойств алифатических и ароматических аминов. Алкилирование и ацилирование аминов. Взаимодействие с азотистой кислотой. Проба Хинсберга. Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. Реакции электрофильного замещения в бензольном ядре ароматических аминов. Защита аминогруппы.

Модуль 4. Карбонильные соединения. Углеводы (18 ч).

Раздел 1. Карбонильные соединения (10 ч).

Тема 1. Монокарбонильные соединения (6 ч).

С использованием методов активного обучения - проблемные лекции (6 ч).

Способы получения. Строение карбонильной группы. Реакции нуклеофильного присоединения O-, S-, N-нуклеофилов. Механизм реакции, кислотный и основной катализ. Реакции с C-нуклеофилами. Альдольно-кратоновая конденсация. Реакции родственные альдольной конденсации. Бензоиновая конденсация. Реакция с фосфоранами (реакция Виттига). Реакции окисления и восстановления. Пинаконовое восстановление. Диспропорционирование ароматических альдегидов по Канниццаро.

Тема 2. Дикарбонильные соединения (2 ч).

С использованием методов активного обучения - проблемная лекция и лекция беседа(2 ч).

Способы синтеза 1,2-, 1,3- 1,4-, 1,5-дикарбонильных соединений. Синтез гетероциклов на основе 1,2-, 1,3- 1,4-, 1,5-дикарбонильных соединений. Синтез карбоциклов внутримолекулярной альдольной конденсацией. Специфика 1,3-дикетонов, состояние кето-енольного равновесия, СН-кислотность. Алкилирование, ацилирование β -дикетонов, конденсация с альдегидами.

Тема 3. α,β -Непредельные альдегиды и кетоны. Хиноны. (2 ч).

α,β -Непредельные альдегиды и кетоны. Методы получения. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения галогеноводородов, аминов, циановодорода, литий- и магнийорганических соединений. Реакция Михаэля. Хиноны. Сходство и различие хинонов и α,β -непредельных кетонов. Взаимодействие хинонов с нуклеофильными реагентами. Хиноны как окислители и как диенофилы.

Раздел 2. Углеводы (8 ч).

Тема 1. Моносахариды (6 ч).

С использованием методов активного обучения - проблемные лекции (4 ч).

Моносахариды и полисахариды. Классификация и стереохимия моноз. Стереохимия альдоз и кетоз в проекциях Фишера. Конфигурационные ряды. Циклические полуацетали α - и β -Аномеры. Формулы Хеурса для аномерных моносахаридов. Мутаротация глюкозы, конформации пиранозного цикла. Реакции моносахаридов, циклической и открытой форм глюкозы. Получение гликозидов. Синтез простых и сложных эфиров моносахаридов. Окисление альдоз. Образование озазонов. Синтез моносахаридов по Килиани-Фишеру и деградация по Вольфу-Руфу.

Тема 2. Дисахариды. Полисахариды. (2 ч).

Дисахариды (биозы) восстанавливающие и невосстанавливающие. Мальтоза, целлобиоза, лактоза, сахароза. Полисахариды: целлюлоза и крахмал.

Модуль 5. Карбоновые кислоты и их производные.

Нитросоединения (18 ч).

Раздел 1. Карбоновые кислоты и их производные (14 ч).

Тема 1. Монокарбоновые кислоты и их производные (6 ч)

С использованием методов активного обучения - проблемная лекция и лекция беседа(6 ч).

Методы синтеза. Строение карбоксильной группы. Физико-химические свойства кислот: ассоциация, диссоциация, влияние заместителей на кислотность. Реакции нуклеофильного замещения с O-, N-нуклеофилами. Получение сложных эфиров, галогенангидридов, ангидридов, амидов, нитрилов и их реакции с нуклеофилами. Эфиры, сложно-эфирная и ацилоиновая конденсации. Амиды, перегруппировки

Гофмана и Курциуса. Реакции восстановления. Кетен. Получение, свойства.

Тема 2. Двухосновные кислоты (2 ч).

С использованием методов активного обучения - лекция беседа(2 ч).

Методы синтеза. Главные представители. Малоновая кислота: синтезы карбоновых кислот на основе малонового эфира. Метиленовая активность: реакция Михаэля, конденсация с альдегидами (Кневенагель).

Тема 3. α,β -Непредельные кислоты (2 ч).

Способы синтеза. Реакции присоединения по двойной C=C-связи. Стереохимия присоединения галогена и гидроксирования перекислотами по Вагнеру (KMnO₄). Фумаровая и малеиновая кислоты. Ацетилендикарбоновая кислота.

Тема 4. Гетерофункциональные соединения (4 ч).

С использованием методов активного обучения - проблемная лекция и лекция беседа(2 ч).

Альдегидо- и кетокислоты. Получение и свойства. Ацетоуксусный эфир, кето-енольная таутомерия, амбидентный характер енолят-аниона. Реакции алкилирования и ацилирования. Синтезы карбоновых кислот и карбонильных соединений на основе ацетоуксусного эфира. Кислотное и кетонное расщепление.

Раздел 2. Нитросоединения (4 ч)

С использованием методов активного обучения - проблемная лекция и лекция -беседа(2 ч).

Тема 1. Нитроалканы (2 ч).

Методы синтеза. Строение нитрогруппы. Амбидентный характер нитрит-иона. Кислотность и таутомерия нитроалканов. Реакции нитроалканов с азотистой кислотой. Конденсация с карбонильными соединениями. Восстановление в амины.

Тема 2. Ароматические нитросоединения (2 ч). Восстановление нитроаренов в кислой и щелочной средах. Промежуточные продукты восстановления нитрогруппы (нитрозосоединения, арилгидроксиламины, азокси-, азо- и гидразосоединения). Бензидиновая перегруппировка. Восстановление одной нитрогруппы в полинитроаренах.

Модуль 6. Диазо- и азосоединения. Гетероциклические соединения (18 ч).

Раздел 1. Диазосоединения. Азосоединения (6 ч).

С использованием методов активного обучения - проблемная лекция и лекция- беседа(6 ч).

Тема 1. Ароматические диазо- и азосоединения (2 ч).

Ароматические диазо- и азосоединения. Реакции диазотирования первичных ароматических аминов. Условия диазотирования в зависимости от строения амина. Механизм, природа диазотирующего агента. Строение и устойчивость солей диазония. Стабильные ковалентные формы диазосоединений. Кислотно-основные равновесия с участием катиона арендиазония.

Тема 2. Реакции диазосоединений (4 ч).

Реакции диазосоединений с выделением азота: замена диазогруппы на гидроксил-, галоген-, циан-, нитрогруппу и водород. Реакции арилирования солями диазония ароматических соединений (Гомберг).

Реакции диазосоединений без выделения азота: восстановление до арилгидразинов, азосочетание. Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Азо- и диазосоставляющие, условия сочетания с аминами и фенолами. Азокрасители.

Раздел 2. Гетероциклические соединения (12 ч).

С использованием методов активного обучения - проблемная лекция и лекция - беседа(6 ч).

Тема 1. Пятичленные гетероциклы (6 ч).

Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Фуран, тиофен, пиррол. Методы синтеза. Ароматичность. Реакции электрофильного замещения. Индол. Синтез и свойства. Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами. Пиразол, имидазол. Основные методы синтеза, представление об электронном строении, ароматичности и химических свойствах.

Тема 2. Шестичленные гетероциклы (4 ч).

Шестичленные ароматические гетероциклы. Пиридин и хинолин. Методы синтеза. Ароматичность. Основность. Реакции электрофильного и нуклеофильного замещения. N-оксид пиридина и хинолина и их использование в синтезах. Свойства алкил-, amino-, гидроксипроизводных пиридина.

Тема 3. Шестичленные азотистые гетероциклы с двумя гетероатомами (2 ч).

Шестичленные азотистые гетероциклы с двумя гетероатомами. Пиримидин. Способы построения пиримидинового ядра, основанные

на взаимодействии мочевины и ее производных с малоновым эфиром, эфирами β -альдегида- и β -кетокислот. Сходство и различие химических свойств пиридина и пиримидина. Урацил, цитозин, тимин, пурин

II. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ПРАКТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ КУРСА

Лабораторный практикум (234 ч). МАО 72 ч.

5 Семестр – 108 ч. МАО 36 ч.

Занятие 1. Тема: Техника безопасности при работе в лаборатории органической химии. Знакомство с лабораторной посудой и оборудованием (6 ч).

РАЗДЕЛ 1. Методы выделения, очистки и идентификации органических веществ. Выделение органических соединений из природных объектов (48 ч).

Тема 1. Методы выделения, очистки и идентификации органических веществ (36 ч).

План занятия:

- Изучение экспериментальной установки, режимов ее работы
- Получения у преподавателя допуска к выполнению лабораторной работы
- Выполнение эксперимента
- Обработки экспериментальных данных. Расчет погрешностей
- Оформление письменного отчета и сдача его на проверку преподавателю

Лабораторная работа № 1. Перекристаллизация. Идентификация вещества методом смешанной пробы (12 ч).

С использованием методов активного обучения – исследовательский метод, 12 ч.

Лабораторная работа № 2. Разгонка смеси двух жидкостей. Определение плотности вещества. Идентификация по физическим константам (12 ч).

С использованием методов активного обучения – исследовательский метод, 12 ч.

Лабораторная работа № 3. Хроматография: колоночная, тонкослойная на Al_2O_3 и на пластинках silufol или сорбфил. Разделение смесей веществ (6 ч).

С использованием методов активного обучения – метод визуализации, 6 ч.

Лабораторная работа № 4. Перегонка в вакууме (6 ч).

Тема 2. Выделение органических соединений из природных объектов

(12 ч). С использованием методов активного обучения – исследовательский метод, 6 ч.

План занятия:

- Изучение экспериментальной установки, режимов ее работы
- Получения у преподавателя допуска к выполнению лабораторной работы

- Выполнение эксперимента

- Обработки экспериментальных данных. Расчет погрешностей

- Оформление письменного отчета и сдача его на проверку преподавателю

Лабораторная работа № 5. Выделение кофеина из чая (знакомство с видами экстракции и возгонкой) (12 ч).

РАЗДЕЛ 2. Синтезы органических соединений (54 ч).

Тема 1. Окисление (12 ч) (выполнение одной из нижеперечисленных лабораторных работ).

План занятия:

- Изучение экспериментальной установки, режимов ее работы

- Получения у преподавателя допуска к выполнению лабораторной работы

- Выполнение эксперимента

- Обработки экспериментальных данных. Расчет погрешностей

- Оформление письменного отчета и сдача его на проверку преподавателю

Лабораторные работы № 1:

1. Ацетон. Получение 2,4-ДНФГ, идентификация методом ТСХ.

2. Получение ароматических карбоновых кислот.

3. Циклогексанон.

Тема 2. Ацилирование (24 ч) (выполнение двух из нижеперечисленных лабораторных работ).

План занятия:

- Изучение экспериментальной установки, режимов ее работы

-Получения у преподавателя допуска к выполнению лабораторной работы

-Выполнение эксперимента

-Обработки экспериментальных данных. Расчет погрешностей

-Оформление письменного отчета и сдача его на проверку преподавателю

Лабораторные работы № 2:

1. Диизобутиловый эфир винной кислоты. Перекристаллизация полумикрометодом.

2. Пропилацетат

3. Ацетилсалициловая кислота. Полумикроперекристаллизация.

4. 2-Бензонафтол. Полумикроперекристаллизация.

5. Бензимидазол . Полумикроперекристаллизация.

Тема 3. Альдольно-кетоновая конденсация (12 ч)

План занятия:

-Изучение экспериментальной установки, режимов ее работы

-Получения у преподавателя допуска к выполнению лабораторной работы

-Выполнение эксперимента

-Обработки экспериментальных данных. Расчет погрешностей

-Оформление письменного отчета и сдача его на проверку преподавателю

Лабораторные работы № 3: Альдольно-кетоновая конденсация.

Заключительное занятие. Отчеты (6 ч).

6 Семестр – 126 ч. МАО 36 ч.

Тема 4. Галогенирование (12 ч). (выполнение одной из нижеперечисленных лабораторных работ).

План занятия:

-Изучение экспериментальной установки, режимов ее работы

-Получения у преподавателя допуска к выполнению лабораторной работы

-Выполнение эксперимента

-Обработки экспериментальных данных. Расчет погрешностей

-Оформление письменного отчета и сдача его на проверку преподавателю

Лабораторные работы № 4:

1. Бромэтан

2. 2-Бромпропан
3. 1,2-Дибромэтан

Тема 5. Синтезы с помощью металлоорганических соединений (12 ч) (выполнение одной из нижеперечисленных лабораторных работ).

План занятия:

- Изучение экспериментальной установки, режимов ее работы
- Получения у преподавателя допуска к выполнению лабораторной работы
- Выполнение эксперимента
- Обработки экспериментальных данных. Расчет погрешностей
- Оформление письменного отчета и сдача его на проверку преподавателю

Лабораторные работы № 5:

1. 2-Метилбутанол-2
2. 3-Метилпентанол-3
3. 1,2-Дифенилэтанол
4. Бензгидрол
5. α -Метилстирол

Тема 6. Диазотирование (12 ч) (выполнение одной из нижеперечисленных лабораторных работ).

План занятия:

- Изучение экспериментальной установки, режимов ее работы
- Получения у преподавателя допуска к выполнению лабораторной работы
- Выполнение эксперимента
- Обработки экспериментальных данных. Расчет погрешностей
- Оформление письменного отчета и сдача его на проверку преподавателю

Лабораторные работы № 6:

1. Фенол
2. Иодбензол

РАЗДЕЛ 3. Идентификация органических соединений (48 ч).
С использованием методов активного обучения –Метод проектов, исследовательский метод, 18 ч.

Работа строится по методу проектов. Каждый студент получает индивидуальное задание – задачу, состоящую из трех неизвестных ве-

ществ, для которых в результате выполнения работы он должен установить принадлежность к классу органических соединений, строение и подтвердить это методом ИК спектроскопии. На последнем занятии проводится обсуждение полученных результатов, защита проекта.

Тема 1. Установление принадлежности веществ к классу органических соединений.

Лабораторная работа № 1. Установление принадлежности веществ к классу органических соединений (6 ч).

Тема 2. Идентификация органических соединений

Лабораторная работа № 2. Получение функциональных производных и очистка (30 ч)

Лабораторная работа № 3. Идентификация очищенных веществ по физическим константам и ИК спектру.(12 ч).

РАЗДЕЛ 4. Литературный синтез, 36 ч.

С использованием методов активного обучения – исследовательский метод, 18 ч.

Тема 1. Работа с электронными базами по поиску литературных данных для синтеза органических соединений (6 ч).

Тема 2. Синтез заданного вещества (30 ч).

1. Подготовка исходных веществ к синтезу, очистка (6 ч).
2. Синтез заданного вещества, его идентификация (24 ч.)

Примеры веществ, получаемых в литсинтезе:

1. 2-(2-Оксоциклогексилметил)циклогексанон.
2. 2-(Оксоциклопентилметил)циклогексанон.
3. 2,6-бис(2-оксоциклогексилметил)циклогексанон
4. 2,5-бис(2-оксоциклогексилметил)циклопентанон.
5. 3-Броманилин
6. 1-Иод-4-хлорбензол
7. орто-Иоданизол
8. Фенилглиоксальгидрат
9. N,N-Дифенациланилин
10. 5-Диметиламино-2,4-добензоил-3-фенилпентен-1
11. 2,4-Дибензоил-5-морфолино-3-3-фенилпентен-1 и др.

Заключительное занятие. Отчеты (6 ч).

III. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ

Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы обучающихся по дисциплине «Органическая химия» представлено в Приложении 1 и включает в себя:

план-график выполнения самостоятельной работы по дисциплине, в том числе примерные нормы времени на выполнение по каждому заданию;

характеристика заданий для самостоятельной работы обучающихся и методические рекомендации по их выполнению;

требования к представлению и оформлению результатов самостоятельной работы;

критерии оценки выполнения самостоятельной работы

IV. КОНТРОЛЬ ДОСТИЖЕНИЯ ЦЕЛЕЙ КУРСА

№ п/п	Контролируемые разделы / темы дисциплины	Коды и этапы формирования компетенций	Оценочные средства		
			текущий контроль	промежуточная аттестация	
1.	<p>Лабораторный практикум 5 Семестр: Занятие 1. Тема: Техника безопасности при работе в лаборатории органической химии. Раздел 1. Тема 1. Методы выделения, очистки и идентификации органических веществ. Лабораторные работы № 1-4 Тема 2. Выделение органических соединений из природных объектов Лабораторная работа № 5</p>	ОПК-6 ПК-7	Знает	1. Групповое обсуждение правил техники безопасности (УО-4). 2. Собеседование (УО-1) -получение допуска к выполнению лабораторных работ № 1-5. 3. Выполнение лабораторных работ № 1-5 (ПР-6), написание и сдача отчета . 4. Групповое обсуждение (УО-4) лекционного материала по Модулям ;№ 1-2. 5. Собеседование (УО-1) по домашним заданиям по Модулям № 1-2. 6. Тестовый контроль (ПР-1) по Модулям № 1-2. 7. Написание контрольных работ № 1-2	Вопросы к зачету № 1-15. Экзаменационные вопросы №№ 1-7.
			Умеет		
			Владеет		

				(ПР-2) по лекционному материалу Модулей № 1-2.	
2.	<p align="center">Раздел 2. Синтезы органических соединений</p> <p>Тема 1. Окисление. Лабораторная работа № 1</p> <p>Тема 2. Ацилирование. Лабораторная работа № 2.</p> <p>Тема 3. Альдольно-кратоновая конденсация. Лабораторная работа № 3.</p>	ПК-1	Знает	<p>1. Собеседование (УО-1) -получение допуска к выполнению лабораторных работ № 1-3.</p> <p>2. Выполнение лабораторных работ № 1-3 (ПР-6), написание и сдача отчета .</p> <p>3. Групповое обсуждение (УО-4) лекционного материала по Модулю ;№ 3.</p> <p>4. Собеседование (УО-1) по домашним заданиям по Модулю № 3.</p> <p>5. Тестовый контроль (ПР-1) по Модулю № 3.</p> <p>6. Написание контрольной работы № 3 (ПР-2) по лекционному материалу Модуля № 3.</p>	<p>Вопросы к зачету № 16-30.</p> <p>Экзаменационные вопросы №№ 8-15.</p>
			Умеет		
			Владеет		
3.	<p align="center">6 Семестр Раздел 2. Синтезы органических соединений</p> <p>Тема 4. Галогенирование. Лабораторная работа № 4.</p> <p>Тема 5. Синтезы с помощью металлоорганических соединений. Лабораторная работа № 5.</p>	ПК-1	Знает	<p>1. Собеседование (УО-1) -получение допуска к выполнению лабораторных работ № 4-6.</p> <p>2. Выполнение лабораторных работ № 4-6 (ПР-6), написание и сдача отчета .</p> <p>3. Групповое обсуждение (УО-4) лекционного материала по</p>	<p>Вопросы к зачету № 31-45.</p> <p>Экзаменационные вопросы №№ 16-23.</p>
			Умеет		

	торная работа № 5. Тема 6. Диазотирование. Лабораторная работа № 6.		Владеет	Модулю № 4. 4. Собеседование (УО-1) по домашним заданиям по Модулю № 4. 5. Тестовый контроль (ПР-1) по Модулю № 4. 6. Написание контрольной работы № 1 (ПР-2) по лекционному материалу Модуля № 4.	
4.	Раздел 3. Идентификация органических соединений Тема1. Установление принадлежности вещества к классу. Лабораторная работа № 1. Тема 2. Идентификация органических соединений. Лабораторные работы № 2-3.	ПК-3	Знает	1. Собеседование (УО-1) -получение допуска к выполнению лабораторных работ № 1-3. 2. Выполнение лабораторных работ № 1-3 (ПР-6), написание и сдача отчета . 3. Групповое обсуждение (УО-4) лекционного материала по Модулю ;№ 5. 4. . Собеседование (УО-1) по домашним заданиям по Модулю № 4. 5. Тестовый контроль (ПР-1) по Модулю № 4. 6. Написание контрольной работы № 2 (ПР-2) по лекционному материалу Модуля № 5.	Вопросы к зачету № 46-60. Экзаменационные вопросы №№ 24-31.
		Умеет			
		Владеет			
5.	Раздел 4. Литературный синтез Тема 1. Работа с электронными базами по поиску литературных данных для синтеза органических соединений Тема 2. Синтез за-	ОПК-1	Знает	1. Собеседование (УО-1) по получение допуска к выполнению литературного синтеза. 2. Выполнение литературного синтеза (ПР-6), защита отчета. 3. Групповое обсуждение (УО-4) лекционного материала по	Вопросы к зачету № 61-75. Экзаменационные вопросы №№ 32-35.
			Умеет		

	данного вещества \ Заключительное занятие. Защита отчетов.		Владеет	Модулю ;№ 6. 4. . Собеседование (УО-1) по домашним заданиям по Модулю № 6. 5. Тестовый контроль (ПР-1) по Модулю № 6. 5. Написание конт- рольной работы № 3 (ПР-2) по лекцион- ному материалу Модуля № 6.	
--	---------------------------------------------------------------------------------	--	---------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--

Типовые контрольные задания, методические материалы, определяющие процедуры оценивания знаний, умений и навыков и (или) опыта деятельности, а также критерии и показатели, необходимые для оценки знаний, умений, навыков и характеризующие этапы формирования компетенций в процессе освоения образовательной программы, представлены в Приложении 2.

V. СПИСОК УЧЕБНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Основная литература (электронные и печатные издания)

1. Каминский, В. А. Органическая химия. В 2-х ч. Учебник для академического бакалавриата / В.А. Каминский. - 2-е изд., испр. и доп. - Москва: Издательство Юрайт, 2017. – 287с. – 1 часть, 314 с -2 часть.

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:836819&theme=FEFU>

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:836801&theme=FEFU>

2. Каминский, В. А. Органическая химия: тестовые задания, задачи, вопросы: учебное пособие для академического бакалавриата / В.А. Каминский.- 2-е изд., испр. и доп. - Москва: Издательство Юрайт, 2017. – 289с.

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:237181&theme=FEFU>

3. Шабаров Ю. С. Органическая химия [Электронный ресурс]: учебник. — Электрон. дан. — СПб.: Лань, 2011. — 848 с.
http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=4037

4. Березин, Д.Б. Органическая химия [Электронный ресурс]: учебное пособие / Д.Б. Березин, О.В. Шухто, С.А. Сырбу [и др.]. — Электрон. дан. — СПб.: Лань, 2014. — 238 с.
http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=44754

5. Резников, В.А. Сборник задач и упражнений по органической химии [Электронный ресурс]: учебное пособие. — Электрон. дан. — СПб.: Лань, 2014. — 286 с.
http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=44763

**Дополнительная литература
(печатные и электронные издания)**

1. Каминский, В. А. Органическая химия: учебное пособие. Гриф МО РФ. / В. А. Каминский. - Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та, 2004. - 594 с. <http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:7298&theme=FEFU>

2. Органическая химия : учебник для вузов [в 2 кн.] : кн. 2 . Специальный курс / [Н. А. Тюкавкина, С. Э. Зурабян, В. Л. Белобородов и др.] ; под ред. Н. А. Тюкавкиной. Москва : Дрофа, 2009. 592 с
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:703553&theme=FEFU>

3. Нейланд, О.Я. Органическая химия / О.Я. Нейланд. - М.: Химия, 1990. — 751 с.
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:29181&theme=FEFU>

4. Шабаров Ю.С. Органическая химия в 2-х кн. / Ю.С. Шабаров. - М.: Химия, 1994. — Кн. 1-2.
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:20752&theme=FEFU>

5. Терней, А. Современная органическая химия в 2-х кн. / А. Терней. - М.: Мир, 1981. — Кн. 1-2.
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:44873&theme=FEFU>

Перечень информационных технологий и программного обеспечения

1. <http://e.lanbook.com/>
2. <http://www.studentlibrary.ru/>
3. <http://znanium.com/>
4. <http://www.nelbook.ru/>
5. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/org.html> – методические материалы химфака МГУ
6. www.masterorganicchemistry.com – учебные материалы по орг. Химии

VI. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ

Рекомендации по планированию и организации времени, отведенного на изучение дисциплины

Время, отведённое на самостоятельную работу, должно быть использовано обучающимся планомерно в течение семестра.

Планирование – важнейшая черта человеческой деятельности. Для организации учебной деятельности эффективным вариантом является использование средств, напоминающих о стоящих перед вами задачах, и их последовательности выполнения. В роли таких средств могут быть ИТ-технологии (смартфоны, планшеты, компьютеры и т.п.), имеющие приложения/программы по организации распорядка дня/месяца/года и сигнализирующих о важных событиях, например, о выполнении заданий по дисциплине «Органическая химия».

Регулярность – первое условие поисков более эффективных способов работы. Рекомендуется выбрать день/дни недели для регулярной подготовки по дисциплине «Органическая химия», это позволит мо-

рально настроиться на выполнение поставленных задач, подготовиться к ним и выработать правила выполнения для них, например, сначала проработка материала лекций, чтение первоисточников, затем выделение и фиксирование основных идей. Рекомендуемое среднее время два часа на одно занятие.

Описание последовательности действий обучающихся при изучении дисциплины

В соответствии с целями и задачами дисциплины студент изучает на занятиях и дома разделы лекционного курса, готовится к практическим занятиям, проходит контрольные точки текущей аттестации, включающие разные формы проверки усвоения материала (собеседование, тестирование и др.).

Освоение дисциплины включает несколько составных элементов учебной деятельности:

1. Внимательное чтение рабочей программы учебной дисциплины (помогает целостно увидеть структуру изучаемых вопросов). В ней содержится перечень контрольных испытаний для всех разделов и тем, включая экзамен; указаны сроки сдачи заданий, предусмотренных учебной программой курса дисциплины «Органическая химия».

2. Неотъемлемой составной частью освоения курса является посещение лекций и их конспектирование. Глубокому освоению лекционного материала способствует предварительная подготовка, включающая чтение предыдущей лекции, работу с учебниками.

3. Регулярная подготовка к практическим занятиям и активная работа на них, включающая:

- повторение материала лекции по теме;
- знакомство с планом занятия и списком основной и дополнительной литературы, с рекомендациями по подготовке к занятию;
- изучение научных сведений по данной теме в разных учебных пособиях;
- чтение первоисточников и предлагаемой дополнительной литературы;

– посещение консультаций с целью выяснения возникших сложных вопросов при подготовке к практическим занятиям.

4. Подготовка к экзамену (в течение семестра), повторение материала всего курса дисциплины.

Рекомендации по работе с литературой

Изучение дисциплины следует начинать с проработки тематического плана лекций, уделяя особое внимание структуре и содержанию темы и основных понятий. Изучение «сложных» тем следует начинать с составления логической схемы основных понятий, категорий, связей между ними. Целесообразно прибегнуть к классификации материала, в частности при изучении тем, в которых присутствует большое количество незнакомых понятий, категорий, теорий, концепций, либо насыщенных информацией типологического характера.

При работе с литературой обязательно выписывать все выходные данные по каждому источнику. Можно выписывать кратко основные идеи автора и иногда приводить наиболее яркие и показательные цитаты (с указанием страниц). Ищите аргументы «за» или «против» идеи автора.

Чтение научного текста является частью познавательной деятельности. Ее цель – извлечение из текста необходимой информации. От того насколько осознанна читающим собственная внутренняя установка (найти нужные сведения, усвоить информацию полностью или частично, критически проанализировать материал и т.п.) во многом зависит эффективность осуществляемого действия.

Используйте основные установки при чтении научного текста:

1. информационно-поисковая (задача – найти, выделить искомую информацию);

2. усваивающая (усилия читателя направлены на то, чтобы как можно полнее осознать и запомнить как сами сведения излагаемые автором, так и всю логику его рассуждений);

3. аналитико-критическая (читатель стремится критически осмыслить материал, проанализировав его, определив свое отношение к нему);

4. творческая (создает у читателя готовность в том или ином виде – как отправной пункт для своих рассуждений, как образ для действия по аналогии и т.п. – использовать суждения автора, ход его мыслей, результат наблюдения, разработанную методику, дополнить их, подвергнуть новой проверке).

Для работы с научными текстами применяйте следующие виды чтения:

1. библиографическое – просматривание карточек каталога, рекомендательных списков, сводных списков журналов и статей за год и т.п.;

2. просмотровое – используется для поиска материалов, содержащих нужную информацию, обычно к нему прибегают сразу после работы со списками литературы и каталогами, в результате такого просмотра читатель устанавливает, какие из источников будут использованы в дальнейшей работе;

3. ознакомительное – подразумевает сплошное, достаточно подробное прочтение отобранных статей, глав, отдельных страниц, цель – познакомиться с характером информации, узнать, какие вопросы вынесены автором на рассмотрение, провести сортировку материала;

4. изучающее – предполагает доскональное освоение материала; в ходе такого чтения проявляется доверие читателя к автору, готовность принять изложенную информацию, реализуется установка на предельно полное понимание материала;

5. аналитико-критическое и творческое чтение – два вида чтения близкие между собой тем, что участвуют в решении исследовательских задач. Первый из них предполагает направленный критический анализ, как самой информации, так и способов ее получения и подачи автором; второе – поиск тех суждений, фактов, по которым или в связи с которыми, читатель считает нужным высказать собственные мысли.

Основным для студента является изучающее чтение – именно оно позволяет в работе с учебной литературой накапливать знания в профессиональной области.

При работе с литературой можно использовать основные виды систематизированной записи прочитанного:

1. Аннотирование – предельно краткое связное описание просмотренной или прочитанной книги (статьи), ее содержания, источников, характера и назначения.

2. Планирование – краткая логическая организация текста, раскрывающая содержание и структуру изучаемого материала.

3. Тезирование – лаконичное воспроизведение основных утверждений автора без привлечения фактического материала.

4. Цитирование – дословное выписывание из текста выдержек, извлечений, наиболее существенно отражающих ту или иную мысль автора.

5. Конспектирование – краткое и последовательное изложение содержания прочитанного.

Подготовка к практическим и лабораторным занятиям

При подготовке к практическим занятиям рекомендуется пользоваться материалами лекций, рекомендованной литературой и ресурсами интернет. Вопросы, которые вызывают затруднение при подготовке, должны быть заранее сформулированы и озвучены во время занятий в аудитории для дополнительного разъяснения преподавателем. Ответы, выносимые на обсуждение, должны быть тщательно подготовлены и по ним составлена схема (план), которой студент пользуется на занятии. При ответе надо логически грамотно выражать и обосновывать свою точку зрения, свободно оперировать понятиями и категориями. При самостоятельном решении задач нужно обосновывать каждый этап решения, исходя из теоретических положений курса.

Освоение лабораторного практикума

1. Перед каждым лабораторным занятием просмотреть относящийся к данному занятию теоретический и методический материал, используя, в частности, учебное пособие:

Акимова, Т. И. Лабораторные работы по органической химии / Т. И. Акимова, Л. Н. Дончак, Н. П. Багина. - Владивосток : Изд-во Дальневост. ун-та, 2006. - 154 с.

и подготовиться к собеседованию, предшествующему выполнению лабораторной работы.

2. После выполнения работы подготовиться к собеседованию с представлением отчета о выполненной работе.

3. Перед выполнением литературного синтеза – предоставление реферата по данным литературного поиска. После выполнения синтеза –

предоставление реферата, включающего описание проведенного синтеза.

Рекомендации по получению допуска к лабораторной работе по результатам собеседования (УО-1)

Студент допускается к выполнению лабораторной работы только после получения разрешения (допуска) преподавателя. Собеседование складывается из следующих этапов.

1. *Теоретическая часть.* Студент должен подготовить и знать соответствующий раздел теоретической части курса органической химии. Должен представлять, какой способ синтеза или какое свойство соединения определенного класса демонстрируется проводимой им лабораторной работой. Каков механизм протекающего процесса, какие побочные продукты способны образоваться в данных условиях и как их можно избежать или уменьшить. Действия должны быть грамотными и теоретически обоснованными.

2. Обсуждаются *схемы приборов*, которые потребуются в процессе работы, их грамотное использование и правильное название всех элементов установки. Знать *технику эксперимента*, без правильного применения которой трудно получить желаемый результат.

3. Требуется подробно рассказать *о ходе выполнения работы* с пояснением всех стадий используемого метода: количествах исходной смеси на каждом этапе, используемых растворителях, времени контакта реагентов, хроматографическом исследовании хода эксперимента и результатах разделения и др.

4. Требуется ответить на вопросы *по технике безопасной работы* с используемыми веществами.

Если студент знает теоретическую часть работы, четко и грамотно представляет цель и свои действия в процессе эксперимента, он получает допуск к выполнению лабораторной работы.

Выполнение лабораторной работы (ПР-6)

Приступая к работе, студент должен знать цель работы и четко представлять свои действия на данном этапе.

Работа выполняется под наблюдением преподавателя, к которому студент в любой момент может обратиться за советом и помощью и, если возникнет такая необходимость, откорректировать свои действия.

Выполнение эксперимента сопровождается описанием всех стадий работы и обязательно *наблюдений в лабораторном журнале*.

Перед началом эксперимента в журнал записывают: дату, номер лабораторной работы, название, цель работы.

Дается рисунок используемого прибора.

После этого приступают к *выполнению эксперимента*, параллельно фиксируя в журнале все последовательные стадии работы и происходящие изменения. Это должно быть не переписывание методики из методических указаний, а

описание внимательного наблюдателя, которое позволит потом, если эксперимент не приведет к нужному результату, понять, от какой стадии следует откорректировать применяемый метод и изменить условия проведения.

Лабораторный журнал с описанным экспериментом после каждой лабораторной работы представляется преподавателю, который оценивает грамотность действий студента на всех стадиях работы, его экспериментальное мастерство. Обсуждаются результаты работы и определяется дальнейший этап работы. Выставляется оценка, учитываемая в рейтинге по данной дисциплине.

Выделенные вещества подвергают очистке, доводят их до индивидуальности, описывают внешний вид, определяют физические константы (т.пл., т. кип, показатель преломления и др.) и готовят образцы, если это потребуется, для физических методов анализа: ИК- и ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Критерий оценки лабораторной работы.

Работа зачитывается, если студент

- показал прочные знания теоретической части курса, в соответствии с которой проводится выполняемая лабораторная работа,
- продемонстрировал грамотные экспериментальные умения,
- четко и наблюдательно описал эксперимент,
- грамотно проанализировал результаты работы и понял, на какой стадии и как надо откорректировать эксперимент, чтобы улучшить результат,
- достиг заданной цели работы.

Подготовка к экзамену

В процессе подготовки к экзамену, следует ликвидировать имеющиеся пробелы в знаниях, углубить, систематизировать и упорядочить знания. Особое внимание следует уделить организации подготовки к

экзаменам. Для этого важны следующие моменты - соблюдение режима дня: сон не менее 8 часов в сутки; занятия заканчивать не позднее, чем за 2-3 часа до сна; прогулки на свежем воздухе, неустойчивые занятия спортом во время перерывов между занятиями. Наличие полных собственных конспектов лекций является необходимым условием успешной сдачи экзамена. Если пропущена какая-либо лекция, необходимо ее восстановить, обдумать, устранить возникшие вопросы, чтобы запоминание материала было осознанным. Следует помнить, что при подготовке к экзаменам вначале надо просмотреть материал по всем вопросам сдаваемой дисциплины, далее отметить для себя наиболее трудные вопросы и обязательно в них разобраться. В заключение еще раз целесообразно повторить основные положения.

VII. МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Лекционная аудитория (мультимедийный проектор, настенный экран, ноутбук),

Химические лаборатории с вытяжными шкафами, водоснабжением, муфельные печи, сушильные шкафы, рН-метры, нагревательные приборы, химическая посуда, реактивы. Дистиллятор.

Анализатор углерода, водорода, азота Termofinnigan Flash EA ser. 1112, аналитические весы различных марок, инфракрасный спектрофотометр Perkin-Elmer Spectrum BX, ультрафиолетовый спектрофотометр Cintra 5, жидкостный хромато-масс-спектрометр LC/MSD 1100 Series, газовый хромато-масс-спектрометр GC/MSD 6890Plus/5973N, жидкостный хроматограф LC-6A Shimadzu, весы электронные лабораторные MW-тип, вакуумный насос ВН-461М, вакуумный насос Камовского, микроскоп МЛ-6, прибор для определения температуры плавления, роторный испаритель ИР-162



Приложение 1

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Дальневосточный федеральный университет»
(ДФУ)

ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ САМОСТОЯ-
ТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ**

по дисциплине «Органическая химия»
Направление подготовки 04.03.01 Химия
профиль «Фундаментальная химия»
Форма подготовки очная

Владивосток

2015

План-график выполнения самостоятельной работы по дисциплине

№ п/п	Дата/сроки выполнения	Вид самостоятельной работы	Примерные нормы времени на выполнение	Форма контроля
Семестр 5. Модули 1-3				
1.	1-4 неделя (сентябрь)	Изучение материала лекций и рекомендованной литературы. Решение домашних заданий. Подготовка к лабораторным работам. Подготовка к контрольным работам.	27 часов	1. Получение допуска к лабораторным работам (УО-1). 4. Оценка участия в групповом обсуждении (УО-4) лекционного материала. 3. Оценка выполнения домашних заданий. 4. Тестовый контроль (ПР-1). 5. Контрольная работа №1
2.	5-10 недели (октябрь-ноябрь)	Изучение материала лекций и рекомендованной литературы. Решение домашних заданий. Подготовка к лабораторным работам. Подготовка к контрольным работам.	27 часов	1. . Получение допуска к лабораторным работам (УО-1). 4. Оценка участия в групповом обсуждении (УО-4) лекционного материала. 3. Оценка выполнения домашних заданий. 4. Тестовый контроль (ПР-1). 5. Контрольная работа №2
3.	11- 16 недели (ноябрь-декабрь)-	Изучение материала лекций и рекомендованной литературы. Решение домашних заданий. Подготовка к лабораторным работам.	27 часов	1. . Получение допуска к лабораторным работам (УО-1). 4. Оценка участия в групповом обсуждении

		Подготовка к контрольным работам.		(УО-4) лекционного материала. 3. Оценка выполнения домашних заданий. 4. Тестовый контроль (ПР-1). 5. Контрольная работа №3
4.	Январь	Подготовка к экзамену	45 часов	Экзамен
Семестр 6. Модули 4-6				
1.	1-4 недели (февраль)	Изучение материала лекций и рекомендованной литературы. Решение домашних заданий. Подготовка к лабораторным работам. Подготовка к контрольным работам.	12 часов	1. . Получение допуска к лабораторным работам (УО-1). . 2. Оценка участия в групповом обсуждении (УО-4) лекционного материала. 3. Оценка выполнения домашних заданий. 4. Тестовый контроль (ПР-1). 5. Контрольная работа № 1
2	5-10 недели (март-апрель)	Изучение материала лекций и рекомендованной литературы. Решение домашних заданий. Подготовка к лабораторным работам. Подготовка к контрольным работам.	12 часов	1. . Получение допуска к лабораторным работам (УО-1). . 2. Оценка участия в групповом обсуждении (УО-4) лекционного материала. 3. Оценка выполнения домашних заданий. 4. Тестовый контроль (ПР-1). 5. Контрольная работа № 2
3.	11- 16 недели (май-июнь)-	Изучение материала лекций и рекомендованной литерату-	12 часов	1. . Получение допуска к лабораторным

		ры. Решение домашних заданий и тестов. Подготовка к лабораторным работам. Подготовка к контрольным работам.		работам (УО-1). . 2.Оценка участия в групповом обсуждении (УО-4) лекционного материала. 3. Оценка выполнения домашних заданий. 4. Тестовый контроль (ПР-1). 5.Контрольная работа № 3
4.	Июнь	Подготовка к экзамену	54 часа	Экзамен

Характеристика заданий для самостоятельной работы студентов и методические рекомендации по их выполнению

1. Методические рекомендации для подготовки к лабораторным работам

Самостоятельная работа студентов является неотъемлемой составной частью процесса подготовки специалистов.

Под самостоятельной работой студента понимается часть учебной планируемой работы, которая выполняется по заданию и при методическом руководстве преподавателя, без его непосредственного участия. Самостоятельная работа направлена на усвоение системы научных и профессиональных знаний, формирование умений и навыков, приобретение опыта самостоятельной творческой деятельности.

Самостоятельная работа студентов включает в себя подготовку к лабораторным работам, описание проделанной экспериментальной работы с приведением расчетов, графиков, таблиц и выводов, подготовка к защите теории по работе, самоконтроль знаний по теме работы с помощью вопросов к каждой работе, подготовка к коллоквиумам, индивидуальное написание и защиту реферата.

Для качественного выполнения лабораторных работ каждый студент должен заранее подготовиться к очередной работе. Подготовка складывается из изучения цели, задач и содержания лабораторной работы, повторения теоретического материала, относящегося к работе, и теоретическом ознакомлении со свойствами химических веществ до выполнения работы. К выполнению работы студент допускается только

после собеседования с преподавателем.

Для подготовки к собеседованию по лабораторным работам и выполнению работ используется пособие: см. Приложение 3 (см. ссылку 4 в списке литературы): Акимова, Т. И. Лабораторные работы по органической химии / Т. И. Акимова, Л. Н. Дончак, Н. П. Багина. - Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та, 2006. - 154 с. <http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:234080&theme=FEFU>

Неподготовленные студенты к выполнению лабораторной работы не допускаются

2. Методические рекомендации для подготовки к устному и письменному опросу

Собеседование является одной из составляющих учебной деятельности студента по овладению знаниями. Целью собеседования является определение качества усвоения лекционного материала и части дисциплины, предназначенной для самостоятельного изучения.

Задачи, стоящие перед студентом при подготовке к устному опросу:

1. закрепление полученных ранее теоретических знаний;
2. выработка навыков самостоятельной работы;
3. выяснение подготовленности студента к будущей практической работе.

Тема собеседования известна и проводится оно по сравнительно недавно изученному материалу, в соответствии с перечнем тем и вопросов для подготовки.

Преподаватель готовит задания либо по вариантам, либо индивидуально для каждого студента. По содержанию работа может включать теоретический материал, задачи, тесты, расчеты и т.п. выполнению работы предшествует инструктаж преподавателя.

Ключевым требованием при подготовке к собеседованию выступает творческий подход, умение обрабатывать и анализировать информацию, делать самостоятельные выводы, обосновывать целесообразность и эффективность предлагаемых рекомендаций и решений проблем, чётко и логично излагать свои мысли. Подготовку к собеседованию следует начинать с повторения соответствующего раздела учебника, учебных пособий по данной теме и конспектов лекций.

Самостоятельная работа студентов по изучению отдельных тем дисциплины включает поиск учебных пособий по данному материалу, проработку и анализ теоретического материала, самоконтроль знаний по данной теме с помощью контрольных вопросов и заданий.

Наиболее подходящим учебным пособием для самостоятельной подготовки домашних и тестовых заданий, для подготовки к контрольным работам и экзаменам является пособие как первого, так и второго издания:

1. Каминский, В. А. Органическая химия: тестовые задания, задачи, вопросы : учебное пособие / В.А. Каминский. - Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та, 2006. - 255 с.
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:237181&theme=FEFU>

2. Каминский, В. А. Органическая химия: тестовые задания, задачи, вопросы: учебное пособие для академического бакалавриата / В.А. Каминский.- 2-е изд., испр. и доп. - Москва: Издательство Юрайт, 2017. – 289с.

Это пособие тесно связано с лекционным материалом, изложенным в учебнике:

1. Каминский, В. А. Органическая химия: учебное пособие. Гриф МО РФ. / В. А. Каминский. - Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та, 2004. - 594 с.

И переизданным в 2017г. И переизданным в 2017г.:

Каминский, В. А. Органическая химия. В 2-х ч. Учебник для академического бакалавриата / В.А. Каминский. - 2-е изд., испр. и доп. - Москва: Издательство Юрайт, 2017. – 287с. – 1 часть, 314 с -2 часть.

Ниже приводятся примеры таких заданий.

Тестовые задания для самопроверки

1. СРЕДИ ПЕРЕЧИСЛЕННЫХ ГРУПП ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМ МЕЗОМЕРНЫМ

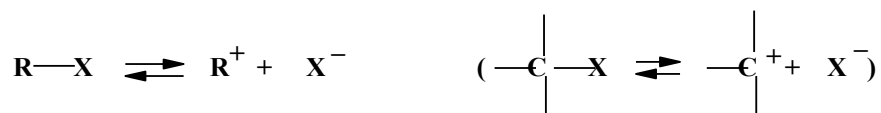
ЭФФЕКТОМ (В СОПРЯЖЕННОЙ СИСТЕМЕ!) ОБЛАДАЕТ

1) F 2) $\text{CH}=\text{O}$ 3) $\text{C}\equiv\text{N}$ 4) CF_3

1. *ВОЗРАСТАНИЕ* ВЕЛИЧИНЫ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО
ИНДУКТИВНОГО
ЭФФЕКТА ЗАМЕСТИТЕЛЯ

1) $-\text{CHCl}_2$ 2) $-\text{CF}_3$ 3) $-\text{CHBr}_2$ 4) $-\text{CH}_2\text{Br}$

3. Первой и в то же время скоростью определяющей стадией реакций, протекающих по механизмам *мономолекулярного* нуклеофильного замещения (S_N1) и *мономолекулярного* элиминирования (E1) является диссоциация по схеме:



(X – гетероатомный заместитель, например, атом галогена)

Напротив, в альтернативных механизмах *бимолекулярного* нуклеофильного замещения (S_N2) и *бимолекулярного* элиминирования (E2) диссоциация не происходит.

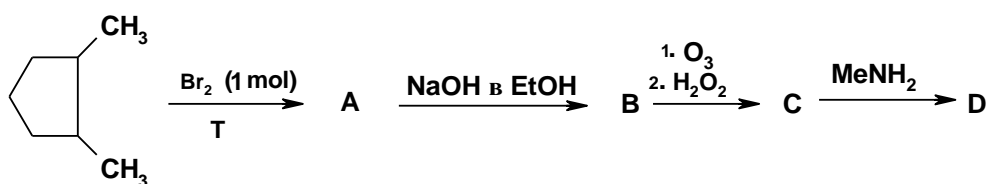
Какие субстраты проявляют бóльшую склонность реагировать по мономолекулярным механизмам?

1) CH_3-CH_2-Br или $(CH_3)_3C-Br$ 2) $CH_3-CH(OCH_3)-Br$ или $CH_3O-CH_2-CH_2-Br$

Объясните свой выбор. Предложите какие-либо другие субстраты, имеющие склонность к реагированию по мономолекулярным механизмам

Вопросы для самостоятельной работы при подготовке к устному опросу и к контрольным работам

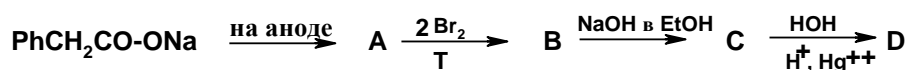
1. Написать структурные формулы и назвать *ациклические* изомеры состава C_6H_{12} ; указать возможность стереоизомерии и привести названия стереоизомеров по стереохимической номенклатуре.
2. Получение и химические свойства 2,3-диметилбутандиола-2,3
3. Написать уравнение и механизм реакции нитрования *мета*-нитрофенола
- 4.



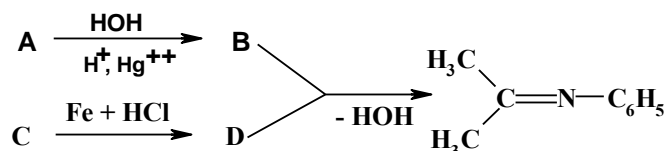
5. Написать цепочку реакций:

6. Получить 4-гидрокси-4-метилпентин-2 из пропина.

7. Написать структурные формулы и назвать *циклические* изомеры состава C_4H_8O ; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.
8. Химические свойства *пара*-крезола (*пара*-метилфенола)
9. Написать уравнения и механизмы реакций взаимодействия 2-бромбутана с продуктом, получаемым действием амида натрия на пропин (подсказка: данные реакции конкурируют)
10. Написать цепочку реакций:
Получить 1,4-бутандиол из этанола
11. Написать и назвать изомеры *ациклических* углеводородов состава C_5H_8 ; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре (обратите внимание на стереохимию !!)
12. Получение и химические свойства эпоксициклопентана
13. Написать уравнение и механизм реакции тозилата 1-(4-метоксифенил)этанола с ацетатом натрия в уксусной кислоте.
- 14.



15. Написать серию реакций:



16. Получить гидрохинон (1,4-дигидроксibenзол) из бензола.

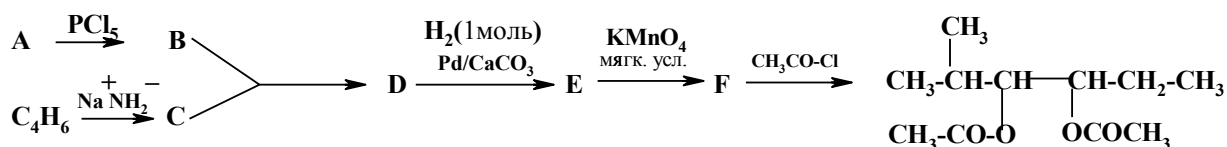
17.

18. Написать и назвать изомеры соединений состава C_3H_6O ; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.

19. Химические свойства *мета*-аминотолуола.

20. Расположить в порядке *увеличения* кислотности: 1) *Мета*-нитрофенол; 2) *Пара*-крезол (4-метилфенол); 3) *Трет*-бутанол; 4) 2,4-динитрофенол; 5) Бутанол-1; 6) *Пара*-нитрофенол.

21.

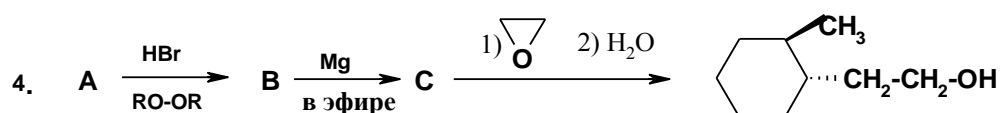


22. Получить циклопентилциклогексан из бромциклогексана, бромциклопентана и неорганических реагентов (подсказка: один из них - CuBr)

23. Написать и назвать изомеры соединений состава $C_3H_4Br_2$; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.

24. Химические свойства этилбензола.

25. Написать уравнение и механизм взаимодействия бутена-2 с натрием в жидком аммиаке.



26.

27. Найти А; определить предпочтительную конформацию конечного пр-та

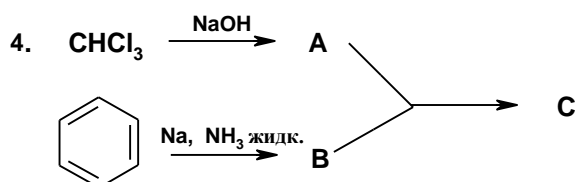
28. Из каких двух более простых соединений можно в одну стадию получить 5,8-диметил-1,4,4а,5,8,8а-гексагидронафталиндион-1,4?

29. Написать и назвать изомеры *ациклических* соединений состава C_6H_{10} ; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре. Указать более термодинамически устойчивые изомеры и для одного из них написать две наиболее устойчивые *конформации*.

30. Химические свойства винилметилового эфира.

31. Написать уравнение и механизм реакции, протекающей при действии кислот на циклогександиол-1,2.

32.



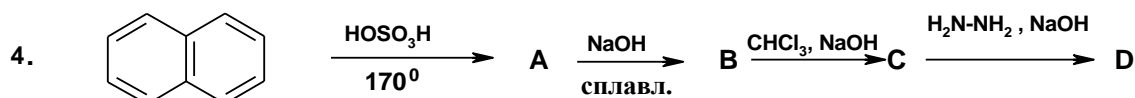
33. Получить *para*-бензохинон из бензола

34. Написать и назвать изомеры соединений состава C_3H_6FI ; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.

35. Химические свойства диметилциклогексиламина.

36. Написать уравнение и механизм нуклеофильного замещения для того из изомеров из вопроса 1, который вступает в такие реакции особенно легко. Реагент и условия выберите сами.

37.



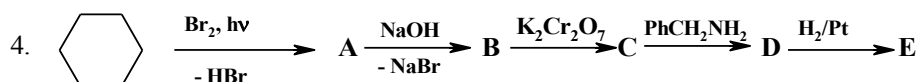
38. Получить 2-метилциклогексанол из метилциклогексана.

39. Написать и назвать изомеры соединений состава $C_4H_{10}O$; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.

40. Химические свойства эпоксипропана.

41. Расположить в ряд по *возрастающей* лёгкости взаимодействия с бромом

42.



43. при освещении: 1. 2-Метилпентан 2. 2-Фенилпентан 3. Гексан.

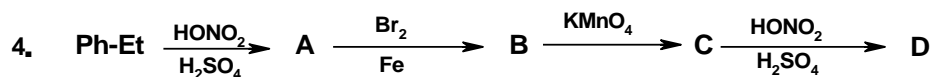
4. 1,1-Дифенилпентан 5. 1-Фенилпентан. *Объяснить* свой выбор.

44. Получить 2-бром-5-нитробензальдегид из толуола.

45. Написать и назвать *циклические* изомеры соединений состава $C_4H_6Br_2$; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.

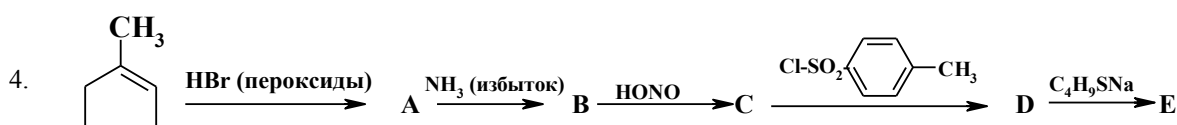
46. Химические свойства гександиола-2,5

47. Написать уравнение и механизм взаимодействия брома с циклогексеном; изобразить более выгодную конформацию продукта реакции.

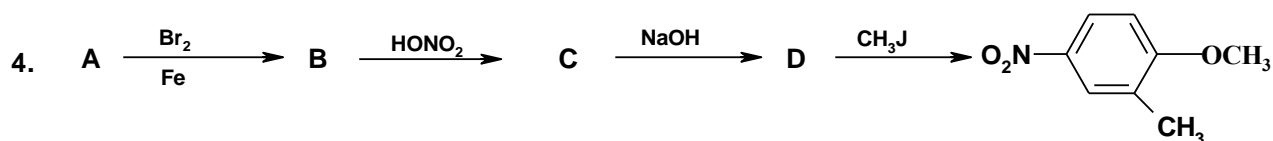


48.

49. Получить 2-гидрокси-2-метилбутан из пропина и бромэтана.
50. Написать и назвать изомеры *ароматических* соединений состава $C_8H_9NO_2$; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.
51. Химические свойства бутиллития.
52. Написать уравнение и механизм реакции нитрования 1-ацетил-3-метилбензола (3-метилацетофенона).
- 53.



54. Получить циклобутан из метана
55. Написать и назвать изомеры циклических спиртов состава $C_5H_{10}O$; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.
56. Химические свойства метилциклогексана.
57. Написать уравнение и *механизм* взаимодействия 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидронафталина с бромом. Представить *наиболее выгодную конформацию* продукта реакции.
58. Получить 3-амино-2,2-диметилбутан из 2,3-диметилбутандиола-2,3

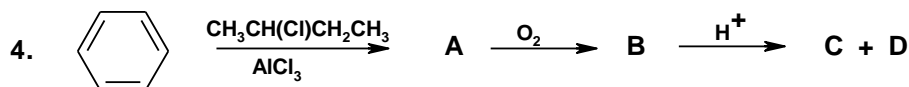


59.

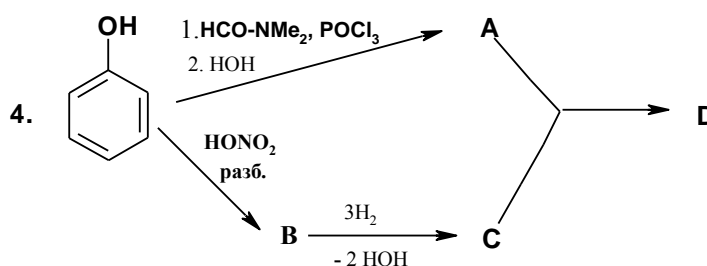
Вопросы для домашних заданий

1. Написать и назвать изомеры диеновых спиртов состава C_5H_8O ; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре. Для каких изомеров имеются устойчивые конформации, в которых четыре атома углерода находятся в одной плоскости? Как называются такие конформации?

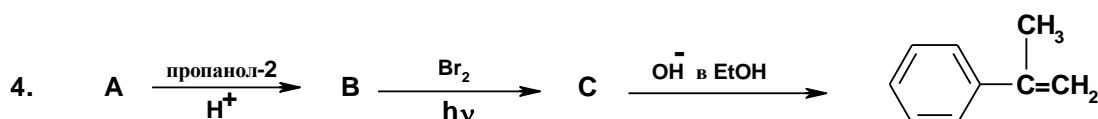
- Химические свойства трибутиламина .
- Какие реакции могут происходить при нагревании 3-метилпентана выше 500°?



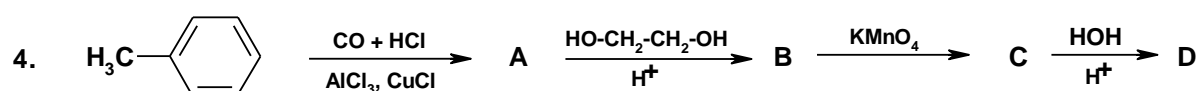
- Получить *трет*-бутилнитрит (*трет*-бутиловый эфир азотистой кислоты) из 2-метилпропена (изобутилена).
- Написать и назвать изомеры простых эфиров состава $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.
- Химические свойства этиленгликоля (1,2-дигидроксиэтана).
- S-2-бромпентан вводят в реакции: 1. С ацетатом натрия в уксусной кислоте; 2. С PhCH_2S^- в диметилформамиде. Написать уравнения реакций. В каком случае продукт реакции оптически активен, а в каком – неактивен?
-



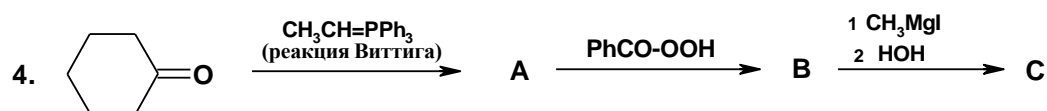
- Получить 1,4-дибромбутен-2 из этанола.
- Написать и назвать изомеры *циклических* простых эфиров состава $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.
- Химические свойства изопропилтозилата
- Написать уравнение и механизм реакции циклогексиламина с азотистой кислотой.
-



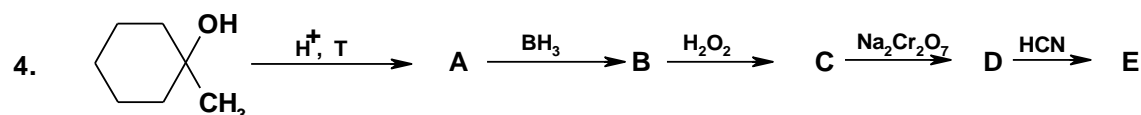
17. Получить 3,3-диметилбутанон-2 из 2,3-диметилбутена-2.
18. Написать и назвать изомеры двухатомных спиртов состава $C_5H_{12}O_2$; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.
19. Химические свойства 2-гидроксинафталина (β -нафтола).
20. Написать уравнение и механизм реакции циклогексанола с HCl .
- 21.



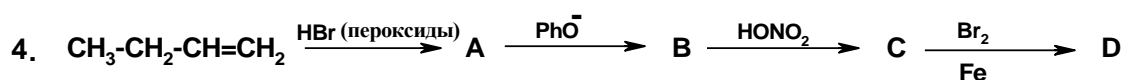
22. Получить аллилбромид из пропанола.
23. Написать и назвать изомеры соединений состава C_9H_{10} , присоединяющих 1 моль брома; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.
24. Химические свойства 1,3-дихлорпропена.
25. Написать механизм присоединения брома к двум стереоизомерным соединениям из вопроса 1. Какие стереоизомеры продуктов присоединения образуются при этом?



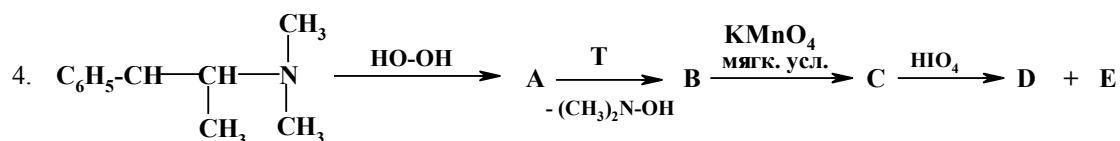
- 26.
27. Получить 2-гидроксибензальдегид из бензола.
28. Написать и назвать изомеры карбонильных соединений состава $C_5H_8O_2$; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.
29. Химические свойства продукта восстановления одного из изомеров из вопроса 1 (на Ваш выбор)
30. Написать уравнение и механизм реакции сульфирования *мета*-нитрофенола.
- 31.



32. Получить полистирол из бензола и этанола.
33. Написать и назвать изомеры *циклических* соединений состава C_4H_8O ; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.
34. Химические свойства $(Pr)_2CuLi$
35. Написать уравнение механизм дегидратации 2-метилциклопентанола при действии кислот.
- 36.



37. Получить циклогександиол-1,2 из циклогексана.
38. Написать и назвать изомеры *ациклических* соединений состава $C_4H_6Br_2$; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.
39. Химические свойства изопропилбензола
40. Написать уравнение и *механизм* реакции с *водным* раствором $NaCN$
41. для одного из изомеров из вопроса 1, в котором вступает в реакцию *только один* атом брома (а второй неактивен). Учтите – субстрат (дибромид) *в воде нерастворим!* Как выйти из положения?
- 42.
43. При добавлении каталитического количества пероксида $RO-OR$ к



раствору алкена в органическом растворителе произошла реакция, в результате которой образовался 1,1,1,3-тетрахлорпентан. Определить алкен и растворитель.

3. Самоподготовка к промежуточной аттестации - экзамену

К аттестации допускаются студенты, успешно выполнившие лабораторный практикум, показавшие на собеседованиях уверенные знания теоретической части дисциплины, получившие положительные оценки при написании контрольных работ.

Непосредственная подготовка к аттестации осуществляется по вопросам, представленным в рабочей учебной программе и рассмотренным при собеседованиях, а также рекомендованным для самостоятельного изучения.

В экзаменационные билеты входят все вопросы, рассмотренные в контрольных работах и при самостоятельной подготовке (см. выше). Примеры экзаменационных билетов приведен в Приложении 2.

Критерии оценки самостоятельной работы

Подготовка к лабораторным работам оценивается в ходе устного опроса по пятибалльной системе.

Отчеты по лабораторным работам составляются студентами индивидуально и защищаются устно, оцениваются по пятибалльной системе.

По теме для самостоятельного изучения студенты опрашиваются устно на консультациях согласно графику, оцениваются по пятибалльной системе.

Оценка «Отлично»

- А) Задание выполнено полностью.
- Б) Отчет/ответ составлен грамотно.
- В) Ответы на вопросы полные и грамотные.
- Г) Материал понят, осознан и усвоен.

Оценка «Хорошо»

- А), Б) - те же, что и при оценке «Отлично».
- В) Неточности в ответах на вопросы, которые исправляются после уточняющих вопросов.
- Г) Материал понят, осознан и усвоен.

Оценка «Удовлетворительно»

- А), Б) - те же, что и при оценке «Отлично».
- В) Неточности в ответах на вопросы, которые не всегда исправляются после уточняющих вопросов.
- Г) Материал понят, осознан, но усвоен не достаточно полно.

Оценка «Неудовлетворительно»

- А) Программа не выполнена полностью.

Б) Устный отчет и ответы на вопросы не полные и не грамотные.

В) Материал не понят, не осознан и не усвоен.



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Дальневосточный федеральный университет»
(ДФУ)

ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ

по дисциплине «Органическая химия»
Направление подготовки 04.03.01 Химия
профиль «Фундаментальная химия»
Форма подготовки очная

Владивосток
2015

I. Паспорт оценочных средств по дисциплине «Органическая химия»

Код и формулировка компетенции	Этапы формирования компетенции	
ОПК-1 способностью использовать полученные знания теоретических основ фундаментальных разделов химии при решении профессиональных задач	Знает	<p>Основные законы химии, принципы построения веществ, закономерности химических реакций</p> <p>Основные закономерности, определяющие связь между строением и свойствами органических соединений.</p> <p>Методы установления строения органических соединений (на уровне общих представлений).</p>
	Умеет	<p>Применять общие положения и закономерности к конкретным органическим соединениям и органическим реакциям;</p> <p>Предлагать пути синтеза органических соединений из определенных исходных веществ (на несложных примерах)</p>
	Владеет	<p>Навыками решения задач, в том числе практического характера в области органической химии</p> <p>Навыками планирования эксперимента в области органической химии</p>
ОПК-6 знанием норм техники безопасности и умением реализовать их в лабораторных и технологических условиях	Знает	<p>Основные опасности и риски, связанные с работой с химическими веществами</p> <p>Основные нормы и правила техники безопасности при работе в химической лаборатории.</p> <p>Правила поведения в случае возникновения нештатной ситуации в лаборатории.</p>
	Умеет	<p>Планировать и организовать химический эксперимент с минимизацией рисков</p>
	Владеет	<p>Навыками безопасной работы с химическими соединениями</p> <p>Навыками использования оборудования, необходимого для обеспечения безопасной работы в лабораторных и технологических условиях</p>
ПК-1 способностью выполнять стандартные операции по предлагаемым методикам	Знает	<p>Основные методы выделения, очистки и идентификации органических соединений.</p> <p>Знает способы синтеза и реакции основных классов органических соединений</p>
	Умеет	<p>Находить в литературе необходимые методики и обеспечить воспроизведение стандартной операции по ним</p> <p>Обеспечить грамотное аппаратное</p>

		оформление эксперимента
	Владеет	Навыками практической работы по выполнению стандартных операций по известным методикам.
ПК-3 владением системой фундаментальных химических понятий	Знает	Основные законы химии, принципы построения веществ, закономерности химических реакций. Основные факторы (электронные и пространственные), определяющие протекание органических реакций ; Механизмы наиболее важных типов органических реакций
	Умеет	Предсказывать свойства конкретных органических соединений, исходя из их структуры, и предположить структуру соединений, исходя из их свойств и физических методов анализа.
	Владеет	Навыками предсказания основных свойств органических соединений, исходя из их строения, и навыками определения строения, исходя из их свойств. Навыками решения относительно несложных задач по синтезу органических соединений
ПК-7 владением методами безопасного обращения с химическими материалами с учетом их физических и химических свойств	Знает	Основные физические и химические свойства химических материалов, могущие представлять опасность при работе с ними Основные виды опасностей, связанных с работой с органическими веществами (взрыво-, пожароопасность, токсичность и др.) Правила хранения органических соединений
	Умеет	Планировать и организовать химический эксперимент с минимизацией рисков
	Владеет	Навыками безопасной работы с органическими соединениями. Навыками использования оборудования, необходимого для обеспечения безопасной работы и ликвидации нештатных ситуаций при работе с органическими веществами

№ п/п	Контролируемые разделы / темы дисциплины	Коды и этапы формирования компетенций	Оценочные средства	
			текущий контроль	промежуточная аттестация

1.	<p>Лабораторный практикум 5 Семестр: Занятие 1. Тема: Техника безопасности при работе в лаборатории органической химии. Раздел 1. Тема 1. Методы выделения, очистки и идентификации органических веществ. Лабораторные работы № 1-4 Тема 2. Выделение органических соединений из природных объектов Лабораторная работа № 5</p>	ОПК-6 ПК-7	Знает	<p>1. Групповое обсуждение правил техники безопасности (УО-4). 2. Собеседование (УО-1) -получение допуска к выполнению лабораторных работ № 1-5. 3. Выполнение лабораторных работ № 1-5 (ПР-6), написание и сдача отчета . 4. Групповое обсуждение (УО-4) лекционного материала по Модулям ;№ 1-2. 5. Собеседование (УО-1) по домашним заданиям по Модулям № 1-2. 6. Тестовый контроль по Модулям № 1-2. 7. Написание контрольных работ № 1-2 (ПР-2) по лекционному материалу Модулей № 1-2.</p>	<p>Вопросы к зачету № 1-15. Экзаменационные вопросы №№ 1-7.</p>
			Умеет		
			Владеет		
2.	<p>Раздел 2. Синтезы органических соединений Тема 1. Окисление. Лабораторная работа № 1 Тема 2. Ацилирование. Лабораторная работа № 2. Тема 3. Альдольно-кратоновая конденсация. Лабораторная работа № 3.</p>	ПК-1	Знает	<p>1. Собеседование (УО-1) -получение допуска к выполнению лабораторных работ № 1-3. 2. Выполнение лабораторных работ № 1-3 (ПР-6), написание и сдача отчета . 3. Групповое обсуждение (УО-4) лекционного материала по Модулю ;№ 3. 4. Собеседование (УО-1) по домашним заданиям по Модулю № 3. 5. Тестовый контроль по Модулю № 3. 6. Написание контрольной работы № 3 (ПР-2) по лекцион-</p>	<p>Вопросы к зачету № 16-30. Экзаменационные вопросы №№ 8-15.</p>
			Умеет		
			Владеет		

				ному материалу Модуля № 3.	
3.	<p align="center">6 Семестр Раздел 2. Синтезы органических соединений</p> <p>Тема 4. Галогенирование. Лабораторная работа № 4. Тема 5. Синтезы с помощью металлоорганических соединений. Лабораторная работа № 5. Тема 6. Диазотирование. Лабораторная работа № 6.</p>	ПК-1	Знает	<p>1. Собеседование (УО-1) -получение допуска к выполнению лабораторных работ № 4-6. 2. Выполнение лабораторных работ № 4-6 (ПР-6), написание и сдача отчета . 3. Групповое обсуждение (УО-4) лекционного материала по Модулю № 4. 4. Собеседование (УО-1) по домашним заданиям по Модулю № 4. 5. Тестовый контроль по Модулю № 4. 6. Написание контрольной работы № 1 (ПР-2) по лекционному материалу Модуля № 4.</p>	<p>Вопросы к зачету № 31-45.</p> <p>Экзаменационные вопросы №№ 16-23.</p>
			Умеет		
			Владеет		
4.	<p align="center">Раздел 3. Идентификация органических соединений</p> <p>Тема1. Установление принадлежности вещества к классу. Лабораторная работа № 1. Тема 2. Идентификация органических соединений. Лабораторные работы № 2-3.</p>	ПК-3	Знает	<p>1. Собеседование (УО-1) -получение допуска к выполнению лабораторных работ № 1-3. 2. Выполнение лабораторных работ № 1-3 (ПР-6), написание и сдача отчета . 3. Групповое обсуждение (УО-4) лекционного материала по Модулю ;№ 5. 4. . Собеседование (УО-1) по домашним заданиям по Модулю № 4. 5. Тестовый контроль по Модулю № 4.</p>	<p>Вопросы к зачету № 46-60.</p> <p>Экзаменационные вопросы №№ 24-31.</p>
			Умеет		
			Владеет		

				6. Написание контрольной работы № 2 (ПР-2) по лекционному материалу Модуля № 5.	
5.	<p align="center">Раздел 4. Литературный синтез</p> <p>Тема 1. Работа с электронными базами по поиску литературных данных для синтеза органических соединений</p> <p>Тема 2. Синтез заданного вещества</p> <p>Заключительное занятие. Защита отчетов.</p>	ОПК-1	Знает	<p>1. Собеседование (УО-1) по получение допуска к выполнению литературного синтеза.</p> <p>2. Выполнение литературного синтеза (ПР-6), защита отчета.</p> <p>3. Групповое обсуждение (УО-4) лекционного материала по Модулю ;№ 6.</p> <p>4. . Собеседование (УО-1) по домашним заданиям по Модулю № 6.</p> <p>5. Тестовый контроль по Модулю № 6.(ПР-1).</p> <p>5. Написание контрольной работы № 3 (ПР-2) по лекционному материалу Модуля № 6.</p>	<p>Вопросы к зачету № 61-75.</p> <p>Экзаменационные вопросы №№ 32-35.</p>
			Умеет		
			Владеет		

II. Шкала оценивания уровня сформированности компетенций по дисциплине «Органическая химия»

Код и формулировка компетенции	Этапы формирования компетенции	критерии	показатели
--------------------------------	--------------------------------	----------	------------

ОПК-1 способность использо- вать полу- ченные зна- ния теорети- ческих ос- нов фунда- ментальных разделов химии при решении профессио- нальных за- дач	знает (порого- вый уровень)	-Основные зако- ны химии, прин- ципы построения веществ, законо- мерности хими- ческих реакций -Основные за- кономерности, определяющие связь между стро- ением и свой- ствами органиче- ских соединений. -Методы установ- ления строения органических соединений (на уровне общих представлений).	Уровень сформированно- сти и прочности знаний об ос- новных законах химии, принци- пах построения веществ, зако- номерностях химических ре- акций	Знание законо- мерностей, опре- деляющих связь между строением и свойствами органических соединений, меха- низмов наиболее важных органи- ческих реакций
	умеет (про- двину- тый уровень)	-Применять об- щие положения и закономерности к конкретным орга- ническим соеди- нениям и органи- ческим реакциям; -Предлагать пути синтеза органиче- ских соединений из определенных исходных веществ (на несложных примерах)	Уровень сфор- мированности умения приме- нять общие по- ложения и зако- номерности фундаменталь- ных разделов химии при ре- шении профес- сиональных за- дач.	Умение устано- вить связь между строением и свой- ствами органиче- ских соединений, предложить пути синтеза органиче- ских веществ (на несложных при- мерах).
	владеет (высо- кий уро- вень)	-Навыками ре- шения задач, в том числе прак- тического харак- тера в области органической хи- мии -Навыками пла- нирования экспе- римента в области органической хи- мии.	- Уровень сфор- мированности навыка использо- вать получен- ные знания тео- ретических ос- нов фундамен- тальных разде- лов химии при решении про- фессиональных задач.	Способность применить знания теоретических ос- нов об основных закономерностях, определяющих связь между стро- ением и свой- ствами органиче- ских соединений, для синтеза новых соединений с за- данными свой- ствами.-

ОПК-6 знание норм техники безопасности и умение реализовать их в лабораторных и технологических условиях	знает (пороговый уровень)	-Основные опасности и риски, связанные с работой с химическими веществами -Основные нормы и правила техники безопасности при работе в химической лаборатории. -Правила поведения в случае возникновения нештатной ситуации в лаборатории.	Знание элементарных норм техники безопасности и правил поведения в лаборатории -знание основных правил обращения с веществами и растворителями	Знание основных норм техники безопасности. Знание правил работы с органическими веществами
	умеет (продвинутый уровень)	-Планировать и организовать химический эксперимент с минимизацией рисков	-умение соблюдать технику безопасности при работе с потенциально опасными веществами; -умение оказать помощь пострадавшему при несчастных случаях в лаборатории.	-умение соотносить вещества по классам опасности ; -умение оказать квалифицированную помощь пострадавшему при несчастных случаях
	владеет (высокий уровень)	-Навыками безопасной работы с химическими соединениями. -Навыками использования оборудования, необходимого для обеспечения безопасной работы в лабораторных и технологических условиях	- Уровень сформированности навыка безопасной работы в лабораторных и технологических условиях	способность быстро и точно принимать решения по обеспечению безопасности в сложных технологических условиях.
ПК-1 способность выполнять стандартные операции по предлагаемым методам	знает (пороговый уровень)	-Основные методы выделения, очистки и идентификации органических соединений. -Знает способы	Уровень сформированности знаний о стандартных операциях по синтезу, выделению, идентификации	Знание правил выполнения стандартных операций по предлагаемым методикам по синтезу, выделению, идентификации

дикам		синтеза и реакции основных классов органических соединений	органических соединений.	ции органических соединений.
	умеет (продвинутый уровень)	-Находить в литературе необходимые методики и обеспечить воспроизведение стандартной операции по ним. -Обеспечить грамотное аппаратное оформление эксперимента	Уровень сформированности умения воспроизводить экспериментальную работу по известной методике.	Умение обеспечить грамотное аппаратное оформление эксперимента и последовательность стандартных операций.
	владеет (высокий уровень)	-Навыками практической работы по выполнению стандартных операций по известным методикам.	Уровень сформированности навыка выполнения стандартных операций по предлагаемым методикам	Способность самостоятельно провести синтез, выделение, идентификацию органического соединения по известной методике, используя стандартные операции.
ПК-3 владение системой фундаментальных химических понятий	знает (пороговый уровень)	-Основные законы химии, принципы построения веществ, закономерности химических реакций. -Основные факторы (электронные и пространственные), определяющие протекание органических реакций ; -Механизмы наиболее важных типов органических реакций	Уровень сформированности знаний основных законов химии, принципов построения веществ, закономерностей химических процессов.	Знание основных факторов (электронные и пространственные), определяющие результат органических реакций, механизмы наиболее важных типов органических реакций.

	<p>умеет (продвину- тый уровень)</p>	<p>Предсказывать на основе фундаментальных химических понятий свойства конкретных органических соединений, исходя из их структуры. и предполагать структуру соединений, исходя из их свойств и физических методов анализа.</p>	<p>Уровень сформированности умения оценивать свойства органических соединений, исходя из их структуры на основе фундаментальных химических понятий и законов органической химии.</p>	<p>Умение предполагать свойства конкретных органических соединений, основываясь на знании электронных и пространственных факторов, регио- и стереоселективности процесса.</p>
	<p>владеет (высокий уровень)</p>	<p>-Навыками предсказания основных свойств органических соединений, исходя из их строения, и навыками определения строения, исходя из их свойств.</p>	<p>Уровень сформированности навыка предсказания основных свойств органических соединений, исходя из их строения и определения строения, исходя из их свойств, и практического решения задач по синтезу и установлению строения.</p>	<p>Способность синтезировать новое (относительно несложное) соединение с заданными свойствами и подтвердить его строение стандартными методами.</p>

ПК-7 Владение методами безопасного обращения с химическими материалами с учетом их физических и химических свойств	знает (пороговый уровень)	-Основные физические и химические свойства химических материалов, могущие представлять опасность при работе с ними -Основные виды опасностей, связанных с работой с органическими веществами (взрыво-, пожароопасность, токсичность и др.) -Правила хранения органических соединений	Знание основных видов опасностей, связанных с работой с органическими веществами (взрыво-, пожароопасность, токсичность и др.); знание основных правил обращения с веществами и растворителями	Знание основных методов безопасного обращения с химическими материалами, исходя из их свойств; Знание правил работы с органическими веществами
	умеет (продвинутый уровень)	-Планировать и организовать химический эксперимент с минимизацией рисков	Умение планировать и организовывать химический эксперимент с минимизацией рисков.	Умение соотносить вещества по классам опасности, исходя из их физических и химических свойств.
	владеет (высокий уровень)	-Навыками безопасной работы с органическими соединениями. -Навыками использования оборудования, необходимого для обеспечения безопасной работы и ликвидации нештатных ситуаций при работе с органическими веществами	Сформированность навыка использования методов безопасного обращения с химическими материалами с учетом их физических и химических свойств	Способность быстро и точно принимать решения по обеспечению безопасности в условиях работы в лаборатории органической химии.

**Методические рекомендации, определяющие процедуры оценивания
результатов освоения дисциплины**

I. Промежуточная аттестация студентов. Промежуточная аттестация студентов по дисциплине проводится в соответствии с локальными нормативными актами ДВФУ и является обязательной.

Комплект оценочных средств для *промежуточной* аттестации по дисциплине «Органическая химия»-(зачет, экзамен)

Перечень оценочных средств (ОС)

1. Устный опрос (УО-1, УО-4)

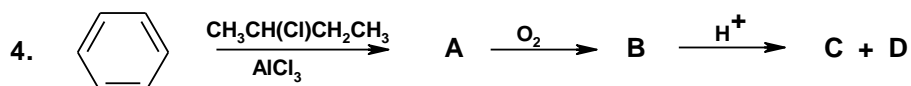
1. Зачет. Вопросы к зачету
2. Экзамен. Экзаменационные вопросы и примеры билетов

1. Вопросы для подготовки к зачету

1. Написать и назвать изомеры диеновых спиртов состава C_5H_8O ; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре. Для каких изомеров имеются устойчивые конформации, в которых четыре атома углерода находятся в одной плоскости? Как называются такие конформации?

2. Химические свойства трибутиламина .

3. Какие реакции могут происходить при нагревании 3-



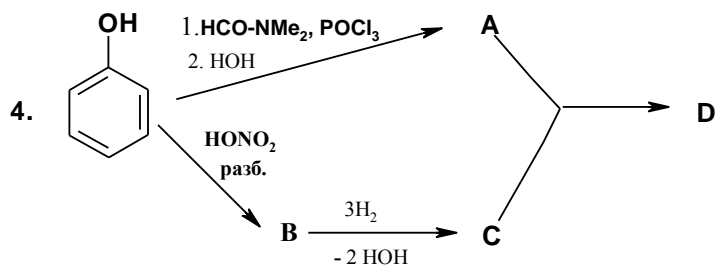
метилпентана выше 500^0 ?

4. Получить *трет*-бутилнитрит (*трет*-бутиловый эфир азотистой кислоты) из 2-метилпропена (изобутилена).

5. Написать и назвать изомеры простых эфиров состава $C_5H_{12}O$; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.

6. Химические свойства этиленгликоля (1,2-дигидроксиэтана).

7. S-2-бромпентан вводят в реакции: 1. С ацетатом натрия в уксусной кислоте; 2. С $PhCH_2S^-$ в диметилформамиде. Написать уравнения реакций. В каком случае продукт реакции оптически активен, а в каком – неактивен?

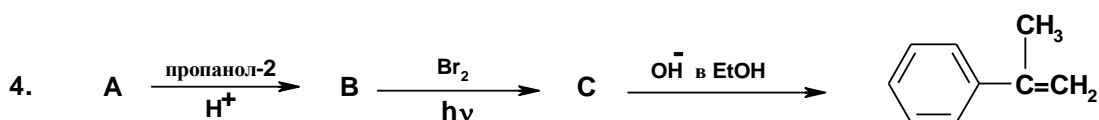


8. Получить 1,4-дибромбутен-2 из этанола.

9. Написать и назвать изомеры *циклических* простых эфиров состава $C_5H_{10}O$; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.

10. Химические свойства изопропилтозилата

11. Написать уравнение и механизм реакции циклогекси-



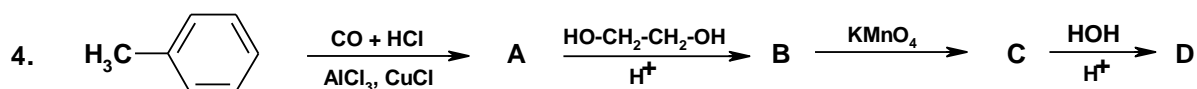
ламина с азотистой кислотой.

12. Получить 3,3-диметилбутанон-2 из 2,3-диметилбутена-2.

13. Написать и назвать изомеры двухатомных спиртов состава $C_5H_{12}O_2$; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.

14. Химические свойства 2-гидроксинафталина (β -нафтола).

15. Написать уравнение и механизм реакции циклогексанола с HCl .

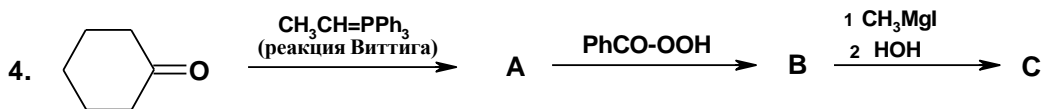


16. Получить аллилбромид из пропанола.

17. Написать и назвать изомеры соединений состава C_9H_{10} , *присоединяющих* 1 моль брома; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.

18. Химические свойства 1,3-дихлорпропена.

19. Написать механизм присоединения брома к двум *стереоизомерным* соединениям из вопроса 1. Какие стереоизомеры продуктов присоединения образуются при этом?

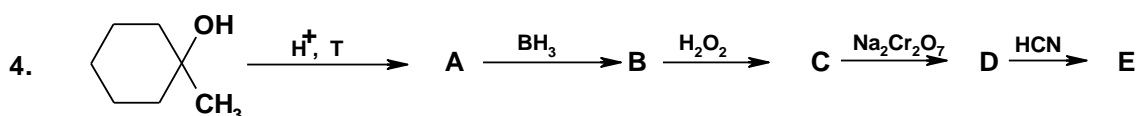


20. Получить 2-гидроксибензальдегид из бензола.

21. Написать и назвать изомеры карбонильных соединений состава $C_5H_8O_2$; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.

22. Химические свойства продукта восстановления одного из изомеров из вопроса 1 (на Ваш выбор)

23. Написать уравнение и механизм реакции сульфирования



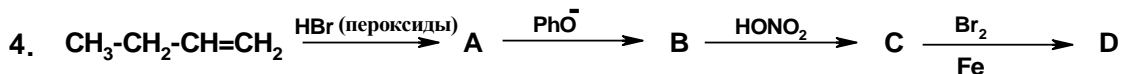
ния *мета*-нитрофенола.

24. Получить полистирол из бензола и этанола.

25. Написать и назвать изомеры *циклических* соединений состава C_4H_8O ; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.

26. Химические свойства $(Pr)_2CuLi$

27. Написать уравнение механизм дегидратации 2-



метилциклопентанола пр действии кислот.

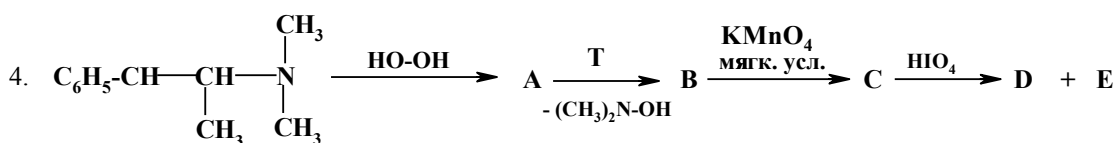
28. Получить циклогександиол-1,2 из циклогексана.

29. Написать и назвать изомеры *ациклических* соединений состава $C_4H_6Br_2$; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.

30. Химические свойства изопропилбензола

31. Написать уравнение и *механизм* реакции с *водным* раствором NaCN

32. для одного из изомеров из вопроса 1, в котором вступает в реакцию *только один* атом брома (а второй неактивен).



Учтите – субстрат (дибромид) *в воде нерастворим!* Как выйти из положения?

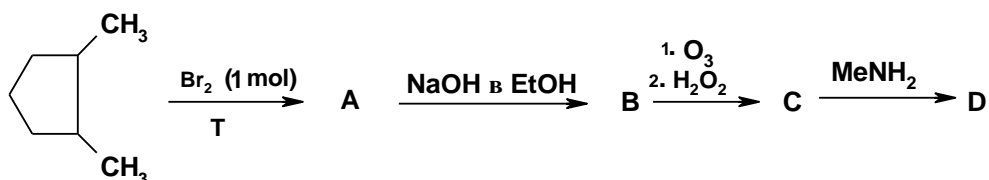
33. При добавлении каталитического количества пероксида RO-OR к раствору алкена в органическом растворителе произошла реакция, в результате которой образовался 1,1,1,3-тетрахлорпентан. Определить алкен и растворитель.

34. Написать структурные формулы и назвать *ациклические* изомеры состава C₆H₁₂; указать возможность стереоизомерии и привести названия стереоизомеров по стереохимической номенклатуре.

35. Получение и химические свойства 2,3-диметилбутандиола-2,3

36. Написать уравнение и механизм реакции нитрования *мета*-нитрофенола

37. Написать цепочку реакций:

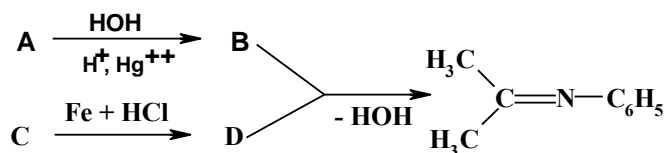


38. Получить 4-гидрокси-4-метилпентин-2 из пропина.

39. Написать структурные формулы и назвать *циклические* изомеры состава C₄H₈O; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.

40. Химические свойства *пара*-крезола (*пара*-метилфенола)

41. Написать уравнения и механизмы реакций взаимодействия 2-бромбутана с продуктом, получаемым действием амида натрия на пропин (подсказка: данные реакции конкурируют)



42. Написать цепочку реакций:

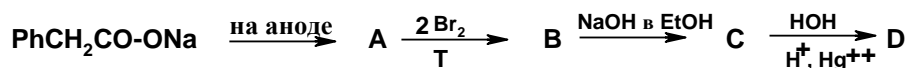
43. Получить 1,4-бутандиол из этанола

44. Написать и назвать изомеры *ациклических* углеводов состава C₅H₈; указать возможности стереоизомерии и назвать

стереоизомеры по стереохимической номенклатуре (обратите внимание на стереохимию !!)

45. Получение и химические свойства эпоксициклопентана

46. Написать уравнение и механизм реакции тозилата 1-(4-метоксифенил)этанола с ацетатом натрия в уксусной кислоте.



47. Написать серию реакций:

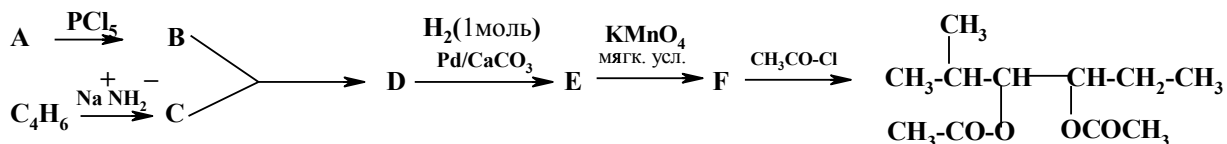
48. Получить гидрохинон (1,4-дигидроксibenзол) из бензола.

49. Написать и назвать изомеры соединений состава $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.

50. Химические свойства *мета*-аминотолуола.

51. Расположить в порядке *увеличения* кислотности: 1) *Мета*-нитрофенол; 2) *Пара*-крезол (4-метилфенол); 3) *Трет*-бутанол; 4) 2,4-динитрофенол; 5) Бутанол-1; 6) *Пара*-нитрофенол.

52. Получить циклопентилциклогексан из бромцикло-

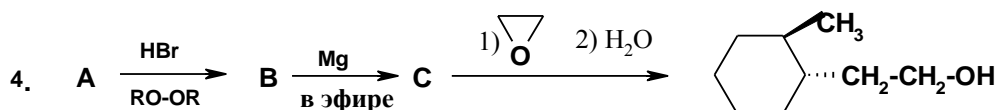


гексана, бромциклопентана и неорганических реагентов (подсказка: один из них - CuBr)

53. Написать и назвать изомеры соединений состава $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2$; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.

54. Химические свойства этилбензола.

55. Написать уравнение и механизм взаимодействия бутина-2 с натрием в жидком аммиаке.



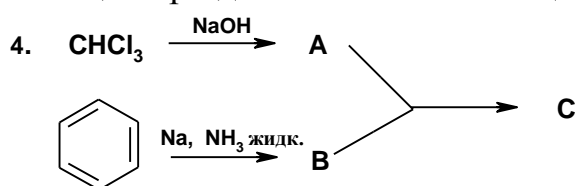
56. Найти А; определить предпочтительную конформацию конечного пр-та

57. Из каких двух более простых соединений можно в одну стадию получить 5,8-диметил-1,4,4а,5,8,8а-гексагидронафталиндион-1,4?

58. Написать и назвать изомеры *ациклических* соединений состава C_6H_{10} ; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре. Указать более термодинамически устойчивые изомеры и для одного из них написать две наиболее устойчивые *конформации*.

59. Химические свойства винилметилового эфира.

60. Написать уравнение и механизм реакции, протекающей при действии кислот на циклогександиол-1,2.

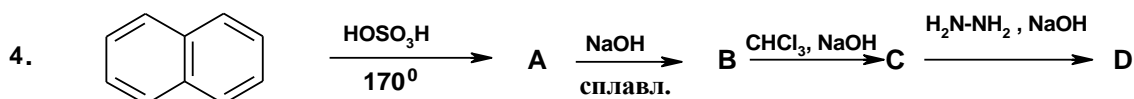


61. Получить *para*-бензохинон из бензола

62. Написать и назвать изомеры соединений состава C_3H_6FI ; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.

63. Химические свойства диметилциклогексиламина.

64. Написать уравнение и механизм нуклеофильного замещения для того из изомеров из вопроса 1, который вступает в та-



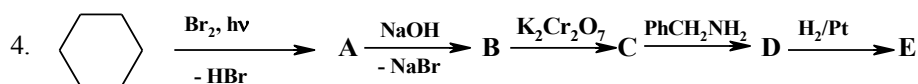
кие реакции особенно легко. Реагент и условия выберите сами.

65. Получить 2-метилциклогексанол из метилциклогексана.

66. Написать и назвать изомеры соединений состава $C_4H_{10}O$; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.

67. Химические свойства эпоксипропана.

68. Расположить в ряд по *возрастающей* лёгкости взаимодействия с бромом при освещении: 1. 2-Метилпентан 2. 2-



Фенилпентан 3. Гексан. 4. 1,1-Дифенилпентан 5. 1-Фенилпентан.

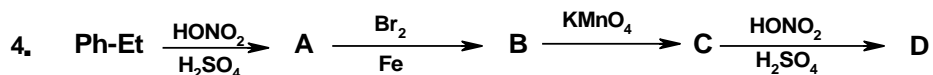
Объяснить свой выбор.

69. Получить 2-бром-5-нитробензальдегид из толуола.

70. Написать и назвать *циклические* изомеры соединений состава $C_4H_6Br_2$; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.

71. Химические свойства гександиола-2,5

72. Написать уравнение и механизм взаимодействия



брома с цикло- гексенom; изобразить более выгодную конформацию продукта реакции.

73. Получить 2-гидрокси-2-метилбутан из пропина и бромэтана.

74. Написать и назвать изомеры *ароматических* соединений состава $C_8H_9NO_2$; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.

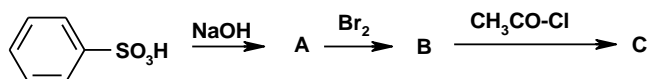
75. Химические свойства бутиллития.

76. Написать уравнение и механизм реакции нитрования 1-ацетил-3-метилбензола (3-метилацетофенона).

2. Вопросы для подготовки к экзамену

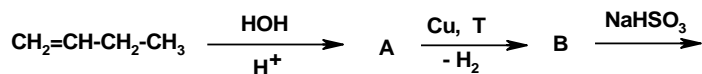
Экзаменационные вопросы

1. Способы получения алкенов и алкинов
2. Ароматические сульфокислоты
3. Из пропанола-2 получить $(CH_3)_2C=N-OH$
4. Химические свойства алканов (показать на примере пропана)
5. Ароматические нитросоединения
6. Написать ряд превращений:



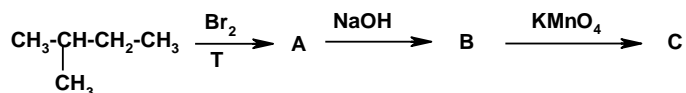
7. Химические свойства алкенов
8. Ароматические diaзосоединения
9. Превратить 1-метил-2-хлорциклогексан в 1-метил-1-хлорциклогексан
10. Химические свойства алкинов

11. Ароматические альдегиды
12. Написать ряд превращений:



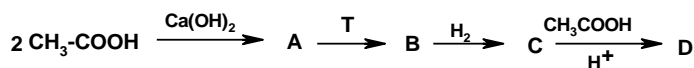
13. Химические свойства галогенпроизводных; сравнить свойства 1-хлорпропана и 1-хлорпропена.

14. Способы получения ароматических карбоновых кислот
15. Получить мета-дихлорбензол из нитробензола.
16. Химические свойства спиртов.
17. Сравнить свойства циклопропана и циклогексана
18. Написать ряд превращений:

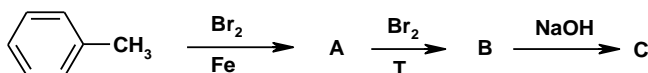


19. Химические свойства карбоновых кислот алифатического ряда
20. Многоядерные ароматические углеводороды.
21. Для каких из перечисленных ниже соединений возможна пространственная изомерия? 1. Пентен-1; 2. Метилциклобутан; 3. Пентен-2; 4. 1,2-Диметилциклобутан; 5. 1,3-Диметилциклобутан; 6. 2-Метилбутан.

22. Способы получения карбоновых кислот алифатического и ароматического рядов.
23. Химические свойства ароматических галогенпроизводных.
24. Написать ряд превращений:

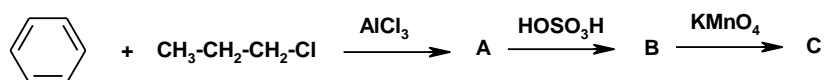


25. Диены.
26. Реакции замещения в бензольном ядре
27. Получить циклопропан из пропандиола-1,3
28. Многоатомные спирты алифатического ряда.
29. Свойства ароматических аминов
30. Написать ряд превращений:



Химические свойства аминов.

31. Ароматические кетоны
32. Вещество X состава $C_7H_{14}O_2$ при действии водного раствора кислоты или щелочи дает два соединения: А состава $C_4H_8O_2$ и Б состава C_3H_8O . Вещество А легко реагирует с водным раствором щелочи, образуя соль; при нагревании этой соли с NaOH образуется пропан. Вещество Б при нагревании с кислотами образует пропен. Какое строение имеет исходное вещество X? Задача имеет несколько решений; желательно найти их все.
33. Производные карбоновых кислот
34. Химические свойства циклопентана
35. Написать ряд превращений:



Примеры билетов к экзамену

Экзаменационный билет № 1

1. Реакции диазониевых солей без выделения азота
2. Запишите 5 реакций терефталевой (о-бензолдикарбоновой) кислоты
3. Индол, способы получения, свойства

Экзаменационный билет № 2

1. Карбонильные соединения. Реакции с O-, S-, P-нуклеофилами. Механизм. Влияние на скорость реакции строения субстрата и нуклеофильности реагента.
2. Запишите 3 реакции фенилнитрометана.
3. Пиридин. Получение. Реакции нуклеофильного замещения. Механизм.

Экзаменационный билет № 3

1. __ Карбонильные соединения. Реакции с N-нуклеофилами. Механизм. Влияние на скорость реакции строения субстрата и нуклеофильности реагента.

2. Реакции диазониевых солей с выделением азота. Механизм реакции.

3. __Хинолин. Способы получения. Электрофильные и нуклеофильные реакции замещения.

Экзаменационный билет № __6__

1. Реакции конденсации в ряду карбонильных соединений.

2. Ароматические нитросоединения. Получение. Свойства. Продукты реакции восстановления в кислой, нейтральной, щелочной среде.

3. __Пятичленные гетероциклы с двумя атомами азота: пиразол и имидазол. Способы получения. Свойства.

Экзаменационный билет № __4__

1. Реакции конденсации в ряду карбоновых кислот. Механизм реакций.

2. Нитроалканы. Получение. Свойства.

3. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Общие способы получения. Свойства.

Экзаменационный билет № __5__

1. Реакции окисления и восстановления в ряду карбонильных соединений.

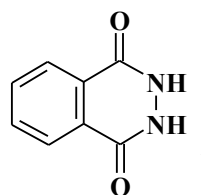
2. Мутаротации и эпимеризация углеводов.

3. Фуран и фурфурол. Получение, свойства.

Экзаменационный билет № __7__

1. Эпимеризация. Запишите эпимерные по C₂-атому пентозы. С помощью каких реакций можно установить, что это эпимеры?

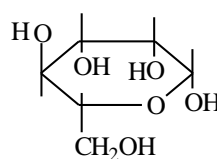
2. . Получите соединение 1 из нафталина



3. Структура и свойства N-оксида пиридина. Электрофильные и нуклеофильные реакции.

Экзаменационный билет № 8

1. Назовите монозу, изобразите ее наиболее устойчивую конформацию:



2. . Напишите уравнения и механизмы: (выберите по Вашему усмотрению конкретные реакции и конкретные соединения)

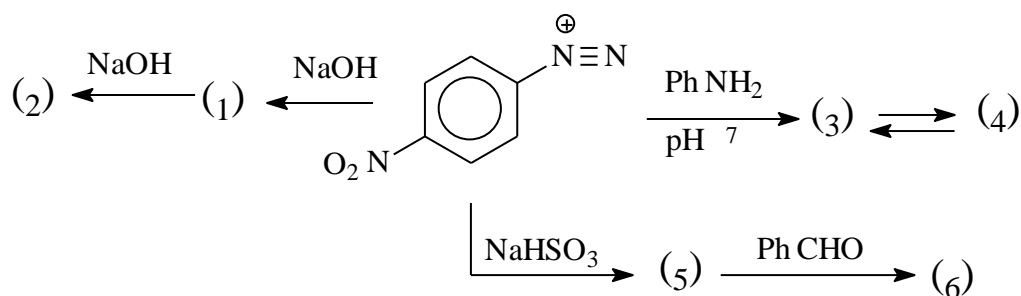
двух реакций электрофильного замещения, двух реакций нуклеофильного замещения и двух реакций радикального замещения в ароматическом ядре.

3. Строение и свойства соединений группы тиофена.

Экзаменационный билет № 9

1. Реакции нуклеофильного замещения в ряду карбоновых кислот.

2. Запишите реакции:



3. Запишите реакции соединения группы витамина B₆ со следующими реагентами: HCl, NaOH, Na, HCN, C₂H₅OH (H⁺), H₂N-OH, H₂O₂.

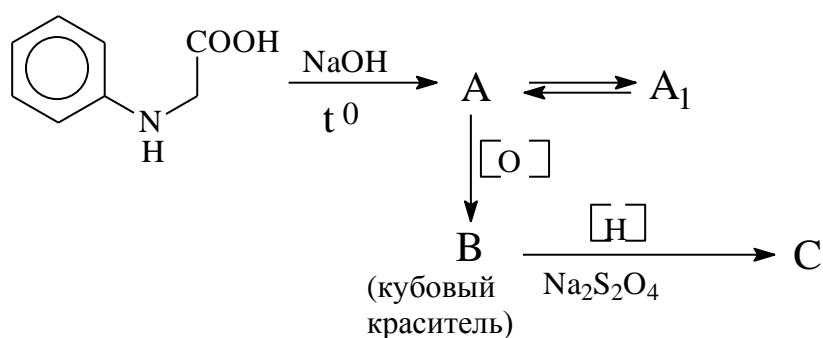
Экзаменационный билет № 10

1. Ацетоуксусный эфир. Кето-енольная таутомерия, выделение таутомеров. Реакции алкилирования, ацилирования, расщепления.

2. **УВЕЛИЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ В РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В ЯДРЕ**

1) 5-нитрофурфурол; 2) 2,3-диметилфуран; 3) нитробензол; 4) бензальдегид.

3. Запишите схемы превращений:



Критерии оценки знаний для промежуточной аттестации (экзамен)

Отметка "Отлично"

1. Дан полный и правильный ответ на основе изученных теорий.
2. Материал понят и изучен.
3. Материал изложен в определенной логической последовательности, литературным языком.
4. Ответ самостоятельный.

Отметка "Хорошо"

- 1, 2, 3, 4 – аналогично отметке "Отлично".
5. Допущены 2-3 несущественные ошибки, исправленные по требованию учителя, наблюдалась "шероховатость" в изложении материала.

Отметка "Удовлетворительно"

1. Учебный материал, в основном, изложен полно, но при этом допущены 1-2 существенные ошибки (например, неумение применять законы и теории к объяснению новых фактов).

2. Ответ неполный, хотя и соответствует требуемой глубине, построен несвязно.

Отметка "Неудовлетворительно"

1. Незнание или непонимание большей или наиболее существенной части учебного материала.

2. Допущены существенные ошибки, которые не исправляются после уточняющих вопросов, материал изложен несвязно.

Для получения зачета используются критерии оценок «отлично»-«удовлетворительно». Оценка «неудовлетворительно» соответствует незачету.

II. Текущая аттестация студентов. Текущая аттестация студентов по дисциплине проводится в соответствии с локальными нормативными актами ДВФУ и является обязательной.

Комплект оценочных средств для текущей аттестации по дисциплине «Органическая химия»

Примерный перечень оценочных средств (ОС)

I. Устный опрос

1. Собеседование (УО-1) - Вопросы по темам/разделам дисциплины.
2. Групповая дискуссия (УО-4)

II. Письменный опрос

1. Контрольные работы (ПР-2)
2. Тестовый контроль (ПР-1)
3. Лабораторные работы (ПР-6)

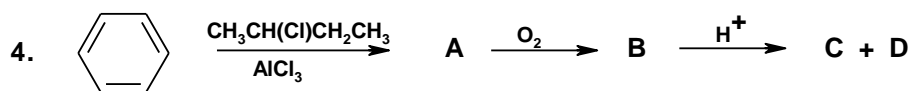
Вопросы

для собеседования (УО-1) и совместного обсуждения (УО-4) при подготовке к контрольным работам

1. Написать и назвать изомеры диеновых спиртов состава C_5H_8O ; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре. Для каких изомеров имеются устойчивые конформации, в которых че-

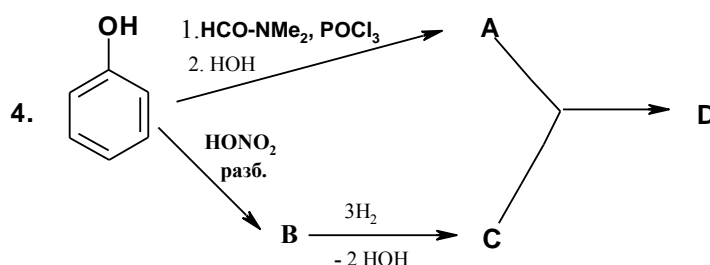
тыре атома углерода находятся в одной плоскости? Как называются такие конформации?

- Химические свойства трибутиламина .
- Какие реакции могут происходить при нагревании 3-

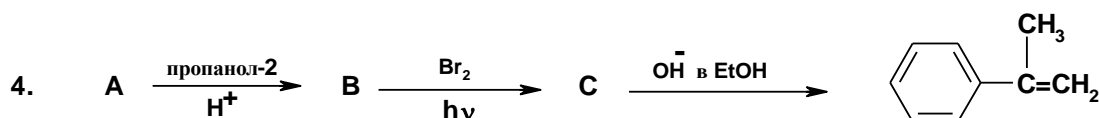


метилпентана выше 500°?

- Получить *трет*-бутилнитрит (*трет*-бутиловый эфир азотистой кислоты) из 2-метилпропена (изобутилена).
- Написать и назвать изомеры простых эфиров состава $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.
- Химические свойства этиленгликоля (1,2-дигидроксиэтана).
- S-2-бромпентан вводят в реакции: 1. С ацетатом натрия в уксусной кислоте; 2. С PhCH_2S^- в диметилформамиде. Написать уравнения реакций. В каком случае продукт реакции оптически активен, а в каком – неактивен?



- Получить 1,4-дибромбутен-2 из этанола.
- Написать и назвать изомеры *циклических* простых эфиров состава $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.
- Химические свойства изопропилтозилата
- Написать уравнение и механизм реакции циклогексиламина



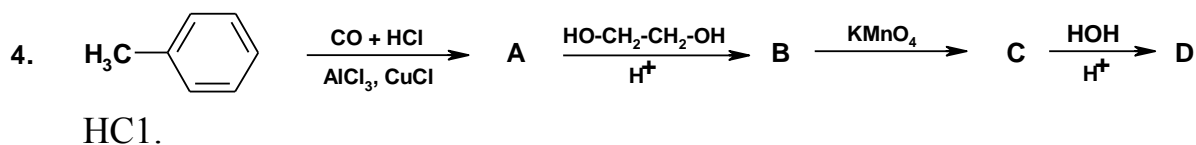
с азотистой кислотой.

- Получить 3,3-диметилбутанон-2 из 2,3-диметилбутена-2.

13. Написать и назвать изомеры двухатомных спиртов состава $C_5H_{12}O_2$; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.

14. Химические свойства 2-гидроксинафталина (β -нафтола).

15. Написать уравнение и механизм реакции циклогексанола с

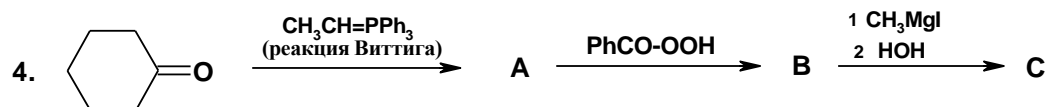


16. Получить аллилбромид из пропанола.

17. Написать и назвать изомеры соединений состава C_9H_{10} , *присоединяющих* 1 моль брома; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.

18. Химические свойства 1,3-дихлорпропена.

19. Написать механизм присоединения брома к двум *стереоизомерным* соединениям из вопроса 1. Какие стереоизомеры



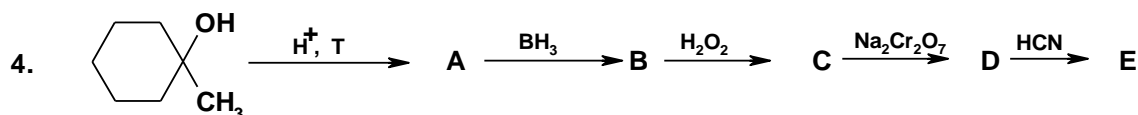
продуктов присоединения образуются при этом?

20. Получить 2-гидроксibenзальдегид из бензола.

21. Написать и назвать изомеры карбонильных соединений состава $C_5H_8O_2$; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.

22. Химические свойства продукта восстановления одного из изомеров из вопроса 1 (на Ваш выбор)

23. Написать уравнение и механизм реакции сульфирования



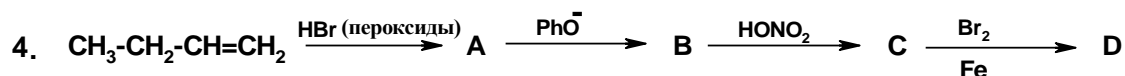
мета-нитрофенола.

24. Получить полистирол из бензола и этанола.

25. Написать и назвать изомеры *циклических* соединений состава C_4H_8O ; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.

26. Химические свойства $(Pr)_2CuLi$

27. Написать уравнение и механизм дегидратации 2-метилциклопентанола при действии кислот.



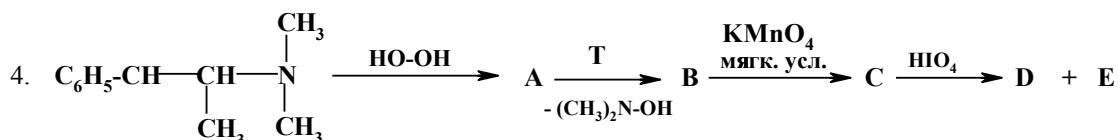
28. Получить циклогександиол-1,2 из циклогексана.

29. Написать и назвать изомеры *ациклических* соединений состава $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_2$; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.

30. Химические свойства изопропилбензола

31. Написать уравнение и *механизм* реакции с водным раствором NaCN

32. для одного из изомеров из вопроса 1, в котором вступает в реакцию *только один* атом брома (а второй неактивен).



Учтите – субстрат (дибромид) *в воде нерастворим!* Как выйти из положения?

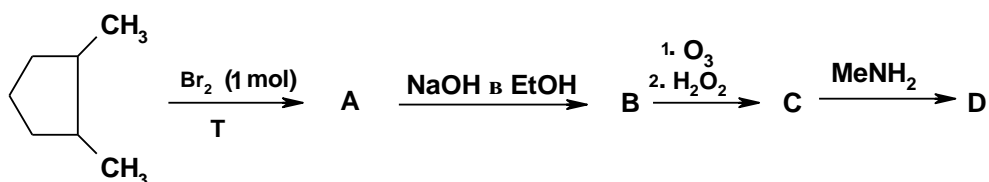
33. При добавлении каталитического количества пероксида RO-OR к раствору алкена в органическом растворителе произошла реакция, в результате которой образовался 1,1,1,3-тетрахлорпентан. Определить алкен и растворитель.

34. Написать структурные формулы и назвать *ациклические* изомеры состава C_6H_{12} ; указать возможность стереоизомерии и привести названия стереоизомеров по стереохимической номенклатуре.

35. Получение и химические свойства 2,3-диметилбутандиола-2,3

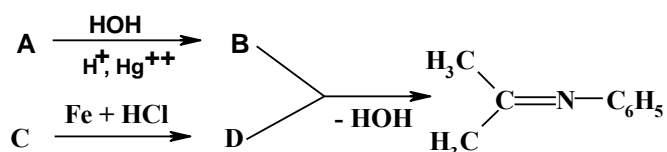
36. Написать уравнение и механизм реакции нитрования *мета*-нитрофенола

37. Написать цепочку реакций:

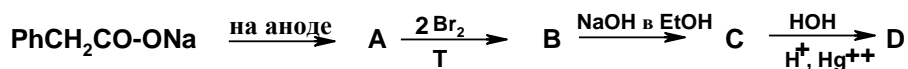


38. Получить 4-гидрокси-4-метилпентин-2 из пропина.

39. Написать структурные формулы и назвать *циклические* изомеры состава C_4H_8O ; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.
40. Химические свойства *para*-крезола (*para*-метилфенола)
41. Написать уравнения и механизмы реакций взаимодействия 2-бромбутана с продуктом, получаемым действием амида натрия на пропин (подсказка: данные реакции конкурируют)

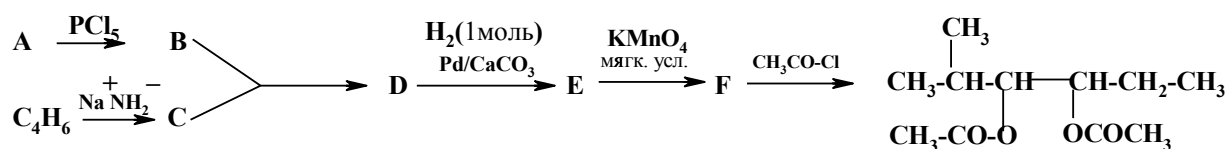


42. Написать цепочку реакций:
43. Получить 1,4-бутандиол из этанола
44. Написать и назвать изомеры *ациклических* углеводородов состава C_5H_8 ; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре (обратите внимание на стереохимию !!)
45. Получение и химические свойства эпоксициклопентана
46. Написать уравнение и механизм реакции тозилата 1-(4-метоксифенил)этанола с ацетатом натрия в уксусной кисло-



те.

47. Написать серию реакций:
48. Получить гидрохинон (1,4-дигидроксибензол) из бензола.
49. Написать и назвать изомеры соединений состава C_3H_6O ; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.
50. Химические свойства *мета*-аминотолуола.
51. Расположить в порядке *увеличения* кислотности: 1) *Мета*-нитрофенол; 2) *Пара*-крезол (4-метилфенол); 3) *Трет*-бутанол; 4) 2,4-динитрофенол; 5) Бутанол-1; 6) *Пара*-нитрофенол.
52. Получить циклопентилциклогексан из бромциклогексана,

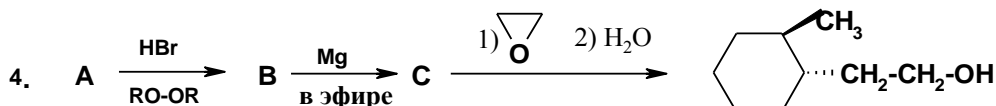


бромциклопентана и неорганических реагентов (подсказка: один из них - CuBr)

53. Написать и назвать изомеры соединений состава $C_3H_4Br_2$; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.

54. Химические свойства этилбензола.

55. Написать уравнение и механизм взаимодействия бутина-2 с натрием в жидком аммиаке.



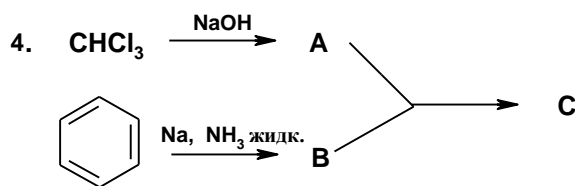
56. Найти А; определить предпочтительную конформацию конечного пр-та

57. Из каких двух более простых соединений можно в одну стадию получить 5,8-диметил-1,4,4а,5,8,8а-гексагидрофталиндион-1,4?

58. Написать и назвать изомеры *ациклических* соединений состава C_6H_{10} ; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре. Указать более термодинамически устойчивые изомеры и для одного из них написать две наиболее устойчивые *конформации*.

59. Химические свойства винилметилового эфира.

60. Написать уравнение и механизм реакции, протекающей при



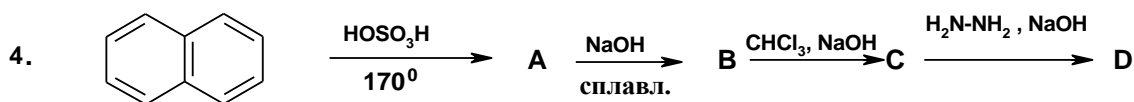
действии кислот на циклогександиол-1,2.

61. Получить *para*-бензохинон из бензола

62. Написать и назвать изомеры соединений состава C_3H_6FI ; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.

63. Химические свойства диметилциклогексиламина.

64. Написать уравнение и механизм нуклеофильного замещения для того из изомеров из вопроса 1, который вступает в такие



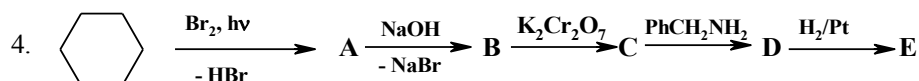
реакции особенно легко. Реагент и условия выберите сами.

65. Получить 2-метилциклогексанол из метилциклогексана.

66. Написать и назвать изомеры соединений состава $C_4H_{10}O$; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.

67. Химические свойства эпоксипропана.

68. Расположить в ряд по *возрастающей* лёгкости взаимодействия с бромом при освещении: 1. 2-Метилпентан 2. 2-



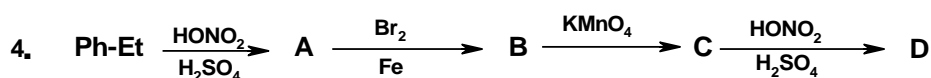
Фенилпентан 3. Гексан. 4. 1,1-Дифенилпентан 5. 1-Фенилпентан. *Объяснить* свой выбор.

69. Получить 2-бром-5-нитробензальдегид из толуола.

70. Написать и назвать *циклические* изомеры соединений состава $C_4H_6Br_2$; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.

71. Химические свойства гександиола-2,5

72. Написать уравнение и механизм взаимодействия брома с



цикло- гексенон; изобразить более выгодную конформацию продукта реакции.

73. Получить 2-гидрокси-2-метилбутан из пропина и бромэтана.

74. Написать и назвать изомеры *ароматических* соединений состава $C_8H_9NO_2$; указать возможности стереоизомерии и назвать стереоизомеры по стереохимической номенклатуре.

75. Химические свойства бутиллития.

76. Написать уравнение и механизм реакции нитрования 1-ацетил-3-метилбензола (3-метилацетофенона).

Вопросы

для получения допуска к лабораторным работам
по результатам собеседования (УО-1)

Студент допускается к выполнению лабораторной работы только после получения разрешения (допуска) преподавателя. Собеседование складывается из следующих этапов.

1. *Теоретическая часть.* Студент должен подготовить и знать соответствующий раздел теоретической части курса органической химии. Должен представлять, какой способ синтеза или какое свойство соединения определенного класса демонстрируется проводимой им лабораторной работой. Каков механизм протекающего процесса, какие побочные продукты способны образоваться в данных условиях и как их можно избежать или уменьшить. Действия должны быть грамотными и теоретически обоснованными.

2. Обсуждаются *схемы приборов*, которые потребуются в процессе работы, их грамотное использование и правильное название всех элементов установки. Знать *технику эксперимента*, без правильного применения которой трудно получить желаемый результат.

3. Требуется подробно рассказать *о ходе выполнения работы* с пояснением всех стадий используемого метода: количества исходной смеси на каждом этапе, используемых растворителях, времени контакта реагентов, хроматографическом исследовании хода эксперимента и результатах разделения и др.

4. Требуется ответить на вопросы *по технике безопасной работы* с используемыми веществами.

Если студент знает теоретическую часть работы, четко и грамотно представляет цель и свои действия в процессе эксперимента, он получает допуск к выполнению лабораторной работы.

Вопросы по технике безопасности (УО-4)

При выполнении любой экспериментальной работы студент должен знать правила техники безопасности при работе в химической лаборатории, которые он сдает на лабораторном занятии № 1 и расписывается в Журнале по технике безопасности, имеющемся в каждой лаборатории.

Вопросы задаются по тексту, приведенному в пособии по практикуму:

см. Приложение 3. Акимова, Т. И. Лабораторные работы по органической химии / Т. И. Акимова, Л. Н. Дончак, Н. П. Багрина. - Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та, 2006. с. 1-4. -

После правильного ответа на все вопросы студент получает разрешение на выполнение лабораторной работы.

II. Письменный опрос

1. Контрольные работы (ПР-2)

2. Тестовый контроль (ПР-1)
3. Лабораторные работы (ПР-6)

1. Контрольные работы (ПР-2)

Контрольные работы пишутся по вопросам, рассмотренным на устных (УО-1) и групповых (УО-4) обсуждениях, см. выше.

2. Тестовый контроль (ПР-1). Тестовые задания

а. СРЕДИ ПЕРЕЧИСЛЕННЫХ ГРУПП ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМ ИНДУКТИВНЫМ ЭФФЕКТОМ ОБЛАДАЕТ

- i. 1) CH_3 2) OCH_3 3) NH_2 4) CCl_3

2. 2 МЕЗОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ИНТЕР-МЕДИАТ

- 1) Мезомерный эффект проявляется
- 2) Мезомерный эффект не проявляется

- А) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$
- Б) BrCH_2^+
- В) BrCH_2^-
- Г) $\text{CCl}_3\text{CH}_2^-$
- Д) $\text{O}=\text{CH}-\text{CH}_2^-$

ОТВЕТЫ 1 _____; 2 _____

3. 3. Рассмотрим интермедиаты типов: А) $\text{X}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2^+$ Б) $\text{X}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2^-$

- i. где X= 1) $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ 2) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ 3) Cl 4) NO_2 5) FCH_2

4. Как влияют группы X на устойчивость интермедиатов? [варианты: а) заметно стабилизируют; б) заметно дестабилизируют; в) умеренно стабилизируют; г) умеренно дестабилизируют].

5. . СРЕДИ ПЕРЕЧИСЛЕННЫХ ГРУПП ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМ МЕЗОМЕРНЫМ

а. ЭФФЕКТОМ (В СОПРЯЖЕННОЙ СИСТЕМЕ!) ОБЛАДАЕТ

- i. 1) F 2) $\text{CH}=\text{O}$ 3) $\text{C}\equiv\text{N}$ 4) CF_3

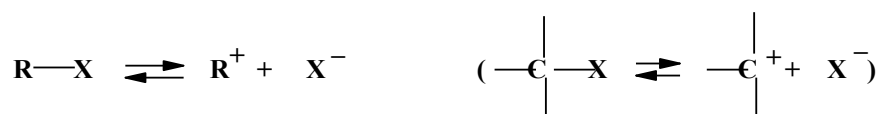
6. ВОЗРАСТАНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО
ИНДУКТИВНОГО

i. ЭФФЕКТА ЗАМЕСТИТЕЛЯ

- ii. 1) $-\text{CHCl}_2$ 2) $-\text{CF}_3$ 3) $-\text{CHBr}_2$ 4) $-\text{CH}_2\text{Br}$

б. Первой и в то же время скоростьопределяющей стадией реакций, протекающих по механизмам *мономолекулярного*

нуклеофильного замещения (S_N1) и мономолекулярного элиминирования ($E1$) является диссоциация по схеме:



7. (X – гетероатомный заместитель, например, атом галогена)
 8. Напротив, в альтернативных механизмах бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_N2) и бимолекулярного элиминирования ($E2$) диссоциация не происходит.

i. Какие субстраты проявляют бóльшую склонность реагировать по мономолекулярным механизмам?

9. 1) CH_3-CH_2-Br или $(CH_3)_3C-Br$ 2) $CH_3-CH(OCH_3)-Br$ или $CH_3O-CH_2-CH_2-Br$

a. *Объясните свой выбор. Предложите какие-либо другие субстраты, имеющие склонность к реагированию по мономолекулярным механизмам.*

10.7

a. СРЕДИ ПЕРЕЧИСЛЕННЫХ ГРУПП ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ МЕЗОМЕРНЫМ

b. ЭФФЕКТОМ (В СОПРЯЖЕННОЙ СИСТЕМЕ!) ОБЛАДАЕТ

- i.* 1) NH_2 2) NO_2 3) OH 4) Cl

11.2. ИНДУКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ

ГРУППА

i. А) Нитро

ii. 1) Положительный
локси

Б) Мети-

iii. 2) Отрицательный
Бутильная

В) *трет-*

i. Г) Трихлорме-
тильная

b. ОТВЕТЫ: 1 _____; 2 _____.
боксилатная (COO^-)

Д) Кар-

c. Рассмотрим интермедиаты типов: А) $X-CH_2-CH_2^+$ Б) $X-CH_2-CH_2^-$

12. где X= 1) OH ; 2) CH_3 ; 3) NH_2 ; 4) NO_2 ; 5) $(CH_3)_3C$

13. Как влияют группы X на устойчивость интермедиатов? [варианты: а) умеренно стабилизируют; б) умеренно дестабилизируют;

в) слабо стабилизируют; г) слабо дестабилизируют; д) практически не влияют].

i. В СОЕДИНЕНИИ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ АТОМ БРОМА ОБЛАДАЕТ ЭФФЕКТОМ

- 1) только положительным индуктивным
- 2) только отрицательным индуктивным
- 3) положительным индуктивным и отрицательным мезомерным
- 4) отрицательным индуктивным и положительным мезомерным

б. 2. МЕЗОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ
ГРУППА

i. А) Нитро

ii. 1) Положительный Б)
Метокси

iii. 2) Отрицательный В)
Амино

i. Г) Карбонильная

iv. ОТВЕТЫ: 1 _____; 2 _____. Д)
Атом галогена

v. 3. Рассмотрим интермедиаты типов: А) $\text{X}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2^+$ Б) $\text{X}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2^-$

vi. где X= 1) $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ 2) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ 3) Cl 4) NO_2 5) FCH_2

14. Как влияют группы X на устойчивость интермедиатов? [варианты: а) заметно стабилизируют; б) заметно дестабилизируют; в) умеренно стабилизируют; г) умеренно дестабилизируют].

15.2. Углеводороды

1) ПО РЕАКЦИИ ВЮРЦА ИМЕЕТ СМЫСЛ ПОЛУЧАТЬ

2) пропан 2) пентан 3) гексан 4) гептан

б. ПРИ ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИИ С ОБРАЗОВАНИЕМ БЕНЗОЛА ГЕКСАН НАХОДИТСЯ В КОНФОРМАЦИИ (НАПРИМЕР, ПО СВЯЗИ C^3-C^4)

16. синперипланарной (полностью заслоненной)

17. антиперипланарной (полностью заторможенной)

18. гош- (скошенной)

19. частично заслоненной (антиклинальной)

- а. Какие *монозамещенные* изомеры могут образоваться при хлорировании 2-метилбутана? В каком соотношении они образуются, если соотношение скоростей замещения водорода в третичном, вторичном и первичном положениях относятся как 5:4:1.

20.1. ИЗ НАТРИЕВОЙ СОЛИ ПРОПАНОВОЙ КИСЛОТЫ В ОДНУ СТАДИЮ *НЕЛЬЗЯ* ПОЛУЧИТЬ

- 1) этан 2) пропан 3) бутан

21. *НАИБОЛЕЕ* СЕЛЕКТИВНО ПРОТЕКАЮТ РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ДЛЯ

- а. пентана 2) гексана 3) 2-метилбутана 4) 2,2-диметилбутана

22. Изобразите в виде проекций Ньюмена *наиболее* и *наименее* выгодную конформацию 2,3,5-триметил-4-этилгексана относительно связи C³-C⁴.

23. Напишите реакции реакции радикального *монозамещения* для *n*-пентана, при которых образуются: 1) продукты, для которых *невозможна* пространственная изомерия; 2) продукты, для которых *возможна* пространственная изомерия.

для 2,5-ДИМЕТИЛГЕКСАНА *НАИМЕНЕЕ* УСТОЙЧИВАЯ КОНФОРМАЦИЯ МОЖЕТ ВОЗНИКНУТЬ ПРИ ВРАЩЕНИИ ВОКРУГ СВЯЗИ

- 24.1) C¹-C² 2) C²-C³ 3) C³-C⁴

25.2. ПРИ БРОМИРОВАНИИ ПРОПАНА В *МАЛОМ* КОЛИЧЕСТВЕ ОБРАЗУЕТСЯ

- 1) 2,2-диметилбутан 2) 2,3-диметилбутан 3) 2,2-диметилпентан 4) 2,3-диметилпентан

26. А, В = ?



для 1-МЕТИЛ-3-*изо*-ПРОПИЛЦИКЛОГЕКСАНА *НАИБОЛЕЕ* УСТОЙЧИВОЙ ЯВЛЯЕТСЯ КОНФОРМАЦИЯ

- 1) *aa* 2) *ae* 3) *ea* 4) *ee*

27.2. ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕТРАМЕТИЛЦИКЛОБУТАНА МОЖНО ИСПОЛЬЗОВАТЬ

- 1) бутен-1 2) бутен-2 3) октен-1 4) октен-2

28.3. Напишите *возможные на бумаге* реакции радикального *монозамещения* для этилциклогексана, при которых образуются: 1) соединения без асимметрических атомов углерода; 2) соединения

с одним асимметрическим атомом углерода; 3) соединения с двумя асимметрическими атомами углерода. Какой тип соединений наиболее легко получается в действительности?

ОБРАЗОВАНИЕ МАКРОЦИКЛОВ ЗАТРУДНЕНО ВСЛЕДСТВИЕ ТОГО, ЧТО ПРИ ИХ ОБРАЗОВАНИИ

29. возникает угловое напряжение

30. возникает торсионное напряжение

31. возрастает энтальпия

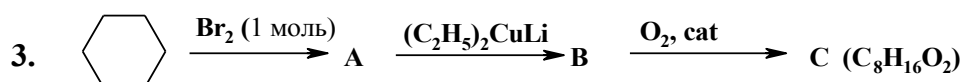
32. уменьшается энтропия

33.2. ПРИ КОНВЕРСИИ ЦИКЛА *транс*-1,4-ДИИЗОПРОПИЛЦИКЛОГЕКСАНА ОБРАЗУЮТСЯ КОНФОРМАЦИИ

34. заметно различающиеся по устойчивости

35. слабо различающиеся по устойчивости

36. имеющие одинаковую устойчивость



37. A, B, C = ?

ПРИ КОНВЕРСИИ ЦИКЛА *цис*-1,2-ДИМЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА ОБРАЗУЮТСЯ КОНФОРМАЦИИ

38. заметно различающиеся по устойчивости

39. слабо различающиеся по устойчивости

40. имеющие одинаковую устойчивость

41.2. ИЗ ПЕРЕЧИСЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНОГО ЦИКЛОПРОПАНА ЦЕЛЕСООБРАЗНО ИСПОЛЬЗОВАТЬ

- 1) 1,2-дибромпропан 2) 1,3-дибромпропан 3) 1,4-дибромпропан 4) 1,5-дибромпропан

42.3. Напишите механизм бромирования метилциклопентана при освещении УФ-светом.

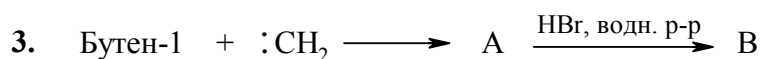
УМЕНЬШЕНИЕ ТОРСИОННОГО НАПРЯЖЕНИЯ

1) циклопропан 2) циклобутан

3) циклогексан – форма кресла 4) циклогексан – форма ванны

б. 2. ИЗ ПЕРЕЧИСЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА НАИБОЛЕЕ ПОДХОДИТ

- 1) 1,4-дибромгексан 2) 1,5-дибромгексан 3) 1,6-



дибромгексан 4) циклогексанон

с. А, В = ? **Что представляет собой :СН₂?**

ИЗ ПЕРЕЧИСЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ *НАИМЕНЕЕ* УСТОЙЧИВЫМ ЯВЛЯЕТСЯ

- 1) *цис*-1,2-диэтилциклопентан 2) *транс*-1,2-диэтилциклопентан
2) *цис*-1,3-диэтилциклопентан 4) *транс*-1,3-диэтилциклопентан

43.2. *УВЕЛИЧЕНИЕ* ЛЕГКОСТИ РАСКРЫТИЯ ЦИКЛА

- 1) циклопентан 2) 2-метилциклобутан 3) *цис*-1,2-диметилциклопропан 4) циклопропан

44.3. Получите 1,2-дибромпропан из 1,3-дибромпропана для получения ТЕТРАМЕТИЛЦИКЛОБУТАНА МОЖНО ИСПОЛЬЗОВАТЬ

- 1) бутен-1 2) бутен-2 3) октен-1 4) октен-2

3. Лабораторные работы (ПР-6)

О получении допуска к лабораторным работам и выполнении лабораторных работ см . раздел VI. Методические указания по освоению дисциплины, а также Приложение 1.

Темы лабораторных работ

5 Семестр

Занятие 1. Тема: Техника безопасности при работе в лаборатории органической химии. Знакомство с лабораторной посудой и оборудованием

РАЗДЕЛ 1. Методы выделения, очистки и идентификации органических веществ. Выделение органических соединений из природных объектов

1. Лабораторная работа № 1. Перекристаллизация. Идентификация вещества методом смешанной пробы

2. Лабораторная работа № 2. Разгонка смеси двух жидкостей. Определение плотности вещества. Идентификация по физическим константам

3. Лабораторная работа № 3. Хроматография: колоночная, тонкослойная на Al₂O₃ и на пластинках silufol или сорбфил. Разделение смесей веществ

4. Лабораторная работа № 4. Перегонка в вакууме

5. Лабораторная работа № 5. Выделение кофеина из чая (знакомство с видами экстракции и возгонкой)

РАЗДЕЛ 2. Синтезы органических соединений

1. Лабораторная работа № 1: Ацетон. Получение 2,4-ДНФГ, идентификация методом ТСХ.

2. Лабораторная работа № 2: Диизобутиловый эфир винной кислоты. Перекристаллизация полумикрометодом.

3. Лабораторная работа № 3: Альдольно-кетоновая конденсация.

6 Семестр

РАЗДЕЛ 2. Синтезы органических соединений

Лабораторная работа № 4: Синтез 2-Бромпропана

Лабораторная работа № 5: Синтез 2-Метилбутанола-2

Лабораторная работа № 6: Синтез фенола

РАЗДЕЛ 3. Идентификация органических соединений

Лабораторная работа № 1. Установление принадлежности веществ к классу органических соединений

Лабораторная работа № 2. Получение функциональных производных и очистка

Лабораторная работа № 3. Идентификация очищенных веществ по физическим константам и ИК спектру

РАЗДЕЛ 4. Литературный синтез

Лабораторная работа № 1: Работа с электронными базами по поиску литературных данных для синтеза органических соединений.

Лабораторная работа № 2. Синтез заданного вещества, его идентификация

Критерии оценки знаний умений и навыков при текущей проверке

I. Оценка устных ответов:

Отметка «Отлично»

1. Дан полный и правильный ответ на основе изученных теорий.
2. Материал понят и изучен.
3. Материал изложен в определенной логической последовательности, литературным языком.
4. Ответ самостоятельный.

Отметка «Хорошо»

1, 2, 3, 4 – аналогично отметке "Отлично".

5. Допущены 2-3 несущественные ошибки, исправленные по требованию учителя, наблюдалась «шероховатость» в изложении материала.

Отметка «Удовлетворительно»

1. Учебный материал, в основном, изложен полно, но при этом допущены 1-2 существенные ошибки (например, неумение применять законы и теории к объяснению новых фактов).

2. Ответ неполный, хотя и соответствует требуемой глубине, построен несвязно.

Отметка «Неудовлетворительно»

1. Незнание или непонимание большей или наиболее существенной части учебного материала.

2. Допущены существенные ошибки, которые не исправляются после уточняющих вопросов, материал изложен несвязно.

Оценка письменных ответов ведется по тем же критериям.

Критерий оценки лабораторной работы.

Работа зачитывается, если студент

-показал прочные знания теоретической части курса, в соответствии с которой проводится выполняемая лабораторная работа,

-продемонстрировал грамотные экспериментальные умения,

-четко и наблюдательно описал эксперимент,

- грамотно проанализировал результаты работы и понял, на какой стадии и как надо откорректировать эксперимент, чтобы улучшить результат,

- достиг заданной цели работы.

Примеры тестов для проверки сформированности компетенций:

ОПК-1

1. Сложный эфир нельзя получить взаимодействием:

а. спирта и карбоновой кислоты

б. спирта и хлорангидрида карбоновой кислоты

в. спирта и кетона

г. спирта и ангидрида карбоновой кислоты

2. По заместительной номенклатуре ИЮПАК уксусная кислота называется:

а. этановая

б. пропановая

в. Метилкарбоновая

3. Для получения нитробензола в реакцию вводят:

а. бензол и нитрометан

- б. бензол и азотную кислоту в присутствии серной
 - в. толуол и азотную кислоту
 - г. толуол и нитрометан
4. Наиболее распространенной причиной оптической изомерии является наличие в молекуле:
- а. асимметрического атома углерода *C
 - б. карбонильной группы $>C=O$
 - в. одной двойной связи $>C=C<$
 - г. карбоксильной группы $-COOH$

ОПК-6

1. При проведении реакции в органическом растворителе с т. кип. ниже 120 °С реакционная колба должна быть:
- а. плотно закрыта пробкой
 - б. снабжена обратным водяным холодильником
 - в. снабжена обратным воздушным холодильником
 - г. снабжена нисходящим водяным холодильником
2. При проведении вакуумной перегонки все колбы должны быть:
- 1. плоскодонными
 - 2. круглодонными
 - 3. плоскодонными и круглодонными
3. Все работы с сильно пахнущими веществами следует проводить:
- а. на рабочем столе
 - б. в вытяжном шкафу с полуоткрытыми шторками
 - в. в вытяжном шкафу с полностью открытыми шторками
4. Для создания равномерного кипения «кипелки» добавляют
- а. в реакционную смесь после ее разогревания
 - б. в реакционную смесь до ее нагревания
 - в. в реакционную смесь после перегонки
 - г. в водяную баню до начала перегонки

ПК-1

1. Для проведения перекристаллизации химического соединения необходимо подобрать растворитель, который должен обладать следующими свойствами.
- а) хорошо растворять вещество при охлаждении и плохо при нагревании
 - б) хорошо растворять вещество при нагревании и плохо при охлаждении
 - в) обладать низкой температурой кипения
 - г) растворяться в воде
2. Если необходимо перегнать высококипящую жидкость, разлагающуюся при нагревании, то используют метод

- а) перегонки при атмосферном давлении
- б) ректификационную перегонку
- в) перегонку при пониженном давлении
- г) сублимацию

3. При необходимости адаптировать известную методику реакцию для нового соединения необходимо использовать

- а) те же навески
- б) те же объемы
- в) те же количества вещества
- г) те же синтетические эквиваленты

4. При получении реактива Гриньяра необходимо

- а) медленно добавлять магний к раствору алкилгалогенида в серном эфире
- б) медленно добавлять раствор алкилгалогенида в серном эфире к магнию при перемешивании
- в) растворить хлорид магния в растворе алкилгалогенида в серном эфире
- г) просто смешивать реагенты в стакане

ПК-3

1. Интермедиатами реакции называются

- а) исходные соединения
- б) продукты химических реакций
- в) неустойчивые частицы, промежуточно возникающие в ходе химических реакций
- г) вещества – резко ускоряющие скорость протекания химических реакций

2. В органической химии ароматическими соединениями называются

- а) вещества, обладающие приятным запахом
- б) соединения, удовлетворяющие правилам Хюккеля
- в) соединения, удовлетворяющие правилу Марковникова
- г) устойчивые соединения, обладающие неспаренным электроном

3. Реакциями нуклеофильного замещения называют

- а) реакции, в ходе которых отщепляется низкомолекулярный продукт
- б) реакции, в ходе которых образуются промежуточные частицы, обладающие неспаренным электроном
- в) группу реакции, идущих по общей схеме замещения фрагмента молекулы частицей, обладающей неподеленной электронной парой
- г) реакции, в ходе которых образуются карбокатионы

4. Под окислением в органической химии понимают

- а) процессы, приводящие к обогащению продукта реакции кислородом
- б) процессы, приводящие к уменьшению содержания в продукте водорода
- в) сочетание ответов а) и б)
- г) перераспределение водорода между **одинаковыми** молекулами, при котором у одного его содержание уменьшается, а у другого увеличивается

ПК-7

1. В каких условиях можно вести перегонку серного эфира?

- а) на открытом пламени
- б) на водяной бане
- в) на электроплитке
- г) нельзя перегонять совсем

2. Что обязательно необходимо поместить при перегонке на дно перегонной колбы?

- а) щепотку чая
- б) щепотку сахара
- в) кусочки разбитой кружки или блюдца
- г) чайную ложку

3. Перегонку следует прекратить, если

- а) в колбе осталось несколько миллилитров жидкости
- б) не более трети первоначального объема
- в) досуха
- г) при постепенном повышении температуры кипения

4. При каких условиях возможно безопасное обращение с металлическим натрием?

- а) хранение только в холодильнике, перед применением нагреть
- б) хранение без воздействия прямых солнечных лучей, остатки не утилизируются с бытовыми отходами
- в) хранение под слоем керосина, остатки нейтрализуются этиловым спиртом
- г) не требует соблюдения особых условий хранения и утилизации



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Дальневосточный федеральный университет»
(ДФУ)

ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по дисциплине «Органическая химия»
Направление подготовки 04.03.01 Химия
профиль «Фундаментальная химия»
Форма подготовки очная

Владивосток
2015

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ПРИКЛАДНОЙ ЭКОЛОГИИ

КАФЕДРА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т.И. Акимова, Л.Н. Дончак, Н.П. Багина

Лабораторные работы по органической химии

Учебное пособие

Допущено Советом по химии УМО по классическому университетскому образованию в качестве учебного пособия для студентов химического факультета ДВГУ, обучающихся по специальности 011000 – Химия и направлению 510500 Химия

Владивосток

2005

I. Техника безопасности при работе в лаборатории органической химии

Практическая органическая химия при надлежащей работе вполне безопасное занятие, но чтобы сделать ее таковой, необходимы внимание и осторожность. Многие из веществ, используемых в органической химии, являются в той или иной мере огнеопасными, взрывоопасными или токсичными. Опыт показывает, что большинство несчастных случаев в лаборатории является следствием небрежности и невнимательности работающих. Возможность несчастных случаев может быть исключена при выполнении всех мер предосторожности.

Общие правила работы

1. Во время работы в лаборатории соблюдайте чистоту, тишину и порядок. Беспорядочность, поспешность или неряшливость часто приводят к несчастным случаям. Поэтому запрещается посторонним людям посещать студентов, работающих в лаборатории, и отвлекать их.

2. Рабочее место следует содержать в чистоте и порядке, не загромождать его. Запрещается держать на лабораторных столах одежду и сумки.

3. Работать в лаборатории разрешается только в халате, в случае необходимости используйте перчатки, а для защиты глаз очки или маску.

4. Не разрешается работать в лаборатории в отсутствие лаборанта или преподавателя. Категорически запрещается работать в лаборатории одному.

5. Приступайте к каждой работе только с разрешения руководителя и после полного уяснения всех ее операций

6. Категорически запрещается проводить в лаборатории работы, не связанные с выполняемым заданием.

7. Перед проведением каждой операции тщательно осмотрите аппаратуру и посуду, убедитесь, что установка или прибор собраны правильно и что взятые вещества соответствуют указанным в работе. Не загромождайте рабочее место посудой, бумагой и реактивами.

8. Все работы с ядовитыми и сильно пахнущими веществами должны проводиться в вытяжном шкафу. Шторка секции шкафа, где ведется работа, должна быть поднята лишь на одну треть высоты. Шторки у неиспользуемых секций шкафа должны быть опущены. Запрещается просовывать голову внутрь вытяжного шкафа, в котором проводятся работы.

9. Категорически запрещается оставлять действующую установку без присмотра.

10. Нельзя нагревать сосуды или аппараты, если они герметично закрыты, кроме тех, которые специально для этого предназначены.

11. Во время нагревания жидкостей и твердых тел в пробирках (колбах) не направляйте отверстие сосуда на себя или соседей, не заглядывайте в пробирки сверху, так как в случае возможного выброса нагретого вещества может произойти несчастный случай.

12. Нельзя близко наклоняться к установке, в которой идет реакция или перемешивается какое-либо вещество.

13. Особое внимание уделяйте защите глаз! Помните, что для роговицы глаз особенно опасны щелочь и аммиак. Пользуйтесь защитными очками и масками!

14. Категорически запрещается пробовать какие-либо вещества на вкус. Определять запах соединений можно, осторожно направляя к себе его пары легким движением руки. Ни в коем случае нельзя подносить сосуд к носу и делать глубокий вдох.

15. В лаборатории запрещается пить воду, принимать пищу и курить.

16. Не выливайте в раковины остатки кислот, щелочей, органических и сильно пахнущих жидкостей. Сливайте их в специальные склянки, находящиеся в вытяжных шкафах.

17. Не бросайте в раковины бумагу, кипелки и другие твердые вещества.

18. Химические реактивы и полученные при опытах вещества следует хранить в соответствующей посуде с этикетками или ясными надписями.

19. Экономьте электричество, реактивы, воду. По окончании работы немедленно закрывайте краны и выключайте электроприборы.

20. Следует бережно и аккуратно обращаться с посудой, приборами и предметами оборудования, а в случае затруднений обращаться за советом к лаборанту или преподавателю.

21. Каждый работающий должен знать, где находятся в лаборатории средства противопожарной защиты и аптечка, содержащая все необходимое для оказания первой помощи.

Работа с горючими легковоспламеняющимися и летучими жидкостями (ЛВЖ)

1. Нагревание горючих и легковоспламеняющихся жидкостей (таких как серный эфир, спирт, ацетон, петролейный эфир, бензол и др.) следует проводить в колбах, снабженных обратными холодильниками, на водяной или воздушной бане со скрытыми нагревательными элементами и вдали от открытого пламени.

2. Многие из органических растворителей при хранении образуют взрывоопасные перекиси, из наиболее часто встречающихся этим свойством обладают: диэтиловый эфир, тетрагидрофуран, диоксан, ацетон, ацетоуксусный эфир и др. Прежде чем перегонять такие растворители, надо сделать пробу на отсутствие перекисей.

3. Нельзя хранить легковоспламеняющиеся вещества в теплом месте, вблизи отопительной батареи, включенного термостата, бани и т.п.

3. Хранить летучие вещества следует только в толстостенных склянках и банках. Эфир (особенно абсолютный) необходимо хранить в темных склянках, закрытых корковой пробкой с хлоркальциевой трубкой.

Работа с щелочными металлами

1. Все операции с металлическим натрием и калием следует проводить в защитной маске или очках.

2. Хранить щелочные металлы следует под слоем керосина или масла в банке, закрытой корковой пробкой.

3. Нельзя брать металлический натрий или калий руками, а только пинцетом или щипцами.

4. Взвешивать щелочной металл следует в предварительно оттарированном стаканчике с керосином или маслом.

5. Резать натрий следует на фильтровальной бумаге непосредственно перед работой, вдали от воды. Калий необходимо разрезать под слоем керосина.

6. Обрезки натрия и калия должны храниться под слоем керосина или масла в специально предназначенных для них склянках.

7. Остатки натрия или калия гасят высшими спиртами (бутиловым, амилловым), взаимодействие с которыми протекает менее активно, чем с этиловым спиртом.

8. Нельзя проводить реакции с металлическим натрием или калием на кипящей водяной бане. При перегонке эфира над металлическим натрием применяют теплую песочную, силиконовую или воздушную баню.

Работа с бромом

1. Все работы с бромом следует проводить в вытяжном шкафу при включенной вентиляции и в перчатках.

2. Кран капельной воронки для работы с бромом должен быть хорошо протерт. Шлиф крана следует смазать каплей концентрированной серной кислоты, убрав сначала вазелин или другую смазку.

3. При переливании брома следует использовать химическую воронку.

4. При ожогах кожи бромом необходимо смыть его струей воды, протереть кожу спиртом и смазать пораженное место мазью от ожогов.

5. В случае попадания паров брома в легкие следует длительно вдыхать пары этилового спирта, а затем выйти на свежий воздух.

Работа с металлической ртутью

1. Запрещается держать ртуть в открытых сосудах, выливать ртуть в канализацию. Хранить ее следует в специальных толстостенных банках, закрытых пробкой, под слоем воды.

2. Разлитую ртуть засасывают с помощью водоструйного насоса через капилляр, соединенный со склянкой, остатки собирают с помощью амальгамированной медной пластинки. Место, где была пролита ртуть, обрабатывают раствором хлорного железа или перманганата калия.

Тушение местного пожара и горячей одежды

1. Если возник пожар, необходимо немедленно выключить электроэнергию, засыпать песком или накрыть асбестовым одеялом очаг пожара. Большое пламя тушат с помощью углекислотных огнетушителей.

2. О сильном пожаре следует сразу же сообщить дежурному пожарной охраны.

3. Если на ком-либо загорится одежда, пострадавшего следует облить водой, или повалить на пол и накрыть асбестовым одеялом.

Работа со стеклом и химической посудой

1. При разламывании надрезанных стеклянных трубок их необходимо растягивать, а не сгибать, чтобы избежать пореза рук. Затем острый конец трубки нужно оплавить или обточить рашпилем.

2. Вставляя стеклянную трубку в резиновую пробку, трубку необходимо держать как можно ближе к вставляемому концу и не проталкивать ее, а ввинчивать, смочив водой или глицерином.

3. Тонкостенную химическую посуду нагревают не на открытом огне, а на асбестовой сетке.

4. Нельзя нагревать толстостенную и мерную посуду.

5. Большие химические стаканы с жидкостями следует поднимать только двумя руками, поддерживая одной рукой дно.

6. Нельзя класть в сушильный шкаф грязную посуду. При сушке делительных воронок шлифованные пробки и краны должны быть извлечены. Смазка со шлифов должна быть убрана.

Помощь при ожогах и порезах

1. При термических ожогах I или II степени необходимо сделать длительную примочку обожженного места 0,5%-ным раствором перманганата калия или этанолом, затем закрыть стерильной повязкой и обратиться к врачу.

2. При ожогах кожи кислотой необходимо обмыть пораженное место большим количеством воды из крана, а затем 3%-ным раствором бикарбоната натрия.

3. При ожогах кожи щелочами необходимо промыть пораженное место большим количеством воды, а затем 1%-ным раствором уксусной кислоты.

4. При попадании щелочи на роговицу глаз необходимо немедленно промыть глаза большим количеством воды, затем раствором борной кислоты, после чего впустить в глаз каплю касторового масла. Далее необходимо обязательно обратиться к врачу.

5. При порезах стеклом необходимо удалить осколки стекла из раны, смазать пораненное место 3%-ным спиртовым раствором йода и перевязать.

6. При попадании на кожу разъедающего органического вещества необходимо промыть кожу подходящим растворителем (спиртом). Промывать нужно быстро и, по возможности, большим количеством растворителя, так как органические растворители облегчают проникновение вредных веществ через кожу, и поэтому надо избегать образования на коже концентрированных растворов вещества.

7. При сильных ранениях и ожогах после оказания первой помощи пострадавшего следует немедленно направить к врачу.

II. Оформление отчета

Все работы, выполняемые в практикуме, описываются в специальной тетради, которая называется рабочим (лабораторным) журналом или дневником. Для него лучше использовать общую тетрадь в 48 (96) листов или тетрадь, имеющую размер листа А 4. Приводим общепринятую схему оформления отчета в рабочем журнале.

Титульный лист

Вверху:	<i>Дальневосточный государственный университет</i> Кафедра органической химии
Занимает середину листа	<i>ЖУРНАЛ</i> лабораторных работ по органической химии студента 3 (1,2) курса химического факультета Перова И.И.
Внизу:	Владивосток 2004/2005 учебный год

Все листы в рабочем журнале должны быть пронумерованы с одной (лицевой) стороны. На последней странице приводится следующая запись: дневник имеет 48 (96) листов, все листы пронумерованы. После этого журнал дается на подпись руководителю практикума.

Записи в журнале делают только на правой странице через линию (если тетрадь в клетку), оставляя левую для вспомогательных вычислений, замечаний преподавателя. **Ведение черновиков не допускается.**

На первой странице можно поместить перечень работ, которые выполняет студент, с указанием страниц.

Отчет о работе составляется студентом во время ее выполнения. Никогда не следует полагаться на свою память.

В отчете должны быть представлены подробное описание работы и **живые наблюдения экспериментатора**. Описание хода проводимого процесса должно быть не пересказом методики из руководства, а хорошо продуманным и подробно изложенным описанием опыта. Записываются все без исключения последовательные операции, отмечаются все происходящие изменения (цвета, температуры, консистенции реакционной смеси). Если были допущены отступления от используемой методики, то обязательно указывают на последствия этих отступлений. Отмечают продолжительность отдельных операций и стадию, на которой работа была прервана до следующего дня (занятия). В отчет включаются и описания неудач с указанием причин. Отчет должен быть написан так, чтобы его можно было использовать для воспроизведения работы.

При выполнении экспериментальной работы необходимо:

1. Записать дату, порядковый номер работы и название синтеза.
2. Написать уравнение основной реакции (по которой производится расчет), а также уравнения промежуточных и побочных реакций, если они есть.
3. Произвести перерасчет количеств исходных веществ для синтеза (если нужно исходить из иных количеств, чем указано в руководстве) и заполнить раздел «Реактивы», указав количество исходных веществ в граммах и молях.
4. Выписать в таблицу из справочника физические свойства (температуры кипения и плавления, плотность, показатель преломления, растворимость), а также молекулярные массы тех веществ, которые принимают участие в реакции (исходных и конечных).
5. Зарисовать схему прибора, установки.
6. Дать подробное описание проделанной работы, как указано выше.
7. Сделать расчет теоретического и практического (в процентах) выхода целевого продукта.
8. Завершить отчет главой «Идентификация», где описать внешний вид полученного вещества, привести его экспериментальные и литературные (из справочника) константы. Например: полученный продукт – бесцветная подвижная прозрачная жидкость с эфирным запахом, т.кип. 37–38°C, n_D^{20} 1.4235. Литературные данные для бромэтана: т.кип. 38.4°C, n_D^{20} 1.4239, d_4^{20} 1.4555.
9. По окончании экспериментальной работы полученный продукт, охарактеризованный константами, представляется преподавателю вместе с записями в рабочем журнале. После обсуждения результатов работы и в случае признания их удовлетворительными работа принимается преподавателем.

III. Калибрование термометра

Для измерения температуры выше -35°C в лабораторных условиях применяют обычно ртутные термометры (температура замерзания ртути -39°C). Для измерения температуры ниже -35°C пользуются термометрами, наполненными подкрашенным спиртом (до -60°C), толуолом (до -100°C), пентаном (до -180°C). Высокие температуры измеряют термопарами.

Прежде чем использовать термометр в работе, нужно убедиться в точности его показаний, прокалибровать термометр.

Обычные химические термометры с длинной шкалой дают ошибки в показаниях по нескольким причинам:

1. Недостаточная тщательность изготовления термометра (различное сечение капилляра, не вполне точная градуировка шкалы и др.);
2. При изготовлении на заводе термометры градуируют при полном погружении ртутного столбика в пар или жидкость, тогда как при обычных измерениях температур этого, как правило, не бывает. Выступающая часть столбика ртути находится в более холодном воздухе, расширена меньше, чем основная часть ртути, и термометр обычно показывает температуру ниже истинной. Ошибка эта незначительна при температурах, не превышающих 100°C, но может достигать до 3–5°C при 200°C и 6–10°C при 250°C. Ошибка показаний термометра может быть исправлена прибавлением «поправки на выступающий столбик ртути» термометра. Эта поправка вычисляется по формуле:

$$T = K n (T_1 - T_2), \text{ где}$$

K – коэффициент видимого расширения ртути в стекле (для нормального стекла он равен приблизительно 0,00016); n – длина выступающего столбика ртути, отсчитанная по числу градусов; T_1 – наблюдаемая температура; T_2 – средняя температура выступающего столбика, определяемая другим термометром, помещенным сбоку так, чтобы его шарик находился посередине выступающего столбика.

3. При длительном использовании термометра даже в условиях нормальной работы (без нагревания до высокой температуры) наблюдается смещение точки 0°C . Это явление называется **термическим последствием**. Вызвано оно тем, что расширившееся при нагревании стекло, остывая, не сразу приобретает свой первоначальный объем.

Наиболее удобным и точным способом калибровки термометров является сравнение показаний непроверенного термометра с показаниями укороченного точного термометра, проверенного Палатой Мер и Весов.

Однако чаще всего калибровку проводят путем определения температуры кипения или плавления нескольких известных чистых веществ. Кривую градуировки наносят на миллиметровую бумагу и поправку к термометру при любой температуре находят непосредственно на кривой. В этом случае поправку на выступающий столбик ртути делать не нужно.

Для калибровки термометра используют вещества высокой степени чистоты. Показания термометра, с которым работают в практикуме, обязательно проверяют в двух точках: при температуре кипения воды и при температуре таяния льда. Подобные измерения проводят также и при других температурах, например: т.кип. ацетона $56,4^{\circ}\text{C}$, хлороформа $61,2^{\circ}\text{C}$, т.пл. адипиновой кислоты 152°C и т.д.

Лабораторная работа

Калибровка термометра

Цель. 1. Прокалибровать термометр по следующим веществам:

- а) лед, т. пл. 0°C ;
- б) хлороформ, т. кип. $61,2^{\circ}\text{C}$ или ацетон, т. кип. $56,4^{\circ}\text{C}$ (760 мм рт. ст.);
- в) вода (дистиллированная), т.кип. 100°C (760 мм рт. ст.);
- г) адипиновая кислота, т.пл. 152°C ;
- д) янтарная кислота, т.пл. 183°C ;
- е) антрацен, т.пл. 216°C .

По указанию преподавателя калибровку можно ограничить веществами а–г.

2. Построить калибровочную кривую термометра.

Нулевую точку термометра проверяют, поместив его в тающий лед. Для этого мелко истолченный лед из дистиллированной воды помещают в обычную химическую воронку, укрепленную в кольце штатива над стаканом, и опускают в него термометр, закрепив его в лапке штатива так, чтобы хорошо была видна отметка 0°C (рис. 1). Когда из воронки начнет равномерно капать вода и установится постоянная температура, записывают показания термометра. Разность между показаниями термометра и отметкой 0°C является поправкой термометра при температурах, близких к 0°C .

Для проверки термометра **по температуре кипения** воды или другой жидкости используют прибор, изображенный на рис. 10 (с. 36). В колбу Вюрца помещают 30–50 мл воды или другой жидкости, добавляют кипятильники, вставляют термометр (ртутный шарик на 0,5 см ниже отводной трубки колбы). После того как в колбе-приемнике начнет собираться дистиллат (со скоростью

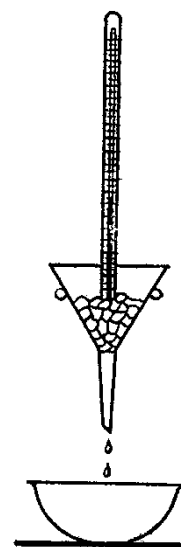


Рис. 1 Калибровка термометра по температуре тающего льда.

1 капля в 1-2 сек) и ртутный столбик остановится на постоянном уровне, фиксируют показания термометра. Разность между показаниями термометра и температурой кипения воды при данном давлении является поправкой термометра при температурах, близких к 100°C. Следует помнить, что температура кипения жидкости зависит от атмосферного давления. Так, т. кип. воды при 760 мм рт. ст. равна 100°C, при 733 мм рт. ст. 99°C, при 707 мм рт. ст. 98°C.

Для проверки термометра **по температурам плавления** известных веществ определяют их т.пл. в приборе (рис. 2), как описано на с. 28. Разность между показаниями термометра и температурой плавления, указанной в справочнике, является поправкой термометра в области определяемых температур.

На основе полученных данных на миллиметровой бумаге строят калибровочную кривую термометра, откладывая по оси абсцисс т. кип. (т. пл.) веществ, по оси ординат – поправки термометра для данных температур. Полученные точки соединяют плавной кривой.

IV. Методы выделения, очистки и идентификации органических веществ

Одной из важнейших задач лабораторного и промышленного органического синтеза является получение конечного продукта в чистом виде. Часто выделение и очистка целевого продукта является более сложной и трудоемкой операцией, чем проведение синтеза, и требует умелого квалифицированного подхода.

Методы выделения и очистки веществ весьма разнообразны и выбираются в каждом конкретном случае в зависимости от агрегатного состояния получаемого вещества, его физических и химических свойств. Наиболее распространенными методами являются перекристаллизация, перегонка, хроматография, возгонка.

Каждое органическое соединение характеризуется постоянными физическими константами для определенных условий (температура, давление). Из этих физических констант легче всего определяются и, как правило, приводятся в химической литературе при описании отдельных соединений следующие: температура плавления, температура кипения, показатель преломления, плотность, УФ-, ИК- и ЯМР-спектры.

Чтобы установить **тождество** неизвестного соединения с известным (**идентифицировать**) и доказать его чистоту, следует определить его физические константы и сравнить их с имеющимися литературными данными. Абсолютно чистое вещество можно представить себе только теоретически. В практике чистым называют вещество, содержащее примеси ниже определенного предела. Этот предел, как правило, составляет доли процента и менее.

IV. 1. Перекристаллизация

Перекристаллизация (кристаллизация) – наиболее распространенный и общепринятый способ очистки твердых органических веществ.

Перекристаллизация основана на различии в растворимости данного вещества в горячем и холодном растворителе, а также на различии растворимости разных веществ в одном растворителе при одной и той же температуре.

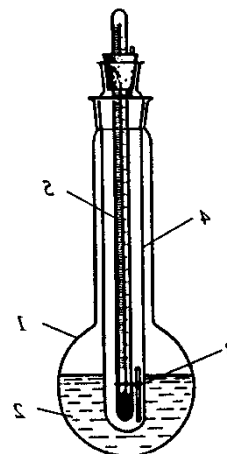


Рис. 2. Прибор для определения температуры плавления: 1 – кругло-донная колба; 2 – обогревающая жидкость; 3 – капилляр; 4 – пробирка; 5 – термометр.

В общем виде перекристаллизация представляет собой процесс, при котором твердое вещество переводится в насыщенный раствор путем нагревания в подходящем растворителе и при последующем охлаждении раствора вновь выделяется в твердом состоянии:

твердое —> **насыщенный раствор** —> **твердое**

В том случае, когда примеси более растворимы в данном растворителе, чем очищаемое вещество, они остаются в значительном количестве даже в холодном маточном растворе. Если примеси нерастворимы в растворителе, то их отделяют вместе с другими механическими примесями при фильтровании горячего раствора вещества. Таким образом, в процессе перекристаллизации вещество очищается от **химических** примесей (остаются в растворе) и от **механических** примесей (отделяются при фильтровании). При малой, но заметной растворимости примесей они будут выпадать при охлаждении насыщенного раствора вместе с очищаемым веществом, и тогда необходимы повторные перекристаллизации.

Процесс перекристаллизации складывается из следующих операций:

- 1) выбор растворителя;
- 2) приготовление насыщенного раствора в подобранном растворителе;
- 3) фильтрование горячего раствора от механических примесей;
- 4) кристаллизация вещества при охлаждении раствора;
- 5) отделение кристаллов от маточного раствора фильтрованием;
- 6) промывание кристаллов чистым растворителем;
- 7) сушка кристаллов.

Перекристаллизация по сравнению с другими способами очистки приводит к получению наиболее чистого продукта, но в то же время она сопряжена с неминуемыми относительно большими потерями вещества, остающегося в маточном растворе. Удовлетворительной можно считать перекристаллизацию при 60%-ном выходе очищенного вещества. При неудачно проведенной перекристаллизации (плохо подобранный растворитель, низкий выход продукта) **нужно помнить, что оставшееся в маточном растворе вещество можно вернуть, отогнав растворитель.**

Выбор растворителя

Правильный выбор растворителя имеет решающее значение для успешной перекристаллизации, поэтому этой стадии следует уделить особое внимание. Чаще всего используют следующие растворители: воду, этанол, ацетон, диоксан, этилацетат, хлороформ, дихлорэтан, бензол, толуол, петролейный эфир, диметилформамид, уксусную кислоту и другие. Подбор растворителя производится опытным путем с учетом известного правила: **«подобное растворяется в подобном»**. Растворимость твердого вещества наиболее велика в растворителях, близких к нему по химической природе. Поэтому для перекристаллизации углеводородов более подходящими растворителями оказываются петролейный эфир, бензол, бензин; гидроксисоединений – вода или спирт; кислот – ледяная уксусная кислота; аминоксоединений – вода или спирт. Растворитель должен удовлетворять следующим требованиям:

- а) растворитель должен давать с данным веществом крутую кривую растворимости, т.е. растворимость очищаемого вещества в подобранном растворителе при комнатной температуре или при 0°C должна быть минимальной, а при нагревании или кипении растворителя, напротив, очень хорошей;
- б) растворитель должен быть химически индифферентным к веществу, т.е. не вступать с ним в химическое взаимодействие. Например, перекристаллизация из спирта кислот может сопровождаться реакцией этерификации, а сложных эфиров –

переэтерификацией; перекристаллизация ангидридов кислот из воды может сопровождаться гидролизом с выпадением в осадок при охлаждении соответствующей кислоты;

в) растворитель должен либо плохо растворять примеси (тогда их вместе с другими механическими примесями можно отделить фильтрованием), либо растворять их очень хорошо (тогда они останутся в растворе);

г) из растворителя должны выделяться хорошо образованные кристаллы, а сам растворитель должен легко удаляться с их поверхности при промывании и высушивании.

Если этим требованиям удовлетворяют несколько растворителей, то отдают предпочтение менее токсичному и огнеопасному, в особенности следует избегать применения сероуглерода (т. кип. 46°C) и диэтилового эфира (т. кип. 35°C). Чаще всего используют растворители, температура кипения которых лежит в интервале температур $50\text{--}100^{\circ}\text{C}$.

Иногда не удастся подобрать индивидуальный растворитель, так как очищаемое вещество в одних растворителях растворяется хорошо уже при комнатной температуре, а в других – практически нерастворимо даже при нагревании. Тогда прибегают к перекристаллизации из смеси растворителей.

Приготовление насыщенного раствора

а) из одного растворителя. Приготовление насыщенного раствора лучше вести в круглодонной колбе, так как в ней и вещество и растворитель сосредотачиваются в одном месте – в углублении, не размазываясь по всей поверхности. Предназначенное для очистки взвешенное вещество помещают в колбу, снабженную обратным холодильником (рис. 3), и вносят кипяильники. В мерный цилиндр наливают 10 мл выбранного растворителя и начинают небольшими порциями добавлять к веществу. Первая порция растворителя, недостаточная для полного растворения вещества, равна приблизительно полуторакратному количеству относительно массы вещества. Полученную суспензию нагревают до кипения. Далее через обратный холодильник добавляют следующие небольшие порции растворителя, поддерживая кипение смеси. Добавление ведут до тех пор, пока вещество полностью растворится. Если при добавлении растворителя остается не уменьшающийся осадок (нерастворимые примеси), то не следует добавлять новых порций растворителя.

При растворении низкоплавких веществ температура нагревания смеси поддерживается с помощью водяной бани на 10°C ниже точки плавления вещества: это позволяет избежать выделения вещества в виде масла при охлаждении насыщенного раствора. Необходимо избегать длительного кипячения, так как некоторые органические вещества при нагревании разлагаются, о чем можно судить по потемнению раствора.

После окончания добавления отмечают по мерному цилиндру объем растворителя, пошедший на приготовление насыщенного раствора.

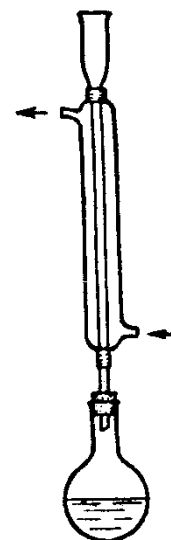


Рис. 3. Прибор для приготовления насыщенного раствора

При правильно подобранном растворителе его количество, приходящееся на 1 г вещества, не должно превышать 15 мл. Если явного растворения вещества не наблюдается даже при добавлении пятнадцатикратного количества растворителя, то дальнейшее добавление его нецелесообразно и можно считать, что в данном растворителе вещество не растворимо, т.е. растворитель для перекристаллизации подобран неправильно. С такой ошибкой часто встречается начинающий экспериментатор. В подобных случаях, если не происходит заметного растворения вещества при добавлении 10-кратного количества растворителя, к полученной суспензии нужно по каплям до полного растворения добавить другой растворитель, в котором вещество хорошо растворимо уже при комнатной температуре («хороший» растворитель), т.е. провести приготовление насыщенного раствора из смеси растворителей.

б) из смеси растворителей. К перекристаллизации из смеси растворителей прибегают в тех случаях, когда вещество растворяется слишком легко в одних растворителях («хороший» растворитель) и практически нерастворимо в других («плохой» растворитель). Необходимое условие – растворители, применяемые совместно, должны обязательно смешиваться друг с другом во всех отношениях. Наиболее употребительны следующие смеси: этанол – вода, ацетон – вода, петролейный эфир – бензол, петролейный эфир – ацетон и др.

Перекристаллизация из смеси растворителей отличается от перекристаллизации из одного растворителя только стадией приготовления насыщенного раствора, все остальные операции остаются теми же. Для приготовления насыщенного раствора из смеси растворителей пользуются одним из следующих приемов.

1. Вещество растворяют в минимальном количестве «хорошего» растворителя при комнатной температуре, раствор нагревают и по каплям или небольшими порциями начинают добавлять через обратный холодильник «плохой» растворитель, поддерживая кипение смеси. При появлении исчезающей мути (выделение вещества из раствора) к смеси добавляют несколько капель «хорошего» растворителя до образования вновь прозрачного раствора.

2. К кипящей суспензии вещества в «плохом» растворителе понемногу прибавляют «хороший» растворитель до тех пор, пока вещество полностью не перейдет в раствор.

3. Заранее готовят смесь растворителей в известном соотношении и порциями добавляют ее к веществу при нагревании так, как описано это для индивидуального растворителя.

Необходимо выработать привычку взвешивать кристаллизуемое вещество и отмеривать количества растворителя и не удивляться существенным различиям в объемах растворителя, пошедшего на растворение неочищенного и чистого вещества:

загрязненное вещество обычно имеет большую растворимость, чем чистое.

Иногда, вследствие растворения окрашенных примесей (смолообразных веществ), получается окрашенный раствор. В таких случаях для обесцвечивания раствора добавляют активированный уголь в количестве 1-2 % от массы вещества. Перед внесением угля прибор следует несколько охладить (чтобы не произошло вскипания и выброса раствора).

Фильтрация

Горячий насыщенный раствор необходимо возможно быстрее профильтровать для удаления механических примесей. Фильтрация значительно ускоряется при использовании складчатого фильтра, так как у него по сравнению с простым фильтром в процессе отделения примесей задействована вся фильтрующая поверхность.

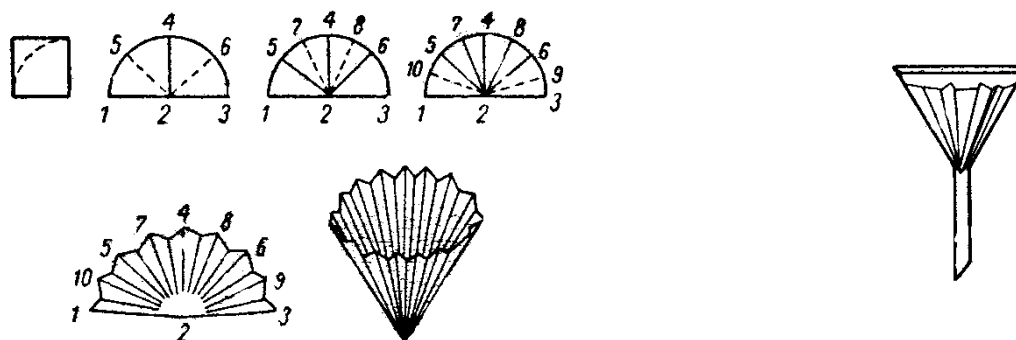


Рис. 4. Последовательные действия при изготовлении складчатого фильтра

Складчатые фильтры готовят из фильтровальной бумаги следующим образом: круглый фильтр складывают вдвое, затем вчетверо. Дальнейшее сгибание в «гармошку» производят с фильтром, сложенным еще раз вдвое (рис. 4). Фильтр следует подбирать таким образом, чтобы его размер соответствовал количеству раствора.

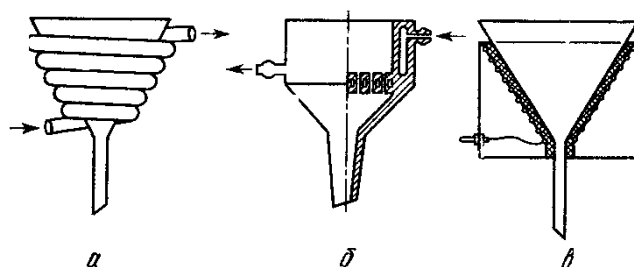


Рис. 5. Воронки для горячего фильтрования с паровым обогревом (а), с обогревом горячей водой (б) и с электрическим обогревом (в).

Складчатый фильтр помещают в стеклянную воронку так, чтобы **край его не выступал из воронки**. Для предотвращения преждевременной кристаллизации во время фильтрования стеклянную воронку предварительно нагревают в сушильном шкафу. Этой же цели служат специальные воронки для горячего фильтрования с паровым, водяным или электрическим обогревом (рис. 5).

Фильтрацию следует вести по возможности быстро, предварительно смочив фильтр растворителем. Уровень фильтруемой жидкости при этом должен быть ниже края бумаги. Если, несмотря на все принятые меры, на фильтре происходит кристаллизация вещества, то не следует пытаться извлечь осадок с фильтра и пересыпать его снова в колбу: вы только растеряете вещество. В таких случаях кристаллы вместе с фильтром аккуратно возвращают в колбу, где готовили насыщенный раствор, вновь растворяют, как описано выше, и фильтруют через новый складчатый фильтр. Потери вещества при этом будут минимальны.

Фильтрат собирают в стакан или коническую колбу (колба Эрленмейера) соответствующих размеров. Колба более удобна при работе с летучим растворителем

или в том случае, когда фильтрат на длительное время для формирования осадка оставляют в холодильнике; зато из стакана легче извлекать осадок.

Кристаллизация

Сосуд с горячим фильтратом неплотно закрывают, чтобы предотвратить попадание пыли, и оставляют остывать. На чистоту продукта влияет величина кристаллов. При быстром охлаждении фильтрата ледяной водой и перемешивании его образуются относительно мелкие однородные по форме и сравнительно чистые кристаллы. Следует однако иметь в виду, что слишком мелкие кристаллы обладают большой удельной поверхностью и способны адсорбировать примеси из раствора.

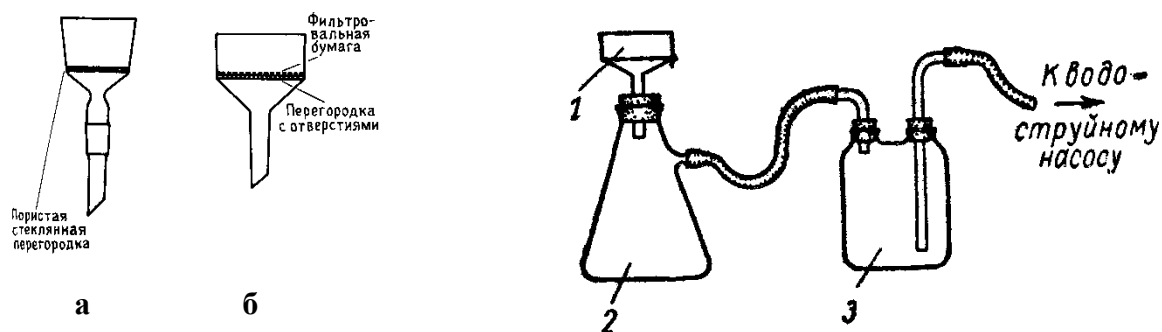
Для образования крупных, хорошо оформленных кристаллов фильтрат охлаждают медленно: оставляют в покое в водяной бане с горячей, медленно охлаждающейся водой. Однако такие кристаллы часто содержат включения маточного раствора и потому являются менее чистыми, чем мелкие кристаллы. Оптимальным, по-видимому, является вариант, когда фильтрат медленно охлаждают до комнатной температуры, а затем помещают в баню с ледяной водой.

Иногда кристаллизация наступает очень медленно (пересыщенный раствор или смолообразные примеси). Ускорить процесс можно потиранием о стенки стакана стеклянной палочкой или внесением «затравки» – нескольких кристаллов того же вещества. Таким образом в жидкости искусственно создаются центры кристаллизации. Скорость кристаллизации органических веществ колеблется в очень широких пределах (от нескольких минут до нескольких суток), поэтому никогда не надо преждевременно выбрасывать маточный раствор. Чаще всего выделение кристаллов заканчивается через 30–40 мин после охлаждения фильтрата холодной водой. В практикуме это время обычно уменьшают до 20 мин.

При кристаллизации низкоплавких веществ возможно выделение масла. В таких случаях полезно несколько разбавить фильтрат растворителем, довести до однородности при слабом подогревании и вновь очень медленно охладить, либо, как описано выше, создать центры кристаллизации. Часто требуется много терпения и упорства, чтобы получить кристаллы при перекристаллизации низкоплавкого вещества.

Отделение кристаллов от маточного раствора

После окончания кристаллизации осадок отфильтровывают от маточного раствора обычно под вакуумом (водоструйный насос). При работе с небольшими количествами вещества (1–5 г) пользуются стеклянными фильтрами Шотта (с впаянной пластинкой из спрессованного мелкодробленого стекла) (рис. 6), которые на пробке вставляют либо в колбу Бунзена, либо в пробирку с отводом, либо в круглодонную колбу, снабженную насадкой для фильтрования.



**Рис. 6. Фильтр Шотта (а),
воронка Бюхнера (б)**

Рис. 7. Прибор для фильтрования осадка: 1 – воронка Бюхнера, 2 – колба Бунзена, 3 – предохранительная склянка Вульфа

Фильтры Шотта различаются размерами пор. Для крупнокристаллических осадков используют крупнопористые фильтры под номером 1, для осадков со средними размерами кристаллов – фильтры № 2 и № 3, для мелкокристаллических – фильтры № 4. Чтобы убедиться, что поры не забиты и свободно пропускают растворитель, на фильтр Шотта перед использованием помещают небольшое количество растворителя. Между насосом и прибором для фильтрования помещается чаще всего склянка Вульфа, предохраняющая прибор от попадания в него воды (рис. 7).

При работе с большими количествами вещества используют воронку Бюхнера с колбой Бунзена (рис. 7). Предварительно в воронку помещают бумажный фильтр, диаметр которого меньше диаметра воронки – фильтр должен закрывать все отверстия дна воронки, но **не должен достигать стенок и тем более загибаться вдоль стенок**, иначе при фильтровании вещество будет проходить под фильтр. Слегка смочив фильтр растворителем, включают насос, чтобы он «присосался» ко дну воронки, и отфильтровывают осадок. Для полного удаления маточного раствора рекомендуется отжать кристаллы на фильтре пестиком или плоской стороной стеклянной пробки.

Промывание осадка

На поверхности отфильтрованных кристаллов остается небольшое количество маточного раствора, загрязненного примесями. Поэтому осадок на фильтре промывают чистым **предварительно** охлажденным растворителем, тем, из которого вели перекристаллизацию. Для этого отсасывание временно прекращают (отсоединяют водоструйный насос), добавляют охлажденного растворителя столько, чтобы он тонким слоем (0,2–0,5 см) покрыл кристаллы, и когда основная часть его пройдет через их слой, вновь подсоединяют насос и окончательно отделяют остатки растворителя. При промывании следует соблюдать осторожность, чтобы избежать больших потерь за счет растворения кристаллов (если будет взят больший объем растворителя или если он не будет охлажден).

Из маточных растворов и промывных жидкостей удастся извлечь добавочные количества вещества, если отогнать из них часть растворителя, охладить раствор и произвести кристаллизацию. При неудачно проведенной перекристаллизации вещество можно вернуть из фильтратов, испарив растворитель, и вновь перекристаллизовать его из другого растворителя.

Сушка кристаллов

Высушивание вещества производят в подходящих для него условиях. После отсасывания маточного раствора и промывания порцией свежего растворителя вещество подсушивают на стеклянном фильтре с просасыванием воздуха. Далее в большинстве случаев высушивание ведут на воздухе при комнатной температуре в течение нескольких часов. Для этого вещество раскладывают тонким слоем на фильтровальной бумаге и накрывают другим листом фильтровальной бумаги для защиты от пыли. Вещества, устойчивые к действию воздуха и нагреванию, можно сушить в сушильном

шкафу, температура которого должна быть на 20–50°C ниже температуры плавления вещества (при таком методе сушки велика опасность перегрева, плавления или обугливания вещества).

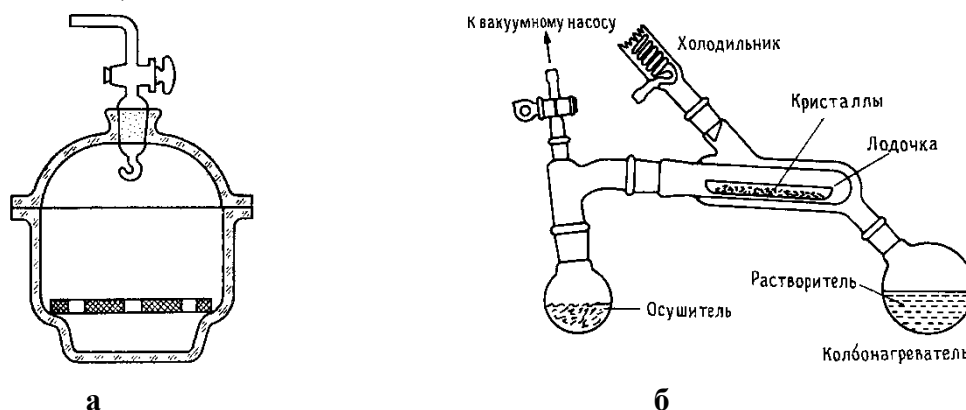


Рис. 8. Приборы для сушки веществ: эксикатор (а), пистолет Фишера (б)

Гигроскопические вещества сушат в эксикаторах (рис. 8 а), представляющих собой толстостенные сосуды с пришлифованными крышками. Высушивание в эксикаторах можно проводить как при атмосферном давлении, так и в вакууме. В качестве осушителей, помещаемых на дно эксикатора, применяют хлорид кальция, фосфорный ангидрид, концентрированную серную кислоту, оксид кальция. Наиболее интенсивного высушивания достигают при сушке в сушильном пистолете Фишера, работающем при обогреве парами кипящего растворителя (рис. 8 б).

Вещество считается сухим, если кристаллы не пристают к шпателю.

Критерий чистоты вещества: вещество считается чистым, если после двух последовательных перекристаллизаций его температура плавления остается постоянной.

Определение температуры плавления (т. пл.)

Паспортными данными кристаллического вещества является его температура плавления. Незначительное загрязнение вещества обычно сильно понижает температуру плавления. Чистое вещество плавится в узком интервале температур (1–2°C), а интервал плавления загрязненного вещества значительно больше. Это явление используют, устанавливая идентичность двух веществ с одинаковыми т. пл. (метод смешанной пробы). В связи с этим практическая ценность определения т. пл. вещества состоит не только в получении физической константы, характеризующей вещество, но и в том, что с его помощью можно судить: а) о чистоте вещества;

б) о его идентичности с одним из известных веществ с той же т. пл.

а. Определение температуры плавления в капилляре

Температура плавления вещества – температура, при которой твердое и расплавленное вещество находятся в равновесии друг с другом. Можно дать иное определение температуре плавления – температура, при которой давление пара над твердым веществом равно давлению пара над жидкостью.

Определение т. пл. состоит в постепенном нагревании около 1 мг вещества в капилляре, помещенном вместе с термометром в нагревательную баню, до полного расплавления пробы. Т. пл. обычно определяют в капилляре длиной 40–50 мм и диаметром 1 мм. Капилляры вытягивают из тщательно вымытой и высушенной тонкостенной стеклянной трубки. При запаивании капилляра не следует вносить в пламя открытый конец

капиллярной нити. Ее переплавляют острым пламенем на некотором расстоянии от конца, иначе пары воды и копоть, находящиеся в пламени, могут попасть внутрь капилляра и потом, смешавшись с веществом, понизить его т. пл. Лучше всего вытягивать капилляры двойной длины, запаивать их с обоих концов и хранить в таком виде. Перед употреблением капилляр разрезают посередине на две части.

Исследуемое вещество тщательно растирают на часовом стекле. Открытый конец капилляра погружают в кучку порошка, при этом небольшое количество вещества попадает внутрь капилляра. Далее бросают капилляр запаянным концом вниз в стеклянную трубку длиной 50–80 см, поставленную вертикально на лабораторный стол. Повторяя этот прием несколько раз, получают плотный слой вещества на дне капилляра высотой 2–2,5 мм. Капилляр прикрепляют к термометру колечком из резиновой трубки так, чтобы столбик вещества находился на уровне середины ртутного шарика.

Определение т. пл. проводится в приборе, изображенном на рис. 2 (с. 14). Он состоит из круглодонной колбы (1), заполненной обогревающей жидкостью (2). В качестве такой жидкости используют прозрачное парафиновое масло (температура разложения 220°C), конц. серную кислоту (до 230°C), смесь 70 ч. конц. серной и 30 ч. сульфата калия (до 350°C), силиконовое масло. К шлифованному горлу колбы присоединяется специальная пробирка (4), снабженная каучуковой пробкой с закрепленным в ней термометром (5). Обычно на шлифованных частях пробирки и самой колбы имеются отверстия, которые при сборке прибора следует совместить для того, чтобы внутренняя часть его сообщалась с атмосферой.

Используются также усовершенствованные приборы для определения т. пл., в которых пробирка (4) обогревается электроспиралью.

Если т. пл. вещества **известна** и определение проводится с целью установления степени чистоты вещества, то прибор нагревают быстро до температуры, которая на 15–20°C ниже предполагаемой т. пл. вещества, а затем нагрев регулируют так, чтобы столбик ртути поднимался со скоростью не более 1–2°C в минуту. Вещество в капилляре менее теплопроводно, чем ртуть, вследствие чего термометр нагревается быстрее, чем капилляр, а потому показания термометра оказываются выше реальной т. пл. вещества. В связи с этим процесс плавления должен быть медленным, а капилляр тонким.

Если т. пл. вещества **неизвестна**, рекомендуется первоначально определить **приблизительный интервал плавления**. Для этого капилляр с веществом помещают в прибор и нагревают с высокой скоростью (4–6°C в мин), отмечая температурный интервал плавления. Затем прибор охлаждают на 15–20°C ниже этого интервала, помещают новый капилляр с веществом и определяют **точную** т. пл. как описано выше (скорость нагрева 1–2°C в мин).

При плавлении следует зафиксировать три стадии изменения вещества:

- 1) первые признаки изменения вещества: сжигание, размягчение, смокание;
- 2) мениск (образование смеси твердой и жидкой фаз);
- 3) полный расплав.

Практически чистое вещество плавится в интервале 1–2°C. За т. пл. берется интервал от мениска до расплава. Например, если первые изменения с веществом наблюдаются при 87°C, мениск – при 89°C, а полный расплав – при 91°C, то т. пл. соответствует интервалу 89–91°C.

Некоторые вещества при плавлении разлагаются, о чем судят по углублению окраски, выделению газов. В таких случаях наиболее точные результаты могут быть получены при максимальном сокращении времени между началом нагревания вещества и его плавлением; процесс ведут в запаянном с двух концов капилляре.

б. Определение температуры плавления под микроскопом

Наблюдение плавления под микроскопом имеет определенные преимущества по сравнению с визуальным определением т. пл. в капилляре. Для определения температуры плавления требуется всего несколько кристалликов вещества, которые помещают между двумя предметными стеклами и укладывают на предметный столик с электрообогревом. Скорость обогрева регулируют с помощью реостата, который устанавливают так, чтобы вблизи т. пл. она возрастала на 2–4°C в минуту. В поле зрения микроскопа одновременно видны кристаллы вещества и шкала термометра. Точка, в которой кристаллическое вещество из твердого состояния полностью переходит в жидкое, считается концом его плавления. Определение проводят быстро и с большой точностью. Особенно эффективен этот метод (вследствие быстрого нагревания) для веществ, плавящихся с разложением.

Идентификация вещества – установление тождества неизвестного вещества с известным соединением.

Как упомянуто выше, т. пл. загрязненного вещества всегда ниже т. пл. чистого вещества, так как любые примеси, аналогично растворенным веществам в растворе, понижают т. пл. (замерзания). Это правило лежит в основе идентификации вещества методом смешанной пробы. Совпадение температур плавления неизвестных веществ не может считаться достаточным доказательством их идентичности. Многие вещества различной природы имеют одинаковые или близкие (разница в пределах ошибки определения 2–5°C) температуры плавления (табл. 3). Смесь таких веществ (смешанная проба) при плавлении в капилляре плавится ниже, чем индивидуальные соединения, из которых составлена смесь. Такое понижение т. пл. называется **депрессией температуры плавления**.

Лабораторная работа

Перекристаллизация

Цель работы: 1. Подобрать подходящие растворители или смесь растворителей для перекристаллизации двух загрязненных веществ.

2. Перекристаллизовать 0,5–1 г одного из этих веществ.

Студент получает от преподавателя два неизвестных вещества, из числа указанных в табл. 3. Сначала веществам дается визуальная характеристика: цвет, степень загрязненности, указывается состояние вещества – аморфное или кристаллическое. Затем приступают к подбору подходящего растворителя или смеси растворителей для перекристаллизации. Подбор растворителя проводят следующим образом: вносят в пробирку 10–15 мг вещества (относительно такого количества вещества, взятого без взвешивания, существует термин – «на кончике шпателя») и прибавляют по каплям небольшое количество растворителя так, чтобы вещество было только слегка покрыто жидкостью, затем осторожно встряхивают пробирку. Если вещество при этом полностью растворяется, то такой растворитель не подходит для перекристаллизации. Если заметного растворения не наблюдается, то содержимое пробирки нагревают до кипения. К не полностью растворившемуся веществу по каплям добавляют растворитель,

поддерживая слабое кипение смеси. Как только вещество полностью растворится, пробирку охлаждают в бане с ледяной водой и потиранием стеклянной палочкой о стенки пробирки вызывают кристаллизацию.

Таблица 1

Выбор растворителя

Растворители	Растворимость			
	вещество № 1		вещество № 2	
	при 20 ⁰ С	при нагревании	при 20 ⁰ С	при нагревании
1. Вода	–	+ (крист.)	–	–
2. Этанол	+		–	+ (крист.)

Обозначения: – вещество не растворяется;

+ (крист.) – вещество растворяется и кристаллизуется при охлаждении

Если вещество не кристаллизуется при охлаждении, то наиболее частой причиной этого (кроме химического взаимодействия с растворителем) является разбавленность раствора. Поэтому надо все время следить за тем, чтобы полученный раствор вещества в растворителе был **насыщенным**. Только тогда можно рассчитывать на успешную кристаллизацию вещества.

Результаты, полученные при подборе растворителя, сводят в табл. 1. При этом испытывают около 10 растворителей (перечислены в начале раздела на с. 17). По данным таблицы делают вывод о том, какие растворители являются наиболее подходящими для перекристаллизации веществ № 1 и № 2.

Далее для перекристаллизации по указанию преподавателя берут 0,5–1 г одного из тех двух веществ, для которых подобран растворитель или смесь растворителей, и готовят насыщенный раствор как описано на с. 18–20.

После приготовления насыщенного раствора все последующие стадии (фильтрование, кристаллизация и т.д.) проводят так, как описано на с. 20–25.

Лабораторная работа

Идентификация вещества методом смешанной пробы

Цель работы: 1. Определить сначала приблизительную, а затем точную т. пл. очищенного перекристаллизацией неизвестного вещества.

2. Идентифицировать очищенное вещество с одним из веществ, указанных в табл. 3, методом смешанной пробы.

Полученное после перекристаллизации и высушивания до постоянной массы вещество (см. работа «Перекристаллизация», с. 29) взвешивают и указывают процентный выход. Затем устанавливают для него **приблизительный** интервал плавления, а потом и **точную** температуру плавления перекристаллизованного и неочищенного веществ как описано выше (с. 26–29). Плавление проводят одновременно в двух капиллярах.

После этого студент должен идентифицировать свое вещество с одним из веществ, указанных в табл. 3. Выбрав из таблицы соединение, близкое по т. пл., студент получает его от преподавателя и приступает к идентификации.

Смешанная проба двух веществ готовится тщательным смешиванием на часовом стекле равных количеств известного вещества (полученного от преподавателя) со своим неизвестным веществом. Затем в приборе для определения т. пл. одновременно нагревают три капилляра: один – с известным веществом, второй – с неизвестным, третий – со смешанной пробой, результаты заносят в табл. 2. Если проба смешения плавится при такой же температуре, что и каждое вещество в отдельности, то идентичность веществ считается доказанной.

Если проба смешения обнаруживает депрессию т. пл., то исследуемое вещество и заведомо известное – неидентичны. Обычно депрессия достигает 10–30°C, но нередко составляет всего несколько градусов. Тогда смешанную пробу нужно приготовить при ином соотношении исходных веществ и повторить плавление с тремя капиллярами.

Таблица 2

Идентификация вещества методом смешанной пробы

Вещество в капилляре	Температура, °С		
	Съезживание (смокание)	Мениск	Расплав
Исследуемое вещество			
Смешанная проба			
Известное вещество из табл. 3			

Встречаются случаи, когда т. пл. смешанной пробы, наоборот, повышается. Это означает, что в смешанной пробе оба вещества образуют новое соединение, т. пл. которого выше т. пл. каждого компонента.

Таблица 3

Температуры плавления некоторых органических веществ

Вещество	Т. пл, °С	Вещество	Т. пл, °С
Бензойный ангидрид	42	Резорцин	111
п-Хлорфенол	43	Бензойная кислота	122
п-Толуидин	44	м-Аминофенол	122
о-Нитрофенол	45	2,4-ДНФГ пинаколина	125
2,4-Дихлорфенол	45	п-Аминоазобензол	125–127
Пальмитиновая кислота	63–64	2,4-ДНФГ ацетона	128
п-Броманилин	63	Дианисальацетон	129–130
Бензгидрол	68–69	Бензамид	129–131

Бензоат фенола	68–70	Пирогаллол	133
Бензоат п-крезола	72	Коричная кислота	133–135
Бензоат 2,4-динитрофенола	72	Мочевина	133–135
Диизобутилтартрат	73–74	Аспирин	135
α -Нафтол	94	Малоновая кислота	135–136
м-Нитрофенол	97	Бензоин	137
о-Фенилендиамин	104	Дифуральциклогексанон	135–137
Пирокатехин	105	Антраниловая кислота	145
Азелаиновая кислота	106	о-Нитробензойная кислота	146
Бензонафтол	107	п-Фенилендиамин	147
2,4-ДНФГ форона	112	п-Нитроанилин	147
Дибензальацетон	113	2,4-ДНФГ циклопентанона	146–148
п-Нитрофенол	114	Дианисальциклогексанон	159
2,4-Динитрофенол	114	2,4-ДНФГ циклогексанона	162
2,4-ДНФГ бутанона	115–117	Дифуральциклопентанон	165–167
Ацетанилид	115	Тиомочевина	182
Дибензальциклогексанон	118	Янтарная кислота	183–185
β -Нафтол	122	п-Аминофенол	184

Перекристаллизация полумикроколичеств веществ с применением ампулы

В препаративной химии к макрометоду относятся методы работы с количествами более 1 г вещества, к полумикрометоду относят работу с сотнями миллиграммов, к микрометоду – навески до 10 мг.

Кристаллизацию малых количеств вещества можно вести с применением ампул (рис. 9 а). Ампулы готовят из легкоплавкой пробирки диаметром 10–12 мм и длиной 70–80 мм. Диаметр оттянутого конца ампулы составляет 2–3 мм, угол сгиба 45 – 60°. В качестве фильтрующего материала применяют ватный тампон, вставленный в кончик ампулы. Перекристаллизацию ведут в соответствии со стадиями, указанными на с. 16.

Насыщенный раствор вещества в подобранном растворителе готовят в пробирке на 5 мл, снабженной воздушным холодильником. Поместив в пробирку 100 мг вещества, начинают при нагревании по каплям добавлять растворитель, а затем быстро профильтровывают насыщенный раствор в ампулу.

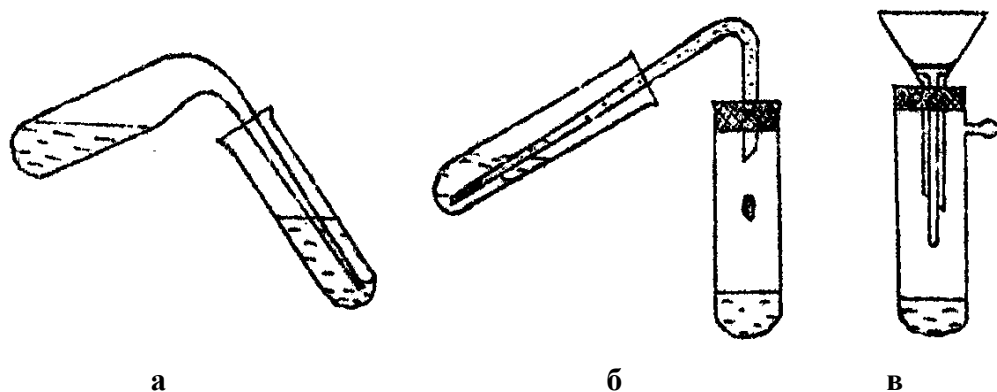


Рис. 9 Приборы для полумикроперекристаллизации

Для этого в ампуле создают разрежение: в нее помещают несколько капель растворителя, из которого ведут перекристаллизацию, нагревают, при этом пары растворителя вытесняют из ампулы воздух. Оттянутый конец ампулы опускают в горячий раствор кристаллизуемого вещества, при этом происходит его засасывание с просачиванием через ватный фильтр; для ускорения фильтрования ампулу охлаждают ледяной водой. После кристаллизации ампулу вскрывают, выпавшие кристаллы отфильтровывают с отсасыванием на микроворонке с «гвоздиком» (рис. 9 в) и промывают несколькими каплями холодного растворителя. Неудобство состоит в том, что для каждой кристаллизации нужна новая ампула. Этот недостаток устраняется, если вместо нее применять изогнутый под прямым углом капилляр, вставленный на пробке в кристаллизационную пробирку (рис. 9 б). После кристаллизации капилляр с пробкой отсоединяют от пробирки и аналогичным образом отфильтровывают вещество. Этим методом проводят очистку вещества в работе «Ацилирование».

IV. 2. Перегонка

Процессы перегонки занимают наиболее важное место среди многочисленных методов очистки и выделения органических веществ. Перегонке подвергаются не только жидкие, но и термически устойчивые твердые вещества. Перегонка применяется для удаления растворителя, для очистки от примесей, для разделения нескольких продуктов реакции, имеющих различные температуры кипения.

Над всеми жидкостями в результате их испарения устанавливается равновесие между жидкостью и паром, а следовательно, и определенное давление пара. Величина этого давления зависит от природы жидкости и от температуры. Повышение температуры приводит к сильному возрастанию давления пара над жидкостью. Температура, при которой давление пара становится равным внешнему давлению, называется **температурой кипения**.

Способы перегонки разделяются на две группы: простая перегонка и ректификация. При простой перегонке пар и конденсат проходят через прибор **один раз в одном направлении**. При ректификации происходит непрерывное **многократное повторение** процессов испарения и конденсации пара – **противоточная** перегонка.

По условиям проведения различают три вида перегонки:

- а) при атмосферном давлении;
- б) при уменьшенном давлении (перегонка в вакууме);
- в) с водяным паром.

Перегонка при атмосферном давлении

Простая перегонка

Простая перегонка вещества при атмосферном давлении применяется в следующих случаях:

- 1) для проверки чистоты вещества с помощью определения температуры и интервала кипения (чистые вещества перегоняются в интервале 1–2°C);
- 2) для отделения жидкости от растворенных в ней твердых или нелетучих веществ;
- 3) для разделения смесей жидкостей, температуры кипения которых различаются более чем на 80°C.

При простой перегонке пары кипящей жидкости непосредственно из перегонной колбы поступают в холодильник, где превращаются в конденсат, т.е. разделение смеси жидкостей может происходить лишь на стадии испарения. Простейший прибор для перегонки состоит из перегонной колбы с боковым отводом (колбы Вюрца), холодильника, алонжа и приемника (рис. 10).

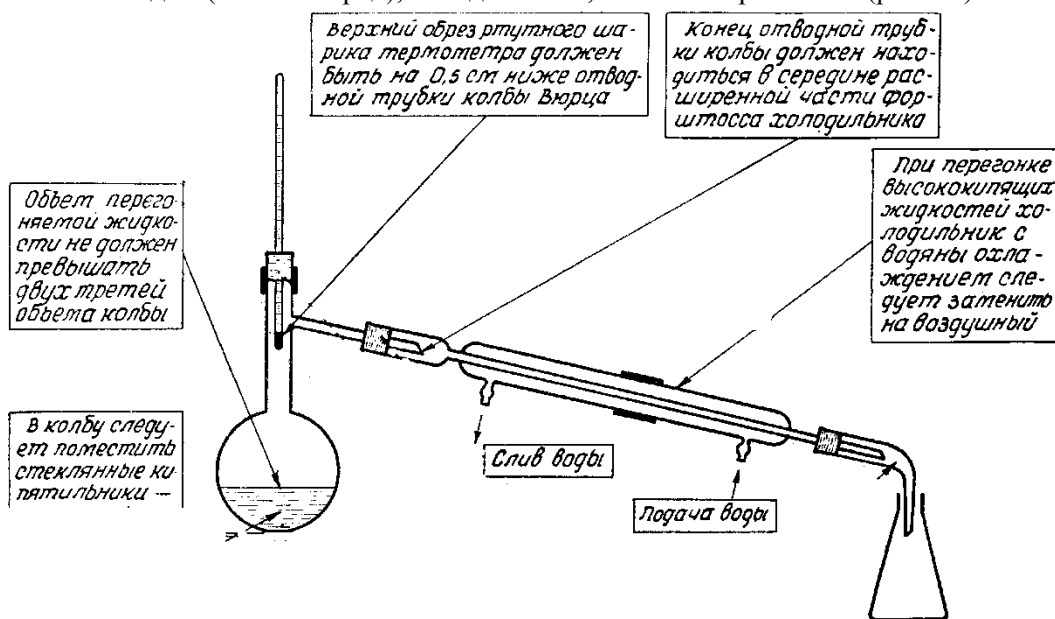


Рис. 10. Прибор для простой перегонки

Вместо колбы Вюрца удобно использовать подходящую по размеру круглодонную колбу со шлифом и насадку Вюрца. Термометр, показывающий температуру кипения перегоняемой жидкости, размещают так, чтобы ртутный шарик термометра находился примерно на 0,5 см **ниже** отверстия отводной трубки и хорошо омывался парами перегоняемой жидкости (рис. 11).

Для конденсации паров испаряющейся жидкости используют холодильники разных типов (рис. 12). Они подразделяются на **прямые** (нисходящие), служащие для конденсации паров жидкости и отвода ее в приемник (рис. 10), и **обратные** – для конденсации и возвращения испаряющейся жидкости обратно в колбу. Последние устанавливаются вертикально (рис. 3, с. 18). Холодильники **а, б** (рис. 12) можно использовать в качестве как прямых, так и обратных, холодильники **в** и **д** – в качестве обратных, холодильник **г** (змеевиковый) – только как нисходящий (он никогда не используется как обратный потому, что конденсат, плохо стекающий по сгибам, может быть выброшен из холодильника). Наиболее часто применяют холодильник Либиха (**б**). Водяное охлаждение в нем применяют при перегонке жидкостей, кипящих до 120–130°C, а при перегонке веществ с температурой кипения 120–160°C охлаждение производят непроточной водой. Если же температура кипения перегоняемой жидкости выше 160°C, пользуются воздушным холодильником.

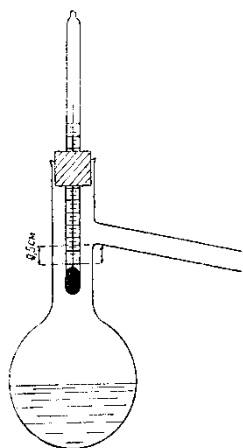


Рис. 11. Правильная установка термометра

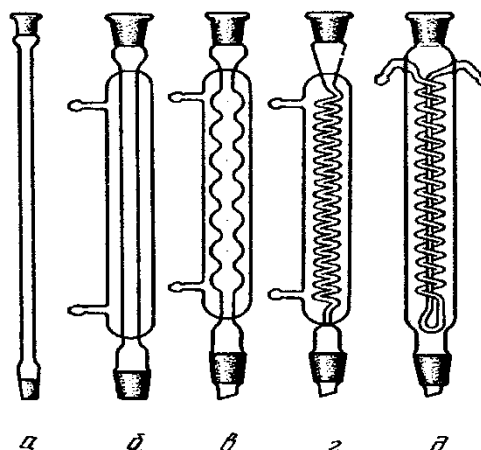


Рис. 12. Холодильники: а – воздушный; б – Либиха; в – шариковый; г – змеевиковый; д – обратный с охлаждающей спиралью (холодильник Димрота)

В качестве приемника могут быть использованы любые плоскодонные колбы. Если перегоняемое вещество не индифферентно к влаге воздуха, то на конец холодильника надевают алонж с боковым отводом, снабженным хлоркальциевой трубкой, и вставляют герметично в приемник.

Колбу заполняют перегоняемой жидкостью не более чем на $2/3$ объема. Объем перегонной колбы подбирают в соответствии с предполагаемым количеством основного вещества, а не растворителя. При перегонке раствора, содержащего большое количество растворителя, в колбу вставляют капельную воронку, через которую непрерывно прикапывают раствор.

Чтобы перегоняемая жидкость не перегревалась, перед началом перегонки в колбу помещают несколько «кипятильников» («кипелок») – кусочков пористого материала (пористой глины, кирпича, пемзы и т.д.) величиной с пшеничное зерно. «Кипелки» являются источником мелких пузырьков воздуха, выделяющихся из пор при нагревании и способствующих таким образом перемешиванию жидкости и ее спокойному равномерному кипению. Для этой же цели применяют заплавленные с одного конца капилляры, которые вставляют в колбу открытым концом вниз, запаянный конец капилляра должен выступать над поверхностью жидкости. Употреблять «кипелки» можно только один раз, при охлаждении они заполняются жидкостью и теряют свою эффективность. «Кипелки» вносят в колбу до начала нагревания. Ни в коем случае **нельзя бросать «кипелки» в горячую жидкость** – быстрое парообразование и вскипание могут вызвать бурное разбрызгивание жидкости из колбы. Если перегонка длится долго и наблюдается задержка в кипении, то в колбу можно добавить «кипелки» лишь после ее охлаждения. По окончании перегонки «кипелки» выбрасываются.

Прежде чем начать перегонку, необходимо убедиться, что прибор сообщается с атмосферой. В противном случае при нагревании прибора произойдет взрыв.

Выбор нагревательного прибора зависит от температуры кипения перегоняемой жидкости, ее горючести и взрывоопасности. Так, диэтиловый эфир перегоняют на заранее нагретой водяной бане, температуру в которой поддерживают приливанием в нее горячей воды, а не нагреванием. Температура бани должна быть на $5\text{--}10^\circ\text{C}$ выше температуры кипения перегоняемого диэтилового эфира.

Чтобы обеспечить равномерное нагревание и избежать перегрева, перегонную колбу следует нагревать на одном из видов жидкостных бань (водяная, масляная, металлическая, солевая), причем всегда следует следить за температурой в бане. Температура бани не должна превышать температуру кипения жидкости более чем на 20°C .

Нагревание горючих жидкостей с температурой кипения до 80°C (ацетон, спирт, бензол) производят на водяной бане, которую нагревают на электрической плитке с закрытым элементом.

Горючие жидкости с температурой кипения выше 80°C (при отсутствии масляной бани) можно нагревать на электроплитках. **Следить, чтобы колба не касалась плитки.** Воздушная подушка между колбой и плиткой должна быть около 1 см и позволять свободно убирать плитку.

Перегонку ведут со скоростью 1 капля дистиллята в 1 секунду. При слишком интенсивной перегонке в колбе создается повышенное давление, и измеряемая температура не соответствует температуре кипения данной фракции при атмосферном давлении. При перегонке чистого вещества температура кипения в течение всей перегонки остается постоянной, и только в конце, когда пары несколько перегреваются, она возрастает на 1–2°C. Заметное повышение температуры в процессе перегонки свидетельствуют о том, что отгоняется смесь веществ. **Вещество нельзя отгонять досуха.** Перегонку прекращают, когда в колбе остается 1–2 мл жидкости.

Фракционная перегонка

Смесь начинает кипеть при температуре, при которой общее давление паров всех компонентов смеси становится равным внешнему давлению. Давление паров каждого из компонентов смеси **полностью смешивающихся** жидкостей зависит не только от природы этого компонента, температуры, но и от его концентрации в смеси. **Разделение смеси жидкостей перегонкой возможно только тогда, когда образующийся при перегонке пар имеет другой состав по сравнению с жидкостью.**

Для большинства бинарных смесей пар обогащен более летучим компонентом, причем чем больше разница в температурах кипения компонентов, тем больше разница в составе кипящей смеси жидкостей и пара над ней.

При перегонке однородной смеси жидкостей, не образующих друг с другом азеотропных смесей, состав раствора, а следовательно, и температура кипения его будут изменяться **непрерывно**. Это очень затрудняет выделение компонентов смеси в чистом виде, особенно если отличие в их температурах кипения не слишком велико. Приходится применять **дробную (фракционную)** перегонку, т.е. дистиллат при первой перегонке делят по температурам кипения на несколько фракций и полученные фракции подвергают повторной перегонке.

Обычно собирают три фракции. Затем первую (головную) фракцию помещают в перегонную колбу и перегоняют ее в прежних температурных пределах. Получающаяся при этом головная фракция обогащается низкокипящим компонентом, а остаток – высококипящим.

Когда температура отходящих паров достигнет верхней границы первого температурного интервала, перегонку прекращают. Прибор охлаждают, в перегонную колбу добавляют среднюю фракцию от первой перегонки и вновь начинают разгонку. Жидкость, отгоняющуюся в интервале первой фракции, собирают в приемник с этой фракцией. При достижении температуры кипения средней фракции собирают дистиллат во второй приёмник, пока температура кипения не достигнет нижней границы кипения третьей фракции. Перегонку опять прекращают, к остатку приливают третью фракцию и продолжают разгонку, собирая дистиллат в соответствующие приемники. При многократном повторении разгонки средняя фракция значительно уменьшается, разделяясь на первую и третью фракции, температурные интервалы крайних фракций сужаются и можно разделить смесь на практически чистые вещества, кипящие при постоянной температуре.

Дробная (фракционная) перегонка трудоемка, связана с большими потерями и позволяет разделять смеси веществ лишь с достаточной разницей в температурах кипения. Гораздо удобнее использовать для разделения смеси жидкостей ректификацию.

Ректификация

Ректификация – это способ разделения жидкостей, при котором происходит непрерывное **многократное** повторение процесса **противоточной** перегонки. В лабораторной практике для этой цели используют специальные ректификационные колонки, простейшими из которых являются **дефлегматоры** (рис.13). Дефлегматор при помощи пробки или шлифа укрепляют в круглодонной колбе (без бокового отвода), а отводную трубку дефлегматора или вставленной в него насадки Вюрца соединяют с холодильником (рис. 14).

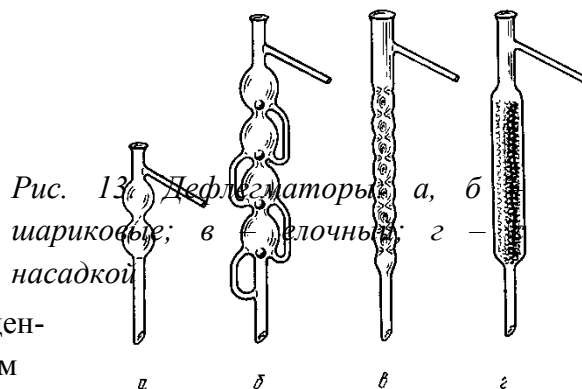


Рис. 13 Дефлегматоры: а, б – шариковые; в – плочные; г – насадкой

Сущность действия ректификационной колонки (дефлегматора) состоит в том, что при прохождении паров через неё происходит частичная конденсация вследствие охлаждения. Образующаяся при этом жидкость (флегма) будет содержать высококипящего компонента больше, чем пар. Стекая обратно в перегонную колбу, флегма нагревается поднимающимися ей навстречу парами. При этом легколетучие компоненты флегмы вновь переходят из жидкого в парообразное состояние. По мере движения вверх процессы частичной конденсации и испарения повторяются, т.е. происходит постепенное обогащение пара легколетучим (низкокипящим) компонентом в результате постоянного обмена компонентами между фазами. Разделение смеси будет тем лучше, чем более тесным и длительным будет соприкосновение между паром и жидкостью. Этому способствует уменьшение скорости перегонки, увеличение высоты дефлегматора, заполнение колонок подходящей набивкой.

Одна перегонка из колбы с дефлегматором заменяет целый ряд последовательных перегонки из обычной перегонной колбы. Использование высокоэффективных ректификационных колонн в промышленности позволяет разделять вещества, отличающиеся по температурам кипения на 1°C.

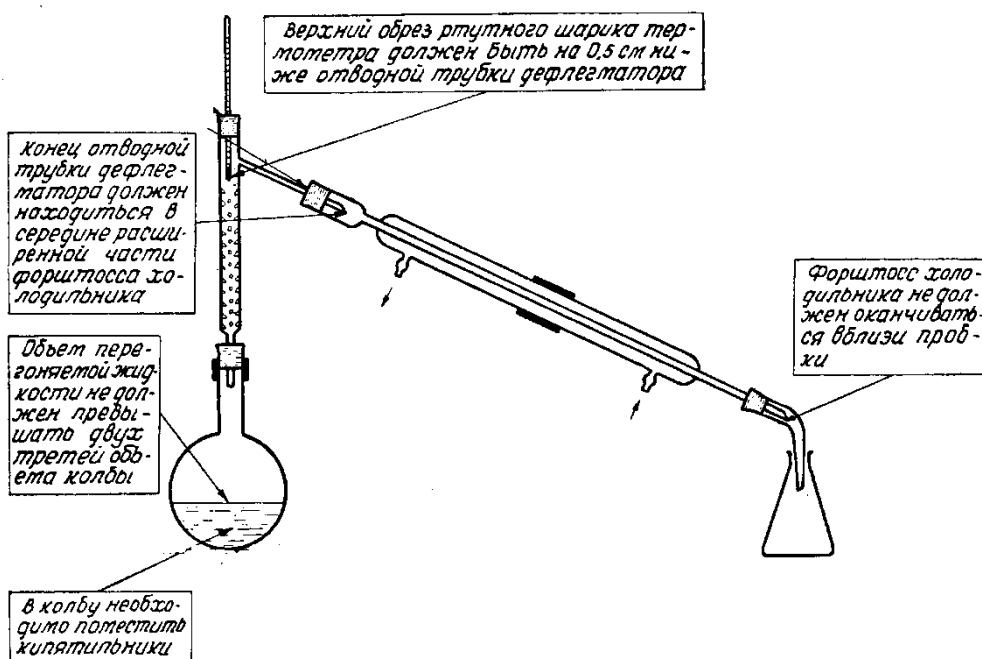


Рис. 14. Прибор для ректификации
Идентификация жидких органических веществ

Для идентификации жидких веществ и проверки их чистоты чаще всего используют следующие физические константы: температуру кипения, показатель преломления, относительную плотность d_4^{20} .

Температура кипения является важнейшей константой жидкого вещества. Для идентификации значение температуры кипения, определенное в процессе перегонки, сравнивают с температурой кипения этого вещества при том же давлении, приведенной в справочной или оригинальной литературе.

Показатель преломления – величина постоянная для данного вещества. Когда свет попадает из менее плотной среды (вакуума или воздуха) в более плотную, он изменяет свое направление (рис.15). Показателем преломления n называется отношение синуса угла падения (i) луча к синусу угла преломления (r):

При определении показателя преломления жидких веществ стандартной средой является воздух. Показатель преломления измеряют с помощью приборов, которые называются рефрактометрами, точность измерения 0,0001. Он является характерным свойством каждого индивидуального вещества, но зависит от температуры и длины падающего света. Поэтому измерения ведут при постоянной температуре и с монохроматическим светом, обычно с желтой линией натрия D. Температура и длина волны всегда указываются, например, обозначают показатель преломления при 25°C для линии D

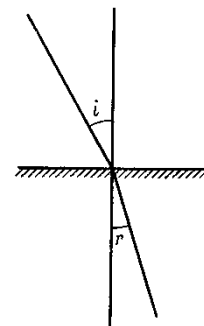


Рис. 15. Ход лучей из менее плотной среды в более плотную

натрия.

Капля вещества наносится пипеткой на поверхность измерительной призмы рефрактометра.

Пипетка не должна касаться призмы, так как призма сделана из специального очень мягкого свинцового стекла. На рис. 16 отражена картина, которая видна в окуляр рефрактометра после подведения границы раздела света и тени на середину скрещенных линий. Показания снимают по шкале **а** с точностью до 0,0001.

Плотностью вещества называют отношение массы этого вещества к

его объему m/v (г/см³, г/мл). Обычно в лабораторной практике пользуются **относительной** плотностью, представляющей собой отношение плотности дан-

ного вещества **A** (ρ_A) к плотности другого вещества **B** (ρ_B) при определенных условиях. Чаще всего относительную плотность определяют по отношению к плотности дистиллированной воды при 4°C (ρ_B), равной единице: $d = \rho_A / \rho_B$.

Относительная плотность выражается отвлеченным числом. Так как она зависит от температуры, всегда указывают температуру, при которой делали определение и температуру воды, плотность которой принята за единицу. Например, d_4^{20} означает, что относительная плотность определена при 20°C и за единицу сравнения взята плотность воды при 4°C.

Относительную плотность можно определить при помощи пикнометров и ареометров. Для определения относительной плотности с точностью до четвертого знака пользуются пикнометрами объемом от 1 до 5 мл (рис. 17).

Лабораторная работа

Разгонка смеси двух жидкостей

Цель работы: 1. Разделить смесь двух жидкостей ректификацией и построить график перегонки;

2. Определить относительную плотность вещества с помощью пикнометра и идентифицировать фракции по физическим константам с помощью таблицы 5.

Собирают прибор, изображенный на рис. 14, соблюдая все правила, указанные на рисунке и в тексте при описании работы «Ректификация».

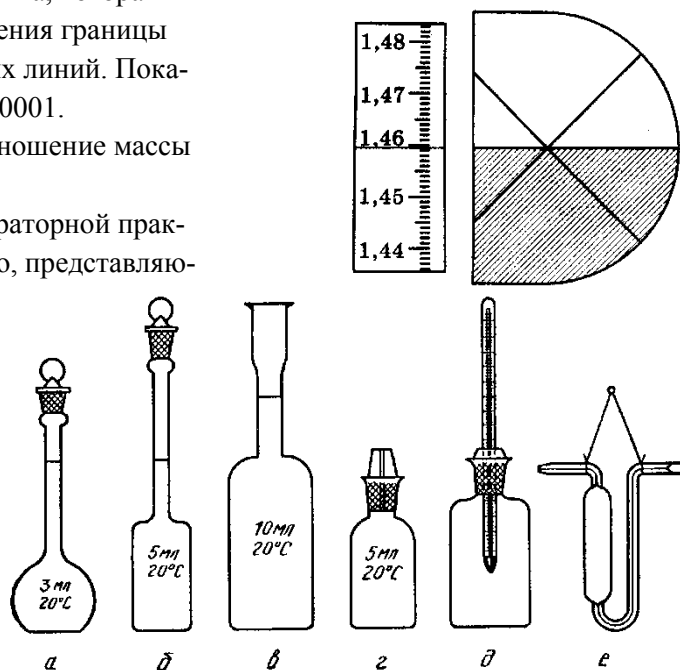


Рис. 17. Пикнометры для определения относительной плотности жидкостей: а, б – Рейшауэра; в – Ренье; г – с капиллярной пробкой; д – Менделеева; е – Оствальда

Определенный объем смеси двух жидкостей (не забудьте его замерить!) помещают в перегонную колбу прибора. Вместо приемника в данной работе используют мерный цилиндр объемом 10 – 20 мл. Нагрев ведут сначала на водяной бане. Если смесь закипает и появляется дистиллат, то температуру бани поддерживают в таком интервале, чтобы скорость отгонки не превышала нормальной скорости – 1 капли в 1 сек. Если же отгона не наблюдается даже на закипевшей водяной бане, тогда ее заменяют плиткой или масляной баней. Во время всего процесса перегонки поддерживают нормальную скорость перегонки. Собирав каждые 2 мл дистиллата, записывают наблюдаемую температуру кипения.

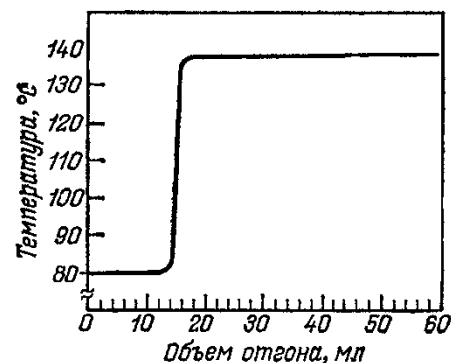


Рис. 18. График перегонки смеси двух жидкостей

Получаемые результаты оформляют в виде таблицы. Далее на основе данных таблицы строят график разгонки смеси двух жидкостей в координатах объем отгона – температура кипения (рис. 18). В ходе разгонки собирают три фракции:

1-я – от начала перегонки до момента, когда температура кипения начнет быстро повышаться (на 5–10° в течение 10–20 с);

2-я – промежуточная фракция собирается во время быстрого повышения температуры отходящих паров;

3-я – с момента прекращения быстрого роста температуры до конца перегонки.

Таблица 4

Разгонка смеси двух жидкостей

	Т. кип., °C	Объем, мл	n_D^{20}	Внешний вид жидкости
Взято для перегонки		21,5		Гомогенная, бурого цвета
1-я фракция	55–56	8,0	1,3585	Прозрачная, бесцветная
2-я фракция	56–136	2,5		"-"
3-я фракция	137–138	7,7	1,4096	"-"
Остаток в колбе		2,5		Бурая жидкость
Потери		0,8		

Собранные фракции после измерения их объема переливают в плоскодонные колбочки. Если объем средней фракции превысит 10%, ее надо перегнать повторно в более медленном темпе с целью выделения из нее дополнительного количества 1-й и 3-й фракций. Если температурный интервал перегонки основных фракций не превышает 2°C, то их можно использовать для определения показателя преломления. В противном случае фракции подвергаются повторной перегонке. Одна из фракций (по указанию преподавателя) оставляется для определения относительной плотности.

Результат разгонки смеси жидкостей оформляется в виде таблицы 4.

Рассчитанные потери вещества при перегонке (**баланс** перегонки) характеризуют аккуратность и экспериментальное мастерство студента при выполнении работы (отсутствие потерь из-за негерметично собранной установки, случайных разливов вещества и т.д.).

Определение относительной плотности

Для одного из веществ, полученных в первой или третьей фракции, определяют относительную плотность с помощью пикнометра емкостью 2-5 мл. Предварительно пикнометр моют последо-

вательно ацетоном, спиртом и эфиром. После чего просушивают, продувая в него воздух резиновой грушей, снабженной трубкой с капилляром, который вводят в корпус пикнометра. Чистый и сухой пикнометр взвешивают на аналитических весах.

Далее определяют «водное число» пикнометра, т.е. массу воды в объеме пикнометра при 4°C. Используют предварительно прокипяченную для удаления воздуха дистиллированную воду. Наполненный водой несколько выше метки пикнометр погружают в стакан с водой так, чтобы уровень воды в термостатирующем стакане был выше уровня воды в шейке пикнометра (рис. 19). В стакан, используемый в качестве термостата, опускают термометр, на ртутный шарик которого надета предохранительная муфта из резиновой трубки. В течение 20 мин, помешивая термометром, поддерживают в стакане температуру 20°C, прибавляя по мере надобности теплую воду или кусочки льда. Через 20 мин уровень воды в шейке пикнометра доводят до метки по нижнему обрезу мениска, отбирая лишнюю воду с помощью капилляра или фильтровальной бумаги. После этого пикнометр закрывают пробкой, вынимают из термостатирующего стакана, тщательно вытирают досуха и через 15–20 мин взвешивают. Для вычисления массы воды в объеме пикнометра при 4°C (X) надо решить пропорцию:

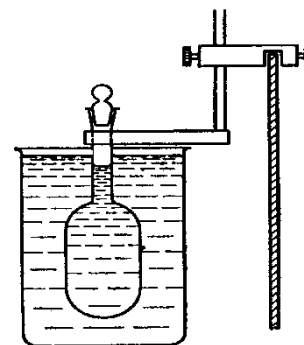


Рис. 19. Термостатирование пикнометра

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

Значение X и есть «водное число» пикнометра и является его постоянной величиной.

Пикнометр промывают и просушивают, как описано выше, затем наполняют исследуемым веществом (первая или третья фракции), аналогично термостатируют и взвешивают. Отношение массы вещества в объеме данного пикнометра к величине «водного числа» и есть относительная плотность данного вещества, d_4^{20} .

$$d_4^{20} = \frac{\text{Масса вещества в объеме пикнометра при } 20^{\circ}\text{C}}{x}$$

Относительную плотность данного вещества можно рассчитать также по формуле:

$$d_4^{20} = d_{20}^{20} * 0,9982, \text{ где}$$

$$d_{20}^{20} = \frac{\text{Масса вещества в объеме пикнометра при } 20^{\circ}\text{C}}{\text{Масса воды в объеме пикнометра при } 20^{\circ}\text{C}}$$

Определив температуру кипения, показатель преломления и относительную плотность исследуемого вещества, по табл. 5 проводят его идентификацию.

Таблица 5

Физические константы некоторых жидких органических веществ

№	Название соединения	Т. кип., °C	n_D^{20}	d_4^{20}
1	Метиленхлорид	41,0	1,4246	1,4266
2	Ацетон	56,2	1,3591	0,7908
3	Метилацетат	57,1	1,3593	0,9244
4	Хлороформ	61,15	1,4455	1,4880
5	Изогексан	60,3	1,3735	0,6599
6	Метанол	64,5	1,3288	0,7928
7	Тетрагидрофуран	65,6	1,4050	0,8892
8	Гексан	68,7	1,3751	0,6548
9	Четыреххлористый углерод	76,7	1,4603	1,5950

10	Этилацетат	77,15	1,3728	0,9010
11	Этанол	78,4	1,3611	0,7893
12	Метилэтилкетон	79,6	1,3789	0,8054
13	Бензол	80,1	1,5011	0,8990
14	Циклогексан	81,4	1,4266	0,7785
15	Ацетонитрил	81,6	1,3442	0,7828
16	2-Пропанол	82,4	1,3776	0,7851
17	Циклогексен	83,0	1,4465	0,8110
18	Трихлорэтилен	87,19	1,4773	1,4650
19	1-Пропанол	97,2	1,3854	0,8044
20	Гептан	98,4	1,3876	0,6838
21	1,4-Диоксан	101,3	1,4224	1,0337
22	Нитрометан	101,2	1,3819	1,1382
23	Толуол	110,6	1,4969	0,8669
24	Циклопентанон	130,0	1,4366	0,9480
25	Изоамиловый спирт	132,0	1,4053	0,8120
26	п-Ксилол	135,5	1,4958	0,8611
27	Амиловый спирт	138,0	1,4101	0,8144
28	м-Ксилол	139,1	1,4972	0,8642
29	Тетрахлорэтилен	121,23	1,5055	1,6190
30	Циклопентанол	140,85	1,4531	0,9478
31	о-Ксилол	144,4	1,5055	0,8802
32	Нонан	150,8	1,4054	0,7176
33	Диметилформаид (ДМФА)	153,0	1,4305	0,9487

Перегонка при уменьшенном давлении

При перегонке органических веществ, обладающих высокими температурами кипения (свыше 150°C) часто происходит разложение. Однако эти вещества, как правило, могут быть с успехом перегнаны под уменьшенным давлением (в вакууме), так как **с понижением давления снижается температура кипения вещества** и возможность термического разложения уменьшается. При вакуумной перегонке вещества в меньшей степени подвержены действию кислорода. В некоторых случаях снижение давления при перегонке сопровождается увеличением относительной летучести и тем самым улучшением разделения веществ. Наконец, перегонкой в вакууме иногда удается предотвратить образование азеотропной смеси.

Для ориентировочного определения значения температур кипения при любом вакууме пользуются таблицей 6 (с. 50), либо номограммой (рис. 20):

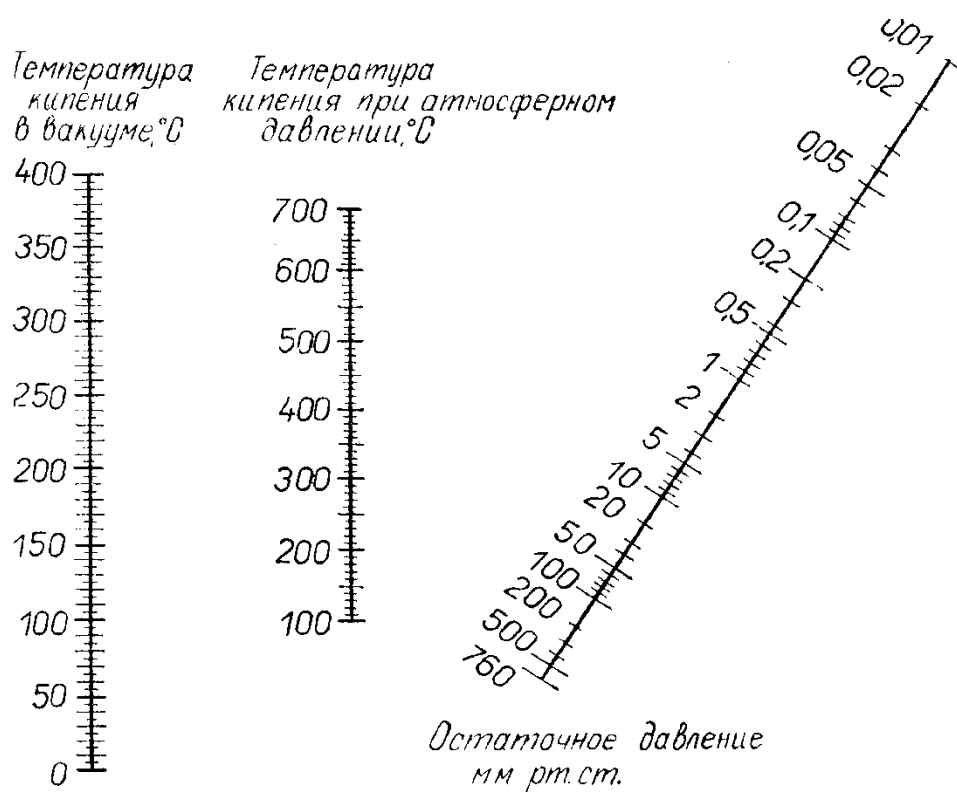


Рис. 20. Номограмма для определения температуры кипения вещества при различных давлениях

Зная температуру кипения жидкости при атмосферном давлении, отмечают точку на средней шкале, а на правой шкале – точку, соответствующую показанию монOMETРА при вакуумной перегонке (остаточное давление); через эти две точки с помощью линейки проводят прямую. Точка пересечения этой прямой со шкалой, приведенной слева, покажет приблизительную температуру кипения перегоняемого вещества.

Можно также пользоваться эмпирическими правилами: 1) при уменьшении давления в два раза температура кипения вещества снижается на 15–20°C; 2) при снижении давления до 3 мм рт. ст. температура кипения вещества понижается на 150°C.

Понижение давления в приборе создается обычно с помощью водоструйного или масляного вакуум-насоса. Эффективность водоструйного насоса зависит от скорости тока воды и от ее температуры. Максимальное разрежение, создаваемое водоструйным насосом, 8–15 мм рт.ст. При использовании

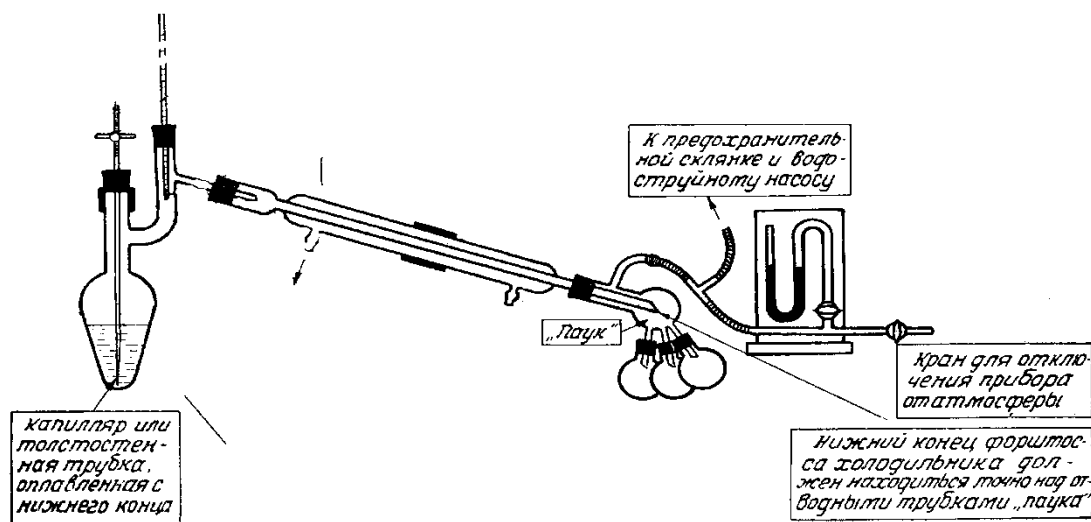


Рис. 21. Прибор для перегонки в вакууме

ротационного масляного насоса можно создать разрежение до 0,5–1 мм рт.ст. Более глубокий вакуум создают с помощью ртутных или диффузионных насосов. Прибор для перегонки в вакууме состоит из перегонной колбы с термометром и капилляром, холодильника, алонжа специальной формы и приемников (рис. 21).

При работе в вакууме применяют только круглодонные колбы, т.к. плоскодонные колбы могут под вакуумом лопнуть из-за неравномерного распределения напряжения в стекле. В качестве перегонных колб могут быть использованы колбы Кляйзена (а), Фаворского (б), Арбузова (в) (рис. 23).

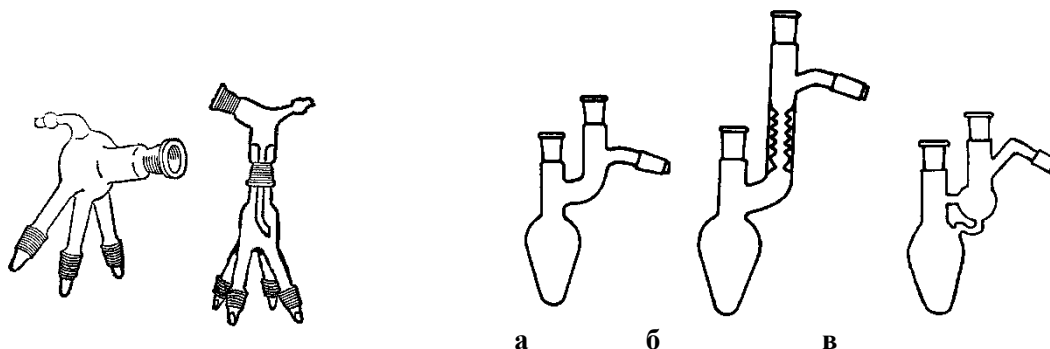


Рис. 22. «Пауки» (алонжи)

Рис. 23. Перегонные колбы: а – Кляйзена; б – Фаворского; в – Арбузова

При разгонке смеси жидкостей целесообразно использовать колбы с дефлегматором (б), что способствует лучшему разделению смесей.

В одно горло колбы вставляют стеклянную трубку с оттянутым на конце тонким капилляром, достигающим до дна колбы. Проходящие при перегонке через капилляр пузырьки воздуха, а в некоторых случаях инертного газа, равномерно перемешивают жидкость, препятствуя перебросу и ее перегреву. Во второе горло колбы вставляют термометр. Приемники соединяются с холодильником с помощью специального алонжа «паука». «Паук» имеет несколько отводов: один для соединения с насосом, остальные для соединения с приемниками. Во время перегонки, поворачивая «паук», можно отобрать в приемники отдельные фракции, отличающиеся по температурам кипения. Все части прибора соединяют между собой с помощью резиновых пробок или стеклянных шлифов и толстостенных (вакуумных) резиновых трубок.

Лабораторная работа

Перегонка в вакууме

- Цель работы:** 1. Освоить технику вакуумной перегонки.
2. Очистить высококипящее вещество перегонкой в вакууме.

Определяют массу перегонной колбы, взятого вещества и приемников.

Собирают прибор согласно рис. 21.

Конец капилляра обязательно должен находиться вблизи самого глубокого места шарообразной части колбы. Предварительно проверяют величину просвета у капилляра, опуская в пробирку с эфиром и продувая через него воздух с помощью груши. При этом из капилляра должны выходить мелкие и редкие пузырьки воздуха, которые можно сосчитать. На наружный конец капиллярной трубки можно надеть короткий кусок резинового шланга с винтовым зажимом. Тогда поступление воздуха в прибор будет регулироваться с помощью зажима.

Между прибором и насосом помещают ловушку для паров легколетучих веществ, которую охлаждают толченым льдом.

Манометр присоединяют к насосу параллельно с установкой. Величина остаточного давления в приборе соответствует разности уровней ртути в двух коленах манометра (в мм рт. ст.).

Перед началом работы надевают защитные очки и проверяют прибор на герметичность. Для этого включают насос и наблюдают, насколько быстро создается необходимое разрежение. Если поворотом крана или зажимом отъединить прибор от насоса, то уровень ртути в манометре должен остаться неизменным. Если прибор «держит вакуум» плохо, то необходимо тщательно проверить все соединения, плотнее надеть резиновые трубки и, если нужно, сменить пробки.

После того, как будет достигнута герметичность установки, приступают к перегонке. Особо следует отметить следующие правила: 1) нельзя создавать вакуум в перегонной колбе, содержащей горячую жидкость; 2) до перегонки с помощью масляного насоса все легколетучие вещества и растворители должны быть удалены из перегоняемой жидкости (например, перегонкой в вакууме, получаемом от водоструйного насоса).

Колбу наполняют не более чем на половину объема, включают насос, постепенно перекрывают краном сообщение с воздухом. Лишь после достижения постоянства разрежения в приборе начинают подогревание перегонной колбы. Колбу нагревают на водяной, масляной или воздушной бане, температуру которой контролируют закрепленным на штативе термометром. Скорость перегонки должна быть небольшой (не более 1 капли дистиллята в одну секунду). В течение перегонки определенной фракции поддерживают постоянную температуру бани. В соответствии с повышением температуры отгоняемой жидкости поворотом «паука» меняют приемники, собирая фракции так же, как при ректификации при нормальном давлении. Результаты перегонки записывают, отмечая температурный интервал и остаточное давление, например, т.кип. 80 – 81°C/4 мм рт.ст.

По окончании перегонки прекращают нагревание и дают колбе охладиться (попадание воздуха в сильно нагретую колбу может привести к образованию взрывоопасной смеси!), после чего осторожно впускают в прибор воздух. Если впустить воздух слишком быстро, трубка манометра может разбиться под ударом ртути. После впуска воздуха выключают мотор насоса. **Нельзя выключать насос до впуска в прибор воздуха, это приводит к перетягиванию масла из насоса в предохранительные сосуды с поглотителями.**

По окончании перегонки разбирают прибор, взвешивают остаток в колбе. Результат перегонки оформляется так же, как и при разгонке смеси жидкостей, в виде таблицы (см. табл. 4, с. 44).

Перегонка с водяным паром

Упругость паров смеси двух **растворимых** друг в друге жидкостей лежит между упругостями паров чистых компонентов, а температура кипения этой смеси находится между температурами кипения отдельных веществ. Исключение составляют азеотропные смеси.

Если же два вещества практически **нерастворимы** друг в друге, то общая упругость паров гетерогенной смеси в соответствии с законом Дальтона определяется суммой упругостей отдельных компонентов:

$$P = P_A + P_B.$$

Смесь двух несмешивающихся (нерастворимых друг в друге) жидкостей закипает при такой температуре, при которой сумма упругостей паров компонентов смеси становится равной атмосферному давлению, т.е. $P = 760$ мм рт.ст. Суммарная упругость паров смеси больше упругости паров каждого отдельного компонента, следовательно, **температура кипения смеси двух несмешивающихся жидкостей лежит ниже точек кипения каждого из компонентов смеси.**

Наиболее важным практическим случаем двухфазной перегонки является перегонка с водяным паром. Этот способ перегонки применяется для веществ, которые практически не смешиваются с водой и химически с ней не взаимодействуют. Перегонку с паром применяют для:

- 1) выделения и очистки веществ, которые кипят при очень высокой температуре или не перегоняются без разложения;
- 2) очистки веществ, загрязненных смолистыми примесями;
- 3) разделения смесей веществ, из которых только одно отгоняется с водяным паром.

В промышленности перегонкой с паром выделяют анилин, нафталин, бензол (из каменноугольной смолы), природные вещества: эфирные масла (например, розовое масло), скипидар из смолистых выделений хвойных растений.

Температура кипения смеси воды и нерастворимых в ней жидкостей всегда ниже 100°C – температуры кипения воды. Например, нафталин имеет температуру кипения $218,2^{\circ}\text{C}$, а его смесь с водяным паром кипит при $99,3^{\circ}\text{C}$. Отсюда ясно, что простая перегонка в целях идентификации вещества по его температуре кипения может применяться лишь к веществам, не содержащим воды, т.е. предварительно высушенным подходящим осушителем.

Состав пара над кипящей смесью можно вычислить, учитывая, что число молекул каждого компонента в таком паре пропорционально парциальному давлению компонента при температуре кипения смеси:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{P_A}{P_B} \qquad \frac{m_A}{m_B} = \frac{P_A M_A}{P_B M_B}$$

где n_A и n_B – количество вещества, содержащееся в данном объеме пара;

m – масса вещества в данном объеме пара; M – молекулярная масса вещества.

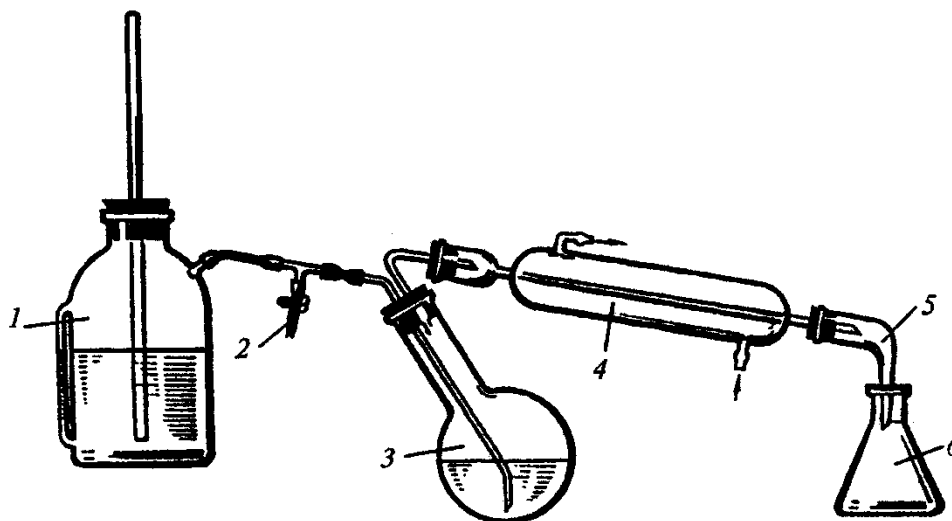


Рис. 24. Прибор для перегонки с водяным паром:

- 1 – паровик, 2 – тройник, 3 – колба с перегоняемым веществом, 4 - холодильник Либиха, 5 – алонж, 6 – колба-приемник

Водяной пар образуется в металлическом паровике, снабженном водомерным стеклом, отводной трубкой и длинной стеклянной предохранительной трубкой, доходящей почти до дна (рис. 24). Эта трубка предохраняет систему от резкого повышения давления, вызываемого сильным нагреванием.

Обычно при повышении давления вода поднимается по этой трубке, иногда происходит выброс воды через трубку. В этом случае необходимо уменьшить нагревание, а также проверить, не образовалась ли в системе пробка вследствие кристаллизации вещества или не перегнулся ли шланг.

Паровик соединяют при помощи резиновой трубки с большой круглодонной колбой с высоким горлом, в которую предварительно помещают перегоняемое вещество вместе с небольшим количеством воды. Стеклянная трубка, подводящая в перегонную колбу пар, должна быть несколько согнута внизу и доходить почти до дна колбы. Колбу наполняют не более чем на 1/3 ее объема и укрепляют в штативе наклонно, чтобы летящие при перегонке вверх брызги не попадали через пароотводную трубку в холодильник. Пароотводная трубка лишь немного выступает из пробки в перегонную колбу. К перегонной колбе присоединяют длинный холодильник, на конце которого находится алонж. Под алонж подставляют приемник. Чтобы количество жидкости в перегонной колбе во время перегонки не слишком увеличивалось, колбу нагревают на песчаной бане или на электроплитке.

Между паровиком и колбой помещают стеклянный тройник, на боковой отвод которого надевают короткую резиновую трубку с винтовым зажимом. Перед началом работы эту трубку оставляют открытой.

Перегонку проводят следующим образом: паровик заполняют водой на 2/3 его объема и нагревают до кипения. Когда вода в паровике закипит, закрывают резиновую трубку, надетую на тройник, и начинают перегонку. Через находящуюся в колбе жидкость должна проходить довольно сильная струя пара. Образующиеся пары конденсируются в холодильнике и поступают в приемник в виде эмульсии.

Если вещество осаждается в виде кристаллов в холодильнике, то на короткое время прекращают подачу воды в холодильник, и пары, идущие из колбы, расплавляют кристаллы.

Перегонку ведут до тех пор, пока из холодильника не начнет вытекать чистая вода. После окончания перегонки сначала открывают зажим, а затем убирают плитки, иначе при охлаждении паровика в нем создается разрежение и жидкость из перегонной колбы может быть втянута в паровик.

В приемнике после перегонки получают два слоя: воду и органическое вещество. Жидкое органическое вещество отделяют от воды в делительной воронке, сушат обычным способом и перегоняют с целью окончательной очистки. В случае заметной растворимости вещества в воде, водный слой высаливают и экстрагируют (см. «Экстракция»).

Перегонка с водяным паром используется для выделения из реакционной смеси фенола в работе «Фенол» (с. 105).

Азеотропная перегонка

Многие вещества, взятые в определенном соотношении, образуют друг с другом смеси, при перегонке которых состав пара не отличается от состава жидкости. Температура кипения такой смеси остается постоянной и обычно ниже или выше температуры кипения каждого из компонентов. Растворы, перегоняющиеся без изменения состава и температуры кипения, т. е. без разделения, называются **нераздельнокипящими** или **азеотропными**. Такие смеси имеют определенный состав. Например, азеотропная смесь вода–бензол (табл. 7) содержит всего 8,83 % воды и имеет температуру кипения 69°C, тогда как температура кипения воды 100°C, а бензола – 80°C.

В основе явления азеотропии лежат силы взаимодействия между молекулами компонентов смеси, в частности, силы сцепления, ассоциации, сольватации. Однако до сих пор не удается заранее предсказать возможность образования азеотропной смеси, исходя из известных свойств компонентов.

Азеотропные смеси нельзя разделить обычным фракционированием на чистые вещества. Для разделения азеотропных смесей применяют следующие методы:

- 1) изменяют давление, при котором производится перегонка, так как давление пара компонентов смеси практически никогда не изменяется в одинаковой степени при изменении общего давления;
- 2) добавляют третье вещество, которое образует с одним из компонентов новую азеотропную смесь с более низкой температурой кипения;

3) один из компонентов смеси можно выделить, если второй компонент вступает в химическую реакцию.

Для выделения компонентов азеотропной смеси можно также воспользоваться вымораживанием, избирательной адсорбцией и другими методами.

Таблица 7

Двойные азеотропные смеси с водой

	Название 2-го компонента	Температура кипения 2-го компонента, °С	Температура кипения азеотропа, °С	Содержание воды, %
1	Хлороформ	61,2	56,1	2,5
2	Бензол	80,1	69,2	8,8
3	Толуол	110,5	84,1	19,6
4	Ксилол (смесь изомеров)	137–140	92,0	35,0
5	Тетрахлорид углерода	76,8	66,0	4,1

Образование азеотропной смеси можно использовать для извлечения одного компонента из смеси нескольких веществ. Особенно часто применяется азеотропная отгонка воды. Если она применяется для высушивания, то осушаемое вещество смешивают с растворителем, образующим с водой азеотропную смесь и, по возможности, мало смешивающимся с водой на холоду. При нагревании происходит отгонка воды с паром органического растворителя при температуре, лежащей ниже, чем температура кипения самого низкокипящего компонента смеси. При достаточно большом количестве органического растворителя может быть достигнуто полное обезвоживание осушаемого вещества. Выделившуюся воду можно измерить и определить как момент окончания сушки, так и количество воды, содержащейся в осушаемом веществе. Точно так же можно наблюдать за течением химических реакций, при которых выделяется вода. Постоянной азеотропной отгонкой воды из реакционной смеси можно сместить равновесие химической реакции в нужном направлении.

Наиболее часто для отделения воды при азеотропном высушивании применяют бензол, толуол, ксилол, хлороформ, тетрагидрофуран.

Как видно из табл. 7, содержание воды в азеотропных смесях невелико и, следовательно, для удаления воды, образующейся в результате реакции, необходим довольно большой объем органического растворителя. Чтобы обойтись меньшим объемом растворителя, используют специальные ловушки – ловушки Дина-Старка. Азеотропная отгонка с ловушкой Дина-Старка применяется в работе «Диизобутилтарtrat» (с. 95).

Наиболее часто для отделения воды при азеотропном высушивании применяют бензол, толуол, ксилол, хлороформ, тетрагидрофуран.

Как видно из табл. 7, содержание воды в азеотропных смесях невелико и, следовательно, для удаления воды, образующейся в результате реакции, необходим довольно большой объем органического растворителя. Чтобы обойтись меньшим объемом растворителя, используют специальные ловушки – ловушки Дина-Старка.

Азеотропная отгонка с ловушкой Дина-Старка применяется в работе «Диизобутилтарtrat» (с. 95).

IV. 3. Хроматография

Основы хроматографического метода разделения и анализа сложных смесей были разработаны в 1903–1906 гг. русским ботаником М.С. Цветом, который разделял растительные пигменты. Очень широко метод хроматографии стал использоваться после работ Д. Синджа и А. Мартина, получивших в 1944г. Нобелевскую премию за разработку методологии распределительной хроматографии.

Хроматографический метод позволяет решать следующие задачи:

- 1) разделение смеси веществ на индивидуальные компоненты;
- 2) качественный и количественный анализ органических смесей;
- 3) очистка веществ от примесей;
- 4) установление индивидуальности вещества;
- 5) идентификация веществ;
- 6) концентрирование веществ и выделение их из разбавленных растворов или смесей.

Хроматография основана на различной способности компонентов смеси распределяться между двумя несмешивающимися фазами – подвижной и неподвижной.

Неподвижная фаза может быть твердой, жидкой или представлять собой смесь твердого вещества и жидкости. Подвижная фаза может быть жидкой или газообразной. Она обычно течет по неподвижной фазе или пропускается через нее. При перемещении смеси веществ потоком жидкости или инертного газа (подвижная фаза) вдоль слоя неподвижной фазы соединения различной природы движутся с различными скоростями, зависящими от силы их взаимодействия с данными фазами. Силы этого взаимодействия могут быть обусловлены различными причинами. Так неподвижная фаза может

с
в
яз
ы
в

По- движ ная фаза	Неподвижная фаза	Название хромато- графического метода	Аппаратурное оформление
----------------------------	------------------	------------------------------------------	----------------------------

ать вещества на своей поверхности вследствие адсорбции, хемосорбции, абсорбции или «просеивать» молекулы в зависимости от размера и формы (молекулярные сита). В силу сродства вещества к неподвижной фазе скорость движения выделяемого вещества всегда меньше, чем скорость подвижной фазы.

Взаимодействие разделяемой смеси с подвижной фазой связано с различной растворимостью компонентов смеси в подвижной фазе.

Фазы для хроматографического разделения выбирают так, чтобы коэффициенты распределения компонентов смеси в них были различными.

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

Разновидности хроматографии

Таблица 8.

Газ	Жидкость	Газо-жидкостная	Колоночная
	Твердый адсорбент	Газо-адсорбционная	Колоночная
Жид- кость	Жидкость	Жидкостно-жидкост- ная (распредели- тельная) (абсорбци- онная)	Бумажная Тонкослойная Колоночная
	Твердый адсорбент	Жидкостно- адсорбционная	Тонкослойная Колоночная
	Ионообменная смола	Ионообменная	Колоночная
	Гели, молекулярные ситы	Гель-фильтрация, си- товая	Колоночная

В

зав
иси
мос
ти
от
агр
егат
ног

о состояния подвижной фазы различают газовую и жидкостную хроматографию. Неподвижные фазы могут отличаться как по агрегатному состоянию (жидкость или твердое тело), так и по природе сорбционного взаимодействия с молекулами разделяемой смеси. По использованной неподвижной фазе хроматография может быть адсорбционной, распределительной (абсорбционной), ионообменной, ситовой.

Разновидности хроматографии

В табл. 8 перечислены основные разновидности хроматографии, классифицированные по характеру подвижной и неподвижной фазы, а также по аппаратному оформлению (тонкослойная, колоночная, бумажная).

Адсорбционная хроматография широко применяется в обоих вариантах – газо-адсорбционной и жидкостно-адсорбционной. В качестве неподвижной фазы (сорбента) применяются твердые вещества, обладающие развитой поверхностью и активными центрами, способными к обратимому взаимодействию с молекулами разделяемой смеси.

В распределительной хроматографии неподвижная фаза представляет собой жидкость, неподвижно закрепленную на пористом инертном носителе, несмешивающуюся с подвижной фазой (газ или жидкость). Разделение происходит за счет различной растворимости компонентов разделяемой смеси в подвижной и неподвижной фазе. Это приводит к различному соотношению концентраций вещества в обеих фазах, определяемому коэффициентом распределения; отсюда и название этого варианта хроматографии. В сущности, разделение достигается за счет многократно повторенных актов экстракции.

Ионнообменная хроматография. Разделение компонентов смеси основано на установлении ионнообменного равновесия между ионнообменной смолой (неподвижная фаза) и электролитом (подвижная фаза). Ионнообменная хроматография существует только в жидкостном варианте.

Ситовая или гель-хроматография (гель-проникающая, гель-фильтрационная, молекулярно-ситовая) используется для разделения сложных смесей веществ с различными молекулярными массами. Используются материалы (гели) с заданной пористостью, способные избирательно удерживать молекулы определенного размера и формы. Другие молекулы более крупного размера беспрепятственно вымываются подвижной фазой. При этом компоненты смеси элюируются в порядке уменьшения молекулярной массы.

В ситовой хроматографии роль подвижной (ПФ) и неподвижной фаз (НФ) выполняет одна и та же жидкость – растворитель. Растворитель, находящийся внутри пор геля, выполняет роль НФ, а растворитель, перемещающийся вдоль зерен геля, представляет собой элюент или ПФ.

Жидкостно-адсорбционная хроматография

В выполняемой работе студент должен познакомиться с адсорбционной хроматографией в жидкостном варианте при различном аппаратурном оформлении: колоночной (на оксиде алюминия или силикагеле);

тонкослойной на незакрепленном слое Al_2O_3 ;

тонкослойной на закрепленном слое сорбента (сорбфил или силуфол).

Характеристика адсорбента (неподвижная фаза).

Используемый адсорбент, должен отвечать следующим требованиям:

- 1) не взаимодействовать с разделяемыми веществами и растворителем;
- 2) быть избирательным, то есть обладать как можно большим различием в адсорбируемости веществ разделяемой смеси;
- 3) обладать максимальной поглотительной способностью.

При хроматографировании протекает два процесса – сорбция и десорбция. Скорость движения вещества через слой сорбента зависит от прочности связывания его с сорбентом, т.е. чем прочнее связывание, тем медленнее оно движется. На практике приходится учитывать природу подвергаемых разделению веществ, а также свойства сорбента и элюента.

Адсорбенты обычно делят на две основные группы: полярные (гидрофильные) и неполярные (гидрофобные). Следует помнить, что адсорбционное сродство полярных веществ к полярным адсорбентам значительно выше, чем у неполярных. Адсорбционная способность функциональных групп увеличивается в следующем порядке:

$-CH=CH-$ < $-OCH_3$ < $-COOR$ < $C=O$ < $-CHO$ < $-SH$ < $-NH_2$ < $-OH$ < $-COOH$

Наиболее часто в качестве полярных адсорбентов используются оксид алюминия, силикагель, гипс, цеолиты, целлюлоза, а в качестве неполярных – активированные угли, графитовая сажа.

Оксид алюминия Al_2O_3 – адсорбент амфотерного характера. На его поверхности имеется несколько типов активных адсорбционных центров. Одни из них избирательно сорбируют кислоты, другие – основания. На нем можно разделять различные смеси как в полярных, так и в неполярных растворителях. Активность оксида алюминия зависит от содержания в нем влаги. Не содержащий влаги Al_2O_3 имеет самую высокую активность и условно принимается за единицу. Оксид алюминия с необходимой активностью можно приготовить, смешивая свежепрокаленный оксид с необходимым количеством воды (по шкале Брокмана):

Активность Al_2O_3	I	II	III	IV	V
Количество воды, %	0	3	6	10	15

Силикагель – высушенный желатинообразный диоксид кремния, который получают из силиката натрия. Благодаря своей высокой пористости обладает значительно большей сорбционной емкостью, чем Al_2O_3 . Благодаря кислым свойствам своей поверхности (рН 3–5) достаточно прочно сорбирует основания. Поэтому на силикагеле основания, как правило, не хроматографируют.

Активность силикагеля также зависит от содержания в нем воды – чем меньше воды, тем выше его активность (по Брокману):

Активность силикагеля	I	II	III	IV	V
Количество воды, %	0	10	12	15	20

Характеристика элюента (подвижная фаза).

Способность элюента вытеснять адсорбированные на активных центрах молекулы исследуемых веществ (десорбция) зависит от полярности элюента. По возрастанию элюирующей способности элюенты могут быть составлены в так называемый элюотропный ряд, где они располагаются в порядке возрастания их полярности: н-алканы < циклоалканы < CCl_4 < бензол < $CHCl_3$ < диэтиловый эфир < ацетон < этилацетат < этанол < уксусная кислота < вода.

Элюотропный ряд сохраняет указанный порядок практически для всех полярных адсорбентов.

Для неполярных адсорбентов (активированный уголь, графитовая сажа), адсорбирующих преимущественно неполярные молекулы, элюотропный ряд имеет обратный порядок: элюирующая способность в этом ряду возрастает от воды к бензолу.

Лабораторная работа

Хроматография

Цель работы: 1. Колоночная хроматография: а) научиться готовить хроматографическую колонку для разделения смеси веществ; б) разделить смесь окрашенных веществ на фракции.

2. Тонкослойная хроматография в незакрепленном слое сорбента (Al_2O_3): а) научиться готовить пластинку с сорбентом; б) определить активность Al_2O_3 по Брокману.

3. Тонкослойная хроматография в закрепленном слое сорбента: а) подобрать систему растворителей для разделения смеси 2,4-ДНФГ карбонильных соединений; б) разделить и идентифицировать смесь 2,4-ДНФГ карбонильных соединений.

1. Колоночная хроматография. Разделение органических веществ на колонке с оксидом алюминия или силикагелем

Подготовка хроматографической колонки. Обычно для хроматографического разделения смеси веществ используются стеклянные колонки диаметром 8–10 мм и емкостью 25–30 мл. Можно также применять бюретки соответствующих размеров, снабженные резиновой трубкой, винтовым зажимом и стеклянным наконечником. Перед сборкой колонку тщательно моют, сушат, помещают в нижнюю часть тампон из стеклянной или обычной ваты и закрепляют в штативе так, чтобы под колонкой мог поместиться приемник – коническая колбочка емкостью 25–30 мл или штатив с пробирками.

Оксид алюминия массой 4–6 г просеивают через сито с размером отверстий 0,25 мм или через сложенный втрое капроновый чулок, помещают в стакан и взмучивают в том растворителе (10–15 мл), который в дальнейшем будет применяться при разделении смеси веществ. В данной работе в качестве растворителя в зависимости от разделяемой смеси используется смесь ацетон–вода, 1:1, либо CCl_4 (см. табл. 9). Полученную суспензию сорбента небольшими порциями вливают в закрепленную в штативе колонку. Когда колонка будет наполнена, с верхней части ее стенок оставшийся сорбент смывают тем же растворителем. Верхний слой сорбента должен быть достаточно ровным и плотным, иначе движущийся фронт веществ при разделении будет сильно искажен. Чтобы колонка заполнялась равномерно, по ней постукивают стеклянной палочкой, на которую натянута резиновая трубка. Когда сорбент окончательно осядет, в верхнюю часть колонки на 0,5 см выше поверхности сорбента помещают второй ватный тампон или кружок фильтровальной бумаги – для предохранения сорбента от взмучивания при последующем внесении в колонку растворов разделяемых веществ и растворителя. Растворитель должен вытекать из колонки со скоростью 30–40 капель в минуту. Если слой сорбента получится слишком плотным и нужная скорость не будет достигнута, ее увеличивают давлением воздуха на верхнюю часть колонки. Для этого можно использовать резиновую грушу.

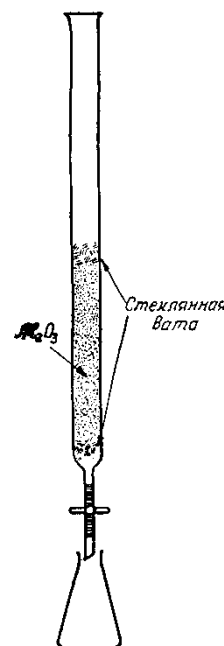


Рис. 25.
Хроматографическая колонка

Таблица 9

Смеси разделяемых веществ и растворители для элюирования

Смеси веществ	Растворитель для заполнения колонки и вытеснения 1 фракции	Растворитель для вытеснения 2 фракции
Азобензол – о-нитроанилин	Тетрахлорметан	Эфир
о-Нитроанилин – эозин	Ацетон – вода, 1:1	Вода
Малахитовый зеленый – эозин	Ацетон – вода, 1:1	Вода
о-Нитроанилин – флуоресцеин	Ацетон – вода, 1:1	Вода
Метилоранж – малахитовый зеленый	Ацетон – вода, 1:1	Вода
Метилоранж – кристаллический фиолетовый	Ацетон – вода, 1:1	Вода

Хроматографическое разделение смеси окрашенных веществ. Когда уровень растворителя в колонке опустится до верхнего тампона ваты, в колонку приливают заранее приготовленный раствор смеси веществ в минимальном количестве растворителя. Следует помнить, что во время работы сорбент всегда должен быть покрыт растворителем. В противном случае в сорбенте образуются воздушные пробки и вымывание зон становится неравномерным.

Остатки раствора разделяемой смеси смывают со стенок колонки небольшим количеством растворителя. Когда уровень раствора опустится до верхнего тампона, осторожно добавляют растворитель (элюент) порциями по 2–3 мл. Если разделяют смесь окрашенных веществ, то по мере прохождения раствора по колонке появляются окрашенные зоны. Продолжая промывание колонки растворителем, вытесняют окрашенные зоны в приемники. Для вымывания всех зон можно изменять полярность растворителя. В данной работе для вытеснения второго красителя следует использовать другой растворитель (см. табл. 9).

Если делят смесь бесцветных веществ, то собирают в пробирки небольшие по объему (по 10–20 мл) фракции прошедшей через колонку жидкости (элюата). Затем при помощи тонкослойной хроматографии определяют в каждой фракции наличие или отсутствие вещества.

2. Тонкослойная хроматография (ТСХ) в незакрепленном слое сорбента. Определение активности Al_2O_3 по Брокману

Подготовка пластинки с незакрепленным слоем сорбента. Для хроматографии в тонких слоях обычно используют оксид алюминия или силикагель. Оксид алюминия просеивают через сито с размером отверстий 0,25 мм или капроновый чулок, сложенный в три слоя.

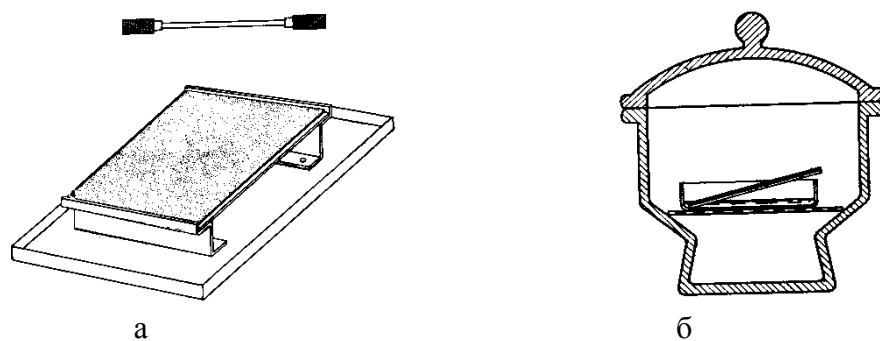


Рис. 26. Приборы для тонкослойной хроматографии

В держатель (рис. 26 а) вставляют тщательно вымытую и высушенную стеклянную пластинку размером 9 x 12 см, насыпают на нее просеянный сорбент и выравнивают слой с помощью специального валика или стеклянной палочки, на концы которой надеты кольца из резиновой трубки. При выравнивании слоя сорбента валик необходимо тянуть, а не катить. Слой сорбента не должен доходить до левого и правого краев пластинки на 0,5–1,0 см.

На пластинке на расстоянии 1 см от ее нижнего края помечают линию нанесения вещества (линию старта) с помощью тонкой нити или волоса, стараясь не нарушить слой сорбента. На линию старта с помощью специального капилляра наносят растворы веществ на расстоянии 1,0–1,5 см друг от друга и от края пластинки. Каждое вещество (смесь) наносят отдельным капилляром, слегка касаясь слоя сорбента, чтобы его не

нарушить. Диаметр пятна нанесенного вещества должен быть не более 2–3 мм. Если нанесено мало вещества (маленькое пятно), то при хроматографировании получатся плохо видимые пятна, а если много, то получатся чересчур большие и плохой формы пятна, которые могут сливаться с пятнами соседних проб, имеющих близкую длину пробега.

После испарения растворителя пластинку с нанесенными пробами помещают в наклонном положении в специальную кювету (хроматографическую камеру), на дно которой наливают растворитель или смесь растворителей («систему»). Стартовая линия должна быть выше уровня растворителя (системы) на 3–5 мм, в противном случае нанесенные вещества смоет в кювету с растворителем. Растворитель начинает подниматься по пластинке за счет капиллярных сил. Фронт растворителя должен быть горизонтальным. Если растворитель поднимается не горизонтально, то пластинку сразу же вынимают из камеры, дают высохнуть и снова помещают в камеру, отрегулировав горизонтальный подъем растворителя смещением камеры. Ставить пластинку нужно осторожно, не увеличивая угла наклона и избегая ударов ее о стенки камеры, чтобы не сместить слой сорбента. После установки пластинки камеру закрывают крышкой для предохранения растворителя от испарения. В качестве хроматографической камеры можно использовать обычный эксикатор, в который помещают чашку Петри с растворителем (рис. 26 б).

Через крышку хроматографической камеры наблюдают за продвижением растворителя по пластинке. После того как фронт растворителя поднимется почти до края пластинки (0,5 см до края), ее вынимают из камеры, слегка постукивают по ней, чтобы отметить положение фронта растворителя, и высушивают в вытяжном шкафу. Если хроматографируют неокрашенные вещества, то после высушивания проявляют пятна, помещая пластинку в эксикатор с иодом или рассматривая ее при УФ освещении.

Затем измеряют расстояние от линии старта до линии финиша (Y – длина пробега растворителя) и расстояние от линии старта до середины пятна (X – длина пробега пятна вещества). Определяют фактор замедления R_f (читается эр эф): $R_f = X/Y$.

Величина R_f всегда меньше 1 и зависит от следующих основных факторов: 1) степени сродства вещества к сорбенту, 2) свойства сорбента и 3) природы элюента.

Определение активности Al_2O_3 по Брокману

При определении активности оксида алюминия используются растворы стандартных красителей в четыреххлористом углероде. Для этих красителей известны значения R_f на оксиде алюминия разной степени активности в CCl_4 .

На приготовленную пластинку наносятся растворы красителей как описано выше. Хроматографирование проводят в четыреххлористом углероде. Пластинку высушивают в вытяжном шкафу (четырёххлористый углерод неприятно пахнет). Для каждого красителя рассчитывают значение R_f и сравнивают эти значения с табличными данными.

Таблица 10

Активность оксида алюминия по Брокману

Краситель	Активность по Брокману			
	II	III	IV	V
Азобензол	0,59	0,74	0,85	0,95
п-Метоксиазобензол	0,16	0,49	0,69	0,89

Судан желтый	0,01	0,25	0,57	0,78
Судан красный	0,001	0,1	0,33	0,56
п-Аминоазобензол	0,000	0,03	0,08	0,19

Рассчитанная активность для каждого красителя не всегда точно совпадает с табличными данными. Величина активности может иметь промежуточное значение (например: рассчитанная активность азобензола 0,65, это промежуточное значение между II и III, ближе к II). На основании рассчитанных значений делают вывод об активности оксида алюминия.

3. Тонкослойная хроматография в закрепленном слое сорбента.

Разделение и идентификация смеси 2,4-динитрофенилгидразонов (ДНФГ) карбонильных соединений

Пластинки с закрепленным слоем сорбента. Для ТСХ в закрепленном слое обычно используют силикагель, который наносят на пластинку вместе со связывающим веществом – крахмалом или гипсом. Пластинки можно готовить самому, а можно использовать готовые. До недавнего времени широко использовали пластинки «Силуфола», представляющего собой алюминиевую фольгу, покрытую слоем силикагеля и люминесцентного индикатора. Связывающее вещество – крахмал. Пятна вещества на силуфоле обнаруживали, освещая пластинку ультрафиолетовым светом. Если на пластинку не нанесен люминесцентный индикатор, то пятна вещества проявляют парами иода или другими веществами, которые дают окрашенные соединения с веществами на пластинках. Такие пластинки удобны в обращении, так как закрепленный слой механически прочен. В настоящее время используются пластинки «Сорбфил», которые отличаются от силуфола тем, что слой сорбента нанесен на полимерную пластинку.

2,4-ДНФГ карбонильных соединений интенсивно окрашены в желтый или красный цвет и видны на пластинках без дополнительного проявления. Поэтому 2,4-ДНФГ часто используются для идентификации карбонильных соединений методом ТСХ.

Подбор системы растворителей. При выполнении работы студент получает задачу (смесь 2,4-ДНФГ, состоящую из 2–3 веществ) и набор индивидуальных 2,4-ДНФГ («свидетели»), которые могут входить в состав задачи. Вещества растворяют в хлороформе (или хлористом метиле), каждое вещество в отдельной склянке. Для каждого раствора берется свой капилляр. Затем берут пластинку «Сорбфил» или «Силуфол» размером 5 x 6 см (при необходимости отрезают от большей пластинки) и простым карандашом аккуратно, стараясь не повредить слой сорбента, намечают линию старта. Линия старта должна находиться на расстоянии 0,5–0,7 см от нижнего края пластинки. На этой линии помечают точки нанесения вещества, которые должны располагаться на расстоянии 0,5–0,8 см друг от друга и от края пластинки. Затем в эти точки наносят растворы веществ. Причем в центре наносят задачу, а по краям «свидетели». Вещества наносят тонким капилляром, слегка касаясь поверхности пластинки. Диаметр пятна не должен превышать 2 мм. После этого экспериментально подбирают систему растворителей, в которой смесь 2,4-ДНФГ будет четко разделяться, а пятна веществ (большая часть) на хроматограмме располагаться в районе значений R_f

0,4–0,8. В качестве элюента используют смесь гексана (петролейного эфира) и этилацетата (серного эфира)

Экстракция

Экстракцией (экстрагированием) называют процесс извлечения вещества из твердой смеси или раствора подходящим растворителем – экстрагентом. Этот способ очистки и разделения веществ основан на различной растворимости подвергаемых очистке соединений и примесей в выбранном растворителе или в двух несмешивающихся растворителях. В зависимости от агрегатного состояния исходной смеси, а также от особенностей проведения процесса различают следующие его разновидности:

- 1) мацерация – **твердое** вещество экстрагируют многократно отдельными порциями растворителя при комнатной температуре;
- 2) дигерирование – **твердое** вещество экстрагируют отдельными порциями растворителя при нагревании;
- 3) перколяция – **твердое** вещество экстрагируют протекающим растворителем при комнатной температуре;
- 4) перфорация – вещество экстрагируют **из раствора непрерывно** циркулирующим растворителем;

5) чаще экстракцию проводят встряхиванием раствора, взвеси, эмульсии (обычно водных), с другим растворителем, не смешивающимся с водой, в котором данные вещества хорошо растворимы (**периодическая экстракция**). Обычно в качестве растворителей для экстракции используют легколетучие жидкости – диэтиловый эфир, петролейный эфир, бензол, хлороформ и другие.

Распределение растворенного вещества между двумя жидкими фазами определяется законом распределения Нернста: отношение концентрации вещества, которое растворено в двух несмешивающихся и находящихся в равновесии жидких фазах, при определенной температуре есть величина постоянная. Эта величина называется коэффициентом распределения (**К**):

$$C_A/C_B=K,$$

где C_A – концентрация вещества в экстрагенте,

C_B – концентрация вещества в исходном растворе.

Растворитель, применяемый для экстракции, должен лучше растворять экстрагируемое вещество, чем растворитель (вода), из которого это вещество экстрагируется. Следовательно, экстракция вещества легко осуществима в том случае, когда коэффициент распределения значительно больше 1 ($K > 100$). И наоборот, чем лучше растворимость вещества в воде, тем труднее достичь полноты извлечения, тем больше приходится брать экстрагента или большее число раз повторять экстрагирование. Если для извлечения вещества предназначено определенное количество растворителя, то выгоднее проводить экстрагирование путем многократного использования небольших порций растворителя, чем проводить одну экстракцию всем количеством растворителя. Практически рекомендуется экстракцию проводить не менее 3–4 раз. Общий объем экстрагента составляет около 1/5 объема экстрагируемого раствора. Экстрагенты должны отвечать следующим требованиям:

- 1) практически не растворяться в воде;
- 2) хорошо растворять извлекаемое вещество;

- 3) не взаимодействовать ни с веществом, ни с водой;
- 4) иметь плотность, отличающуюся от плотности воды, на 0,1–0,2 (от этого зависит скорость расслоения фаз);
- 5) не образовывать эмульсий;
- 6) легко удаляться из экстракта.

Экстрагирование органических веществ из водных растворов и разделение несмешивающихся жидкостей осуществляется с помощью толстостенных делительных воронок конической, цилиндрической или шарообразной формы (рис. 27). При работе с небольшими количествами веществ для экстракции можно использовать и капельные воронки такого же устройства, но изготовленные из более тонкого стекла.

В делительную воронку, закрепленную на штативе, наливают при помощи обычной химической воронки раствор, который необходимо экстрагировать (рис. 28 а). Затем приливают небольшое количество экстрагента (эфира или другого растворителя), плотно закрывают пробкой и переворачивают воронку, крепко придерживая одной рукой пробку, а другой кран. В этом положении необходимо ненадолго открыть кран, или совместить отверстия на пробке и горле воронки для выравнивания избыточного давления, которое возникает вследствие испарения растворителя внутри воронки (рис. 28 б). Затем кран закрывают, воронку переводят в горизонтальное положение, чтобы поверхность раздела между растворителем и водным раствором была наибольшей. Воронку энергично встряхивают в течение нескольких минут, придерживая кран и пробку.

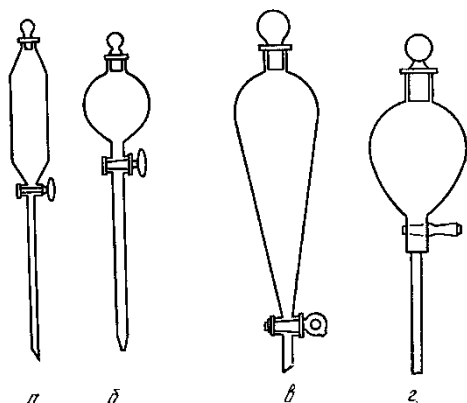


Рис. 27. Делительные воронки:
а – цилиндрическая, б – шарообразная, в, г – грушевидные

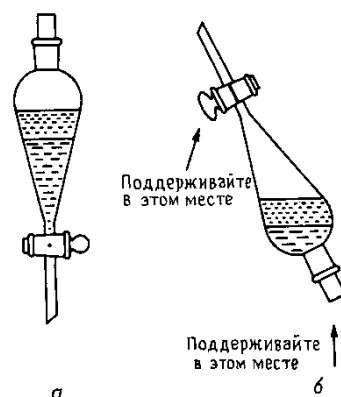


Рис. 28. Делительная воронка
(а), б – положение для выравнивания избыточного давления

Время от времени воронку переворачивают и открывают кран для выравнивания давления. После окончания взбалтывания делительную воронку укрепляют при помощи лапки и кольца на штативе, под кран обязательно подставляют колбу или стакан. После полного расслоения нижний слой сливают через кран, а верхний (эфирный) слой выливают через горло воронки (при работе с небольшими количествами экстрагента его можно сливать тоже через кран воронки).

Иногда при взбалтывании водных растворов с органическими растворителями образуются очень стойкие эмульсии. Для разрушения образовавшейся эмульсии можно применить насыщение водного слоя поваренной солью или прибавление нескольких капель высшего (C_5-C_6) спирта, или длительное отстаивание.

Следует иметь в виду, что вода растворяет эфир в количестве, равном примерно 10% от ее объема, а при экстрагировании кислых растворов растворимость эфира увеличивается.

Высаливание. Экстрагированию способствует прибавление к водному слою неорганических солей (хлорида натрия, сульфата аммония или других), так как последние понижают растворимость органического вещества и эфира в водном слое, что одновременно снижает потери эфира.

В качестве примеров можно привести высаливание ацетона при прибавлении к водному ацетону раствора хлорида натрия или карбоната калия, а также высаливание фенола. Последний заметно растворим в воде (7,9 г фенола растворяются в 100 г воды при 20°C), и поэтому для более полного выделения фенола из водных растворов их насыщают хлоридом натрия (на каждые 100 мл раствора обычно добавляют 20–25 г измельченной соли).

После проведения экстракции объединенные вытяжки (экстракт) очищают от посторонних веществ (чаще всего кислот, оснований, солей), увлеченных растворителем при экстракции. Для этого экстракт промывают, встряхивая несколько раз с разбавленным водным раствором щелочи (карбоната или гидрокарбоната натрия) или кислоты и несколько раз промывают водой до нейтральной реакции промывных вод. Затем экстракт высушивают подходящим осушителем. После высушивания растворитель отделяют декантацией или фильтрованием и отгоняют.

В тех случаях, когда экстрагируемое вещество извлекается медленно, применяют непрерывную экстракцию в специальных приборах.

Высушивание жидких органических веществ. В жидких веществах в качестве примесей чаще всего бывает вода. Обычно высушивание органических жидкостей производится добавлением твердых неорганических осушителей, которые связывают воду в результате химического взаимодействия или путем образования гидратов.

Осушитель должен удовлетворять следующим требованиям:

- 1) производить быстрое и эффективное высушивание;
- 2) не взаимодействовать химически с высушиваемым органическим веществом;
- 3) не катализировать процессы окисления и полимеризации высушиваемых веществ.

Твердые осушители, наиболее часто применяемые для высушивания органических соединений

Таблица 11

Классы соединений	Можно применять	Нельзя применять
Углеводороды	CaCl ₂ , Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄ , P ₂ O ₅ , Na-металлический	
Галогенпроизводные углеводородов	CaCl ₂ , Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄ , P ₂ O ₅	Na-металлический NaOH, KOH
Спирты	CaO, Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄ , K ₂ CO ₃	CaCl ₂ , P ₂ O ₅ , Na-металлический
Альдегиды, кетоны	CaCl ₂ , Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄ , K ₂ CO ₃	KOH, NaOH, CaO, P ₂ O ₅
Амины	KOH, NaOH, CaO, K ₂ CO ₃	CaCl ₂ , P ₂ O ₅
Кислоты, сложные эфиры	Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄ ,	KOH, NaOH, CaO, P ₂ O ₅ , Na-металлический
Простые эфиры	Na ₂ SO ₄ , NaOH, CaCl ₂ , CaO, KOH, Na-металл.	
Нитросоединения	CaCl ₂ , Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄ ,	KOH, NaOH

При высушивании органических веществ рекомендуется брать небольшое количество измельченного осушителя (от 1 до 3% от массы вещества), чтобы снизить потери от адсорбции вещества осушителем. В тех случаях, когда количество воды велико и вследствие этого выделяется слой водного раствора осушителя, необходимо отделить этот слой, а жидкость обработать новой порцией осушителя. Иногда для ускорения процесса осушаемую жидкость нагревают с осушителем. Высушенную жидкость перед перегонкой необходимо отфильтровать от осушителя через складчатый фильтр или осторожно слить с осадка.

При высушивании органических веществ рекомендуется брать небольшое количество измельченного осушителя (от 1 до 3% от массы вещества), чтобы снизить потери от адсорбции вещества осушителем. В тех случаях, когда количество воды велико и вследствие этого выделяется слой водного раствора осушителя, необходимо отделить этот слой, а жидкость обработать новой порцией осушителя. Иногда для ускорения процесса осушаемую жидкость нагревают с осушителем. Высушенную жидкость перед перегонкой необходимо отфильтровать от осушителя через складчатый фильтр или осторожно слить с осадка.

IV. 5. Возгонка

Возгонкой (сублимацией) называют испарение твердого вещества с последующей конденсацией пара непосредственно в твердую фазу, минуя жидкую. Процесс, следовательно, протекает при температуре более низкой, чем температура плавления возгоняемого вещества.

К возгонке способны только те вещества, которые имеют достаточно высокую упругость пара в твердом состоянии при сравнительно невысокой температуре (иод, хинон, бензойная кислота и др.). Поскольку при пониженном давлении отношение плотность паров/остаточное давление выше, нежели при атмосферном давлении, число веществ, способных к сублимации в вакууме, существенно увеличивается. Скорость

возгонки прямо пропорциональна давлению пара вещества при данной температуре и обратно пропорциональна внешнему давлению в приборе. В связи с этим одним из приемов увеличения скорости возгонки является применение вакуума. Скорость возгонки также зависит от скорости удаления паров вещества от испаряющей поверхности. Для этого целесообразно пропускать над веществом слабый ток воздуха или инертного газа. В результате, с одной стороны, ускоряется процесс испарения, а с другой – пары вещества быстро охлаждаются и удаляются из зоны нагрева. На практике часто используются оба эти приема одновременно.

Возгонка с целью очистки применяется прежде всего в тех случаях, когда очистка перекристаллизацией затруднена ввиду наличия смолистой или трудно отделимой примеси, а также вследствие слишком высокой или слишком малой растворимости данного вещества в обычных растворителях. К возгонке прибегают иногда и после предварительной очистки перекристаллизацией, что позволяет избежать повторных кристаллизаций.

Преимущества возгонки:

- 1) малые потери вещества;
- 2) высокая степень чистоты вещества.

Потери при перекристаллизации обычно во много раз превышают то количество примесей и загрязнений, которое должно быть удалено. Напротив, при возгонке нередки случаи, когда выход чистого продукта достигает 98–99%. Поэтому особенно желательно применение возгонки для очистки вещества, имеющегося в малом количестве (0,1 г).

Недостатки возгонки:

- 1) ограниченность ее применения, так как к возгонке способны только вещества с высокой упругостью паров, а таких веществ немного;
- 2) длительность процесса при возгонке больших количеств вещества.

Способы возгонки.

Простейшие приборы для возгонки представлены на рис. 29. Подвергаемое возгонке вещество помещают на часовое стекло или в фарфоровую чашку (рис. 29 а), покрывают круглым бумажным фильтром с предварительно проколотыми в нем мелкими отверстиями. Поверх фильтра ставится коническая воронка, диаметр которой на несколько миллиметров меньше диаметра чашки. Отводную трубку воронки неплотно закрывают ватным тампоном. Перегородка из фильтровальной бумаги необходима для того, чтобы сублимат не падал обратно на возгоняемое вещество. Чашку с веществом осторожно нагревают на плитке или песчаной бане. Для охлаждения на внешнюю поверхность воронки помещают кусочек влажной ваты или ткани. Прибор такого типа легко приспособить для возгонки с одновременным пропусканием воздуха или инертного газа. Для этого через трубку воронки вводят газоподводящую трубку, нижний конец которой находится над поверхностью вещества.

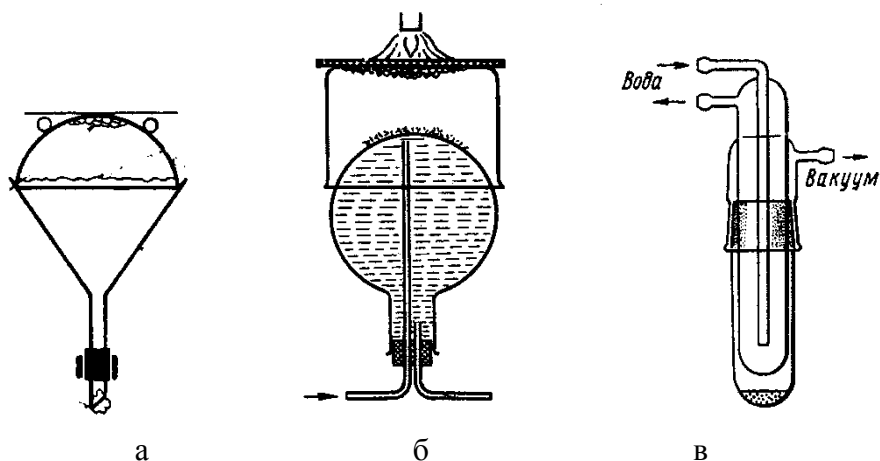


Рис. 29. Приборы для возгонки

Возгонку больших количеств можно осуществлять в стакане, на дно которого помещается возгоняемое вещество (рис. 29 б). В стакан опускается круглодонная колба, охлаждаемая изнутри проточной водой. На внешней поверхности колбы оседают возогнаные кристаллы, которые необходимо время от времени удалять, прерывая возгонку.

Прибор с герметичным соединением может быть использован для возгонки в вакууме (рис. 29 в). В широкую пробирку с отводом или в колбу Вюрца помещают вещество, а сверху на пробке вставляют пальцеобразный холодильник, на котором при возгонке осаждается вещество. Отвод пробирки (или колбы) присоединяют к вакуумному насосу.

Лабораторная работа

Выделение кофеина из чая

Цель работы: 1. Методом экстракции выделить кофеин из чая.

2. Очистить кофеин методом возгонки.

Реактивы: Листовой чай.....25 г

Дихлорметан90 мл

В колбу Эрленмейера помещают 25 г (или 10 пакетиков) чая и добавляют 225 мл кипящей воды. Смесь оставляют стоять в течение 7–10 минут, затем декантируют жидкость в другую колбу Эрленмейера, а к чайным листьям добавляют 50 мл кипящей воды. Смесь выдерживают 5 минут и снова декантируют в колбу с первым экстрактом. Остатки чайных листьев можно отфильтровать через сложенный вчетверо бинт. Дают жидкости остыть (можно охлаждать в холодной бане), переносят ее в делительную воронку и добавляют 30 мл дихлорметана. Энергично встряхивают воронку. Если при этом образовалась эмульсия, дают смеси постоять, а затем разрушают эмульсию, осторожно вращая слегка наклоненную воронку. Отделяют слой дихлорметана и повторяют экстракцию еще двумя порциями дихлорметана (30 мл). Экстракты соединяют, добавляют прокаленный сульфат натрия и оставляют до следующего занятия.

Высушенный экстракт фильтруют во **взвешенную** перегонную колбу и отгоняют дихлорэтан, нагревая на водяной бане. Сухой остаток – зеленоватые кристаллы кофеина (около 0,25 г) взвешивают, переносят в фарфоровую чашку и очищают возгонкой на приборе, изображенном на рис. 29 а (с. 80).

Температура плавления чистого кофеина 238°C.

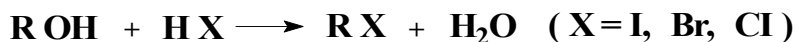
V. Синтезы органических соединений

V.1. Галогенирование

Для введения атома галогена в молекулы органических соединений можно использовать реакции различных типов:

- 1) реакции **радикального замещения** (галогенирование алканов, алкенов, карбонильных соединений);
- 2) реакции **электрофильного присоединения** (галогенирование и гидрогалогенирование алкенов и алкинов);
- 3) реакции **нуклеофильного замещения** при насыщенном атоме углерода (замещение галогена в галогеналканах на другой галоген, замещение OH группы на галоген).

Замещение гидроксильной группы спиртов на атом галогена имеет важное значение, так как спирты обычно более доступны, чем галогеналканы. Наиболее простой способ замещения группы OH на галоген – это реакция спиртов с галогеноводородами или с их концентрированными водными растворами:



Реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения. Реакционная способность галогеноводородных кислот, действующих как источник нуклеофила и как катализатор, падает в последовательности:



Реакции первичных спиртов обычно идут по механизму S_N2, третичных, аллильных и бензильных – по S_N1.

Условия протекания реакции зависят от строения спирта и природы галогеноводородной кислоты. Наиболее легко вступают в эту реакцию третичные спирты и спирты аллильного и бензильного типа. Хуже всего реагируют первичные спирты. В таких случаях процесс активируют, превращая гидроксильную группу в хорошо уходящую группу (например —OSO₃H) добавлением серной кислоты (см. работу «Бромэтан»).

Замещение гидроксильной группы спиртов на атом галогена под действием галогеноводородных кислот сопровождается побочным образованием алкенов в результате дегидратации, продуктов перегруппировки углеродного скелета, а также образованием простого эфира в результате конкурирующей нуклеофильной реакции, где в роли нуклеофила выступает молекула спирта (см. схему побочной реакции в работе «Бромэтан»).

Реакция спиртов с галогеноводородными кислотами обратима. Чтобы сдвинуть равновесие в сторону целевого продукта, надо отгонять воду или алкилгалогенид, если он обладает достаточно низкой температурой кипения. Галогеноводородную кислоту применяют максимально высокой концентрации или заменяют ее смесью соответствующей соли и серной кислоты.

Более общим способом превращения спиртов в галогенопроизводные является действие на спирты галогенидами фосфора (PCl₃, PCl₅, PBr₃, PJ₃) или тионилхлоридом (SOCl₂). Реакция протекает в мягких условиях – при комнатной температуре или при

охлаждении, нагревание требуется только при получении высших первичных алкилгалогенидов.

Реакция присоединения галогена к непредельным соединениям протекает без катализатора с образованием вицинальных галогенпроизводных.

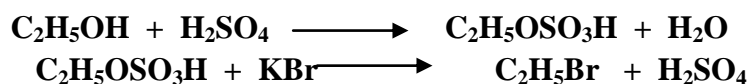
Лабораторные работы

Бромэтан

Цель работы: 1. Ознакомиться с условиями реакции нуклеофильного замещения гидроксильной группы на галоген.

2. Научиться работать с легколетучим соединением (т. кип. C_2H_5Br $38^\circ C$).

Основная реакция:



Побочная реакция:



Реактивы: Этиловый спирт 95%-ный.....7 мл (0,115 моль)

Бромид калия 10 г (0,084 моль)

Серная кислота концентрированная, вода, хлорид кальция

Собирают установку, состоящую из круглодонной колбы емкостью 100–150 мл, дефлегматора, длинного холодильника Либиха, алонжа и приемника (рис. 14, с. 42). Так как бромэтан чрезвычайно летуч, то для уменьшения потерь за счет испарения его собирают в ледяную воду. Для этого в приемник наливают немного воды, добавляют несколько кусочков льда и опускают кончик алонжа в воду. После того как установка будет собрана, от нее отделяют круглодонную колбу, вливают в нее 7 мл спирта, добавляют 6 мл воды и при постоянном помешивании и охлаждении постепенно приливают 13 мл концентрированной серной кислоты. Смесь охлаждают в ледяной бане и добавляют 10 г тонко измельченного бромида калия. Колбу с реакционной смесью сразу же присоединяют к дефлегматору. **На шлифе колбы не должно оставаться кристалликов бромида калия. Прибор должен быть герметичным, чтобы избежать потерь целевого продукта.**

Реакционную смесь нагревают на песочной или воздушной бане. Если установка собрана герметично, то при нагревании (до начала отгонки бромэтана) будет наблюдаться пробулькивание пузырьков воздуха через воду в приемнике. Если при нагревании реакционная смесь в колбе начнет сильно пениться, то нагревание на короткое время прекращают.

Об окончании реакции судят по нескольким признакам: а) реакционная смесь в колбе станет гомогенной; б) в приемник перестанут переходить маслянистые капли, опускающиеся на дно; в) температура перегонки поднимется до $78^\circ C$.

По окончании реакции бромэтан отделяют от воды при помощи делительной воронки (слой бромэтана внизу) в сухую плоскодонную колбу. Колбу охлаждают в ледяной бане и добавляют по каплям (при охлаждении и встряхивании) концентрированную серную кислоту до тех пор, пока она не соберется в виде отдельного слоя под бромэтаном (обычно добавляют $\frac{1}{2}$ от объема бромэтана). Серная кислота добавляется для освобождения бромэтана от примесей диэтилового эфира и воды (эта кислота может быть использована для получения новой порции бромэтана).

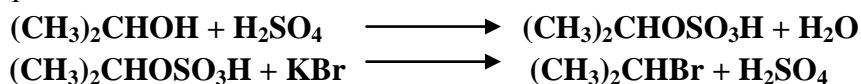
Бромэтан отделяют от серной кислоты при помощи делительной воронки (слой кислоты внизу) и сливают в перегонную колбу емкостью 50 мл. Установка для перегонки должна быть собрана заранее. Бромэтан перегоняют, нагревая на водяной бане. Приемник (мерную пробирку) помещают в охлаждающую смесь. Выход бромэтана около 6 г.

Литературные данные: т. кип. 38,4°C, 40,0°C, n_D^{20} 1,4239, d_4^{20} 1,4604.

2-Бромпропан

Цель работы: 1. Ознакомиться с условиями реакции нуклеофильного замещения гидроксильной группы на галоген.

2. Научиться работать с низкокипящим соединением.



Реактивы: Изопропиловый спирт.....7,5 мл (0,1 моль)

Бромид калия7,5 г (0,063 моль)

Серная кислота концентрированная, вода, хлорид кальция.

Синтез проводят так же, как и синтез бромэтана.

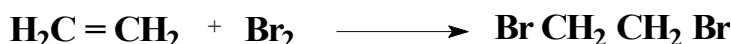
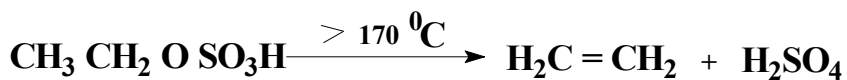
Выход 2-бромпропана 4–5 г.

Литературные данные: т. кип. 59,4°C, n_D^{20} 1,4251, d_4^{20} 1,3140.

1,2-Дибромэтан

Цель работы: 1. Ознакомиться с условиями реакции электрофильного присоединения галогена к алкену.

2. Освоить технику эксперимента по получению, очистке и введению в реакцию газообразного соединения – этилена.



Одновременно протекает побочная реакция – окисление спирта серной кислотой, в результате которой образуется ряд продуктов: оксид углерода (IV), оксид серы (IV).

Реактивы: Этиловый спирт.....11,3 мл (0,175 моль)

Бром2,5 мл (7,85 г; 0,047 моль)

Серная кислота конц.45 мл (1,7 моль)

Гидроксид натрия, хлорид кальция, сульфат алюминия.

Собирают прибор, изображенный на рис. 30. **Необходимо обратить особое внимание на тщательность сборки прибора и проверить его на герметичность.**

В круглодонную колбу емкостью 150–250 мл вливают 4 мл спирта и затем осторожно, при помешивании, прибавляют 11,3 мл серной кислоты. Для уменьшения вспенивания реакционной смеси насыпают в колбу около 5 г крупного сухого песка, отсеянного от мелких частиц. Полезно также прибавить безводного сульфата алюминия, действующего каталитически. Колбу закрывают пробкой с капельной воронкой и присоединяют к установке.

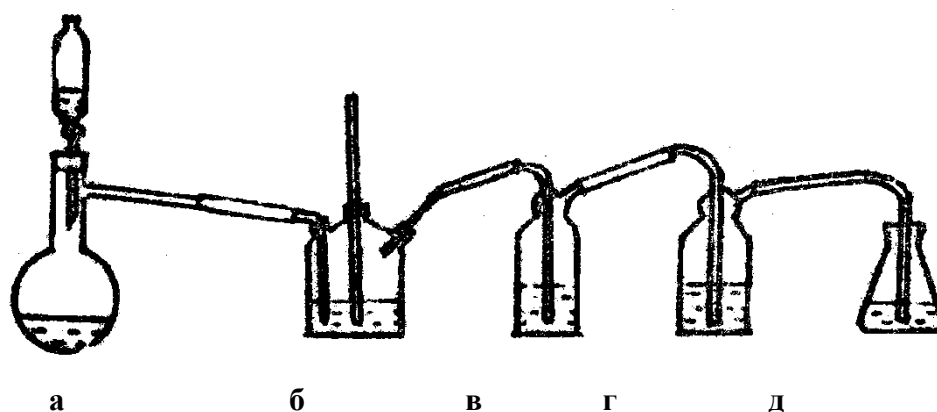


Рис. 30. Прибор для получения 1,2-дибромэтана:

а – колба со спиртом и серной кислотой, б – предохранительная трехгорлая склянка, в – промывная склянка с раствором NaOH, г – склянка Дрекслея с бромом, д – поглотительная склянка

Колбу нагревают на воздушной бане. Как только начнется выделение этилена, из капельной воронки начинают медленно прибавлять смесь из 7 мл спирта и 11,2 мл серной кислоты.

Выделяющийся этилен пропускают через предохранительную трехгорлую склянку, на дно которой налито немного воды, затем через промывную склянку с 10%-ным раствором гидроксида натрия для поглощения оксида серы (IV). Этилен, очищенный от оксида серы, пропускают через промывную склянку, содержащую бром и небольшое количество воды (вода должна образовывать над бромом слой в 1 см) для уменьшения потерь брома вследствие испарения. Отводная трубка от прибора должна быть опущена в колбу (поглотительная склянка), содержащую раствор гидроксида натрия.

Во время работы уровень воды в трубке предохранительной склянки должен быть на 15–20 см выше уровня воды в самой склянке. Если этого не наблюдается, нужно проверить герметичность всех соединений в установке.

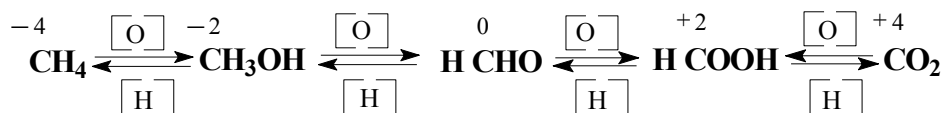
Пропускание этилена ведут до тех пор, пока бром не вступит полностью в реакцию, о чем можно судить по обесцвечиванию раствора брома. Затем промывные склянки отсоединяют от прибора и нагревание прекращают. Содержимое промывной склянки переливают в делительную воронку, отделяют дибромэтан, промывают водой, разбавленным раствором щелочи, еще раз водой. Тщательно отделив воду, сливают дибромэтан в сухую плоскодонную колбу и высушивают, добавляя хлорид кальция. Затем, отфильтровав осушитель, перегоняют продукт, собирая фракцию в интервале 129–132°C. Выход около 7,5 г.

Литературные данные: т. кип. 131,0°C, n_D^{20} 1,5379, d_4^{20} 2,1816.

V.2. Окисление

В неорганической химии известны два определения окисления: потеря электронов или увеличение степени окисления. Применение этих определений в органической химии, хотя они и сохраняют корректность, сталкивается со значительными трудностями. В отдельных органических реакциях окисления и восстановления происходит прямой перенос электронов, тогда как механизм большинства органических окислительно-восстановительных реакций не включает стадии непосредственного переноса электрона. Что касается степени окисления, то иногда это понятие легко

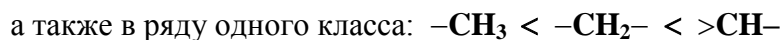
применить. Например, степень окисления атома углерода в метане -4 , в метаноле -2 , в муравьином альдегиде 0 , в углекислом газе $+4$, т.е. изменяется в пределах от -4 до $+4$.



Однако в большинстве случаев попытки применения этой концепции приводят к дробным значениям или к абсурду. Так, степень окисления углерода в пропане равна $-2,67$, а в бутане $-2,5$. Однако химики-органики не считают, что она иная, чем в метане. Поэтому в органической химии реакцией окисления принято считать введение в молекулу атома кислорода и (или) потерю атомов водорода.

Реакция окисления используется в органической химии как для получения различных кислородсодержащих соединений, так и для определения строения веществ по продуктам окисления. Направление и интенсивность действия окислителя на органические соединения зависят от характера окисляемого вещества, природы окислителя, температуры, pH среды, катализатора и др. Механизм окисления также может быть различным в зависимости от условий процесса.

Склонность к окислению органических соединений в значительной степени зависит от субстрата. Имеющиеся экспериментальные данные позволили сделать вывод об относительной легкости протекания реакции для различных классов соединений:



Существует большой выбор соединений, применяемых в качестве окислителей: перманганат калия, оксид хрома (VI), хромовая смесь, азотная кислота, оксид свинца (IV), оксид селена (IV), пероксид водорода, хлорид железа (III) и многие другие.

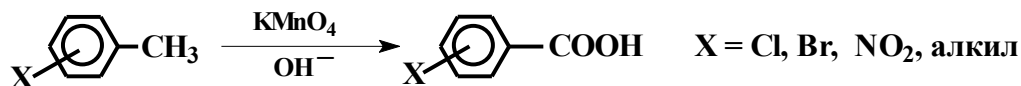
Алкильные группы предельных углеводородов нормального строения окисляются лишь в жестких условиях. Значительно легче идет окисление, если они находятся при двойной связи или у ароматического ядра. В лабораторной практике окисление алкилпроизводных ароматического ряда до кислот осуществляют хромовой кислотой (дихромат натрия или калия в серной кислоте), перманганатом калия в щелочной среде, азотной кислотой.

Для окисления спиртов применяют соединения марганца (VII) и, особенно часто, хрома (VI). Часто используют хромовую кислоту $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, оксид хрома (VI) CrO_3 в разбавленной серной кислоте (реактив Джонса) и другие окислители. Вторичные спирты окисляются легче первичных, образуя кетоны с хорошими выходами. Третичные спирты более устойчивы к окислителям. Их окисление проходит лишь в жестких условиях с разрывом углеродной цепи и образованием кислот и кетонов.

Лабораторные работы

Получение ароматических карбоновых кислот

Цель работы: 1. Ознакомиться с условиями реакции окисления алкилзамещенных ароматических углеводородов.



Общая методика.

Смесь 3 г перманганата калия, 1 г карбоната натрия, 75 мл дистиллированной воды и 1 г алкилзамещенного ароматического соединения кипятят 2 часа с обратным холодильником (в колбу следует поместить «кипелки»).

Для разрушения избытка KMnO_4 прибавляют по каплям этиловый спирт и нагревают еще некоторое время. Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр, на фильтре остается оксид марганца IV. Фильтрат подкисляют разбавленной (1:1) соляной или серной кислотой.

Выпавшую после охлаждения карбоновую кислоту отфильтровывают, промывают небольшим количеством ледяной воды и сушат на воздухе. Перекристаллизовывают кислоту из воды или спирта и определяют температуру плавления. Выход кислоты около 1 г.

По этой методике можно синтезировать многие ароматические карбоновые кислоты. Т. пл. некоторых из них приведены в табл. 12.

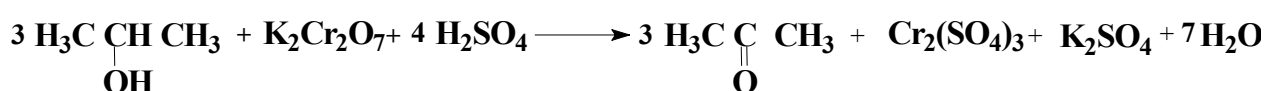
Таблица 12

Температуры плавления ароматических карбоновых кислот, °С

№	Название	t °С	№	Название	t °С
1	Бензойная кислота	122	6	о-Хлорбензойная кислота	142
2	о-Нитробензойная кислота	147	7	п-Хлорбензойная кислота	243
3	п-Нитробензойная кислота	240	8	п-Бромбензойная кислота	253
4	Фталевая кислота	191	9	α-Нафтойная кислота	161
5	Терефталевая кислота	300	10	β-Нафтойная кислота	184

Ацетон

Цель работы: 1. Ознакомиться с условиями реакции окисления вторичных спиртов.



Реактивы: Изопропиловый спирт.....10 мл (0,131 моль)

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 12,8 г. (0,044 моль)

Серная кислота конц.10 мл

В двугорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой (рис. 33, с. 109, без мешалки), наливают изопропиловый спирт. Затем в небольшом стакане растворяют бихромат калия в 30 мл дистиллированной воды и осторожно при помешивании приливают 10 мл конц. H_2SO_4 . Полученный раствор хромовой смеси не должен охлаждаться, поэтому стакан с хромовой смесью держат на теплой плитке. Через капельную воронку прибавляют к изопропиловому спирту 1–2 мл хромовой смеси. Сразу начинается реакция окисления, которая сопровождается сильным разогреванием реакционной смеси. Прибавление последующих порций окислителя ведут с такой скоростью, чтобы поддерживать постоянное равномерное кипение. После

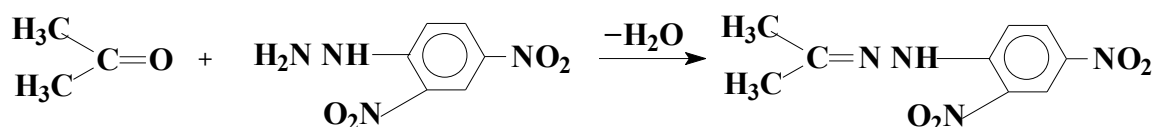
прибавления всей хромовой смеси и окончания самопроизвольного кипения реакционную смесь нагревают на горячей водяной бане в течение 10 минут.

Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры (помните, что ацетон летуч и вскрывать прибор можно только после полного охлаждения реакционной смеси), заменяют обратный холодильник на дефлегматор, соединенный с нисходящим холодильником (рис. 14, с. 42), и отгоняют полученный ацетон на водяной бане. Собирают фракцию, кипящую в пределах 55–58°C.

Выход ацетона около 5 г.

Литературные данные: т. кип. 56,2°C, n_D^{20} 1,3588, d_4^{20} 0,7899.

Идентификация 2,4-ДНФГ ацетона методом ТСХ
Получение 2,4-динитрофенилгидразона (2,4-ДНФГ) ацетона



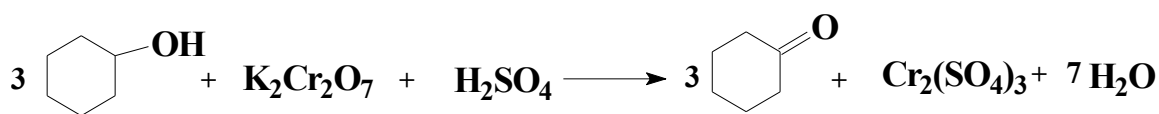
0,1–0,2 мл полученного ацетона смешивают с 1 мл 10% раствора 2,4-динитрофенилгидразина в диметилформамиде (ДМФА), подкисляют 2–3 каплями концентрированной соляной кислоты, энергично перемешивают и охлаждают. Выпавшие желтые кристаллы отфильтровывают на воронке-гвоздике (рис. 9, с. 34), промывают разбавленным ацетоном (2:1) или 50%-ным спиртом, сушат на воздухе.

Полученный 2,4-ДНФГ ацетона идентифицируют с заведомым образцом 2,4-ДНФГ ацетона методом ТСХ (как в работе «Хроматография» с. 71) или по температуре плавления смешанной пробы (с. 31)

Литературные данные: т. пл. 2,4-ДНФГ ацетона 128,0°C.

Циклогексанон

Цель работы: 1. Ознакомиться с условиями реакции окисления вторичных алициклических спиртов.



Реактивы: Циклогексанол5,3 мл (0,05 моль)
Дихромат калия4,9 г. (0,0166 моль)
Серная кислота конц., диэтиловый эфир, карбонат калия.

Готовят в стакане окислительную смесь из дихромата калия, 60 мл дистиллированной воды и 4,1 мл концентрированной серной кислоты как описано в работе «Ацетон». Затем смесь охлаждают примерно до 10°C.

В трехгорлую колбу на 250 мл, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, заливают 5,3 мл циклогексанола и 10 мл эфира. Затем из капельной воронки постепенно добавляют окислительную смесь. Периодически колбу встряхивают. Температура в колбе не должна превышать 25°C. Если эфир начинает кипеть, то реакционную смесь охлаждают, опуская колбу в баню с холодной водой.

После окончания прибавления окислительной смеси колбу встряхивают еще 20–30 минут.

По окончании реакции полученную смесь помещают в делительную воронку и отделяют эфирный слой. Водный слой экстрагируют эфиром (два раза по 8 мл). Объединенные эфирные вытяжки встряхивают с безводным карбонатом калия, отделяют от него и сушат сульфатом натрия или магния. Далее отгоняют на водяной бане эфир и перегоняют циклогексанон из колбы с небольшим дефлегматором, собирая фракцию с т. кип. 150–155°C.

Выход около 4 мл.

Литературные данные: т. 155,6°C, n_D^{20} 1,4498, d_4^{20} 0,9455.

Полученный циклогексанон идентифицируют по температуре кипения, показателю преломления и по производному – 2,4-динитрофенилгидразону циклогексанона как описано в работе «Ацетон».

Т. пл. 2,4-ДНФГ циклогексанона 162,0°C.

V. 3. Ацилирование

Ацилирование – это введение в органическое соединение остатка карбоновой кислоты $R-CO-$, называемого **ацилом**. В зависимости от R ацил имеет более конкретное название (H-CO – формил, CH_3-CO – ацетил, C_6H_5-CO – бензоил, CH_3-CH_2-CO – пропионил, и т.д.), в связи с этим и реакции ацилирования носят соответствующие названия: реакция формилирования ($R=H$), ацетилирования ($R=CH_3$), бензоилирования ($R=C_6H_5$) и т.п.

Ацилирующими агентами могут быть не только кислоты, но и их производные $R-CO-X$: галогенангидриды ($X=Cl, Br$), ангидриды ($X=OCOR'$), эфиры ($X=OR'$), амиды ($X=NH_2$).

Ацилируемые вещества могут быть:

аминами (первичными или вторичными), аммиаком, гидразинами (N-нуклеофилы);

спиртами, фенолами, водой (O-нуклеофилы);

тиолами (S-нуклеофилы);

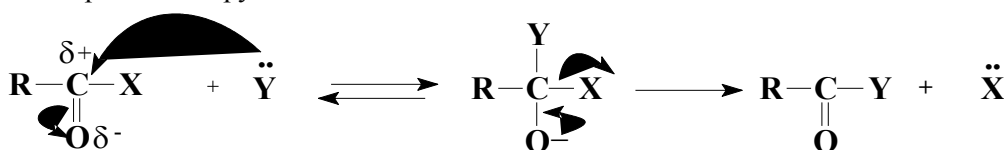
аренами, метиленактивными соединениями (C-нуклеофилы).

Почти всегда ацил замещает в ацилируемом соединении водород. Наиболее легко замещается водород, связанный с атомом азота (N-ацилирование) или кислорода (O-ацилирование), возможно также S- и C-ацилирование. Широко известная реакция этерификации (образование сложного эфира при взаимодействии спирта и кислоты) является разновидностью реакции ацилирования:



В этой реакции на ацил замещается водород, связанный в молекуле спирта с атомом кислорода, т.е. идет процесс O-ацилирования. Подобным образом ведут себя и фенолы.

Ацилирование представляет собой реакцию нуклеофильного замещения фрагмента X в кислоте и ее производных на нуклеофил (Y). Механизм реакции ацилирования включает стадию присоединения нуклеофила по связи $C=O$ с образованием тетраэдрического интермедиата с последующим элиминированием группы X:



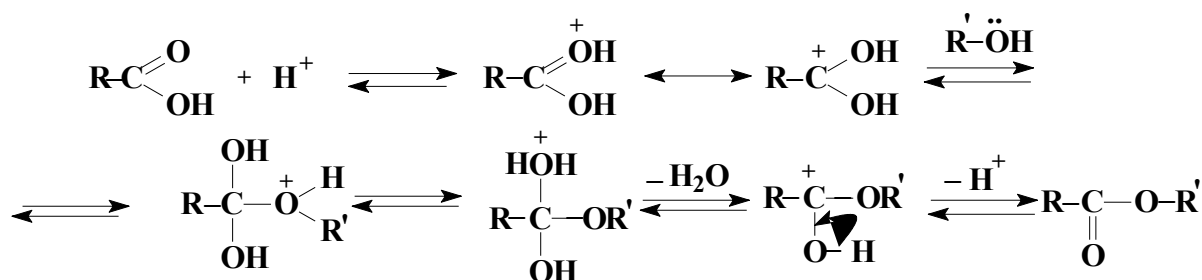
Из схемы следует: чем больше величина положительного заряда на атоме углерода карбонильной группы субстрата и чем выше нуклеофильность реагента, тем выше скорость реакции. По ацилирующей способности производные карбоновых кислот располагаются в следующий ряд:

галогенангидрид > ангидрид > кислота > сложный эфир > амид.

Реакция между соединениями, обладающими высокой ацилирующей способностью (например, галогенангидридом кислоты), и соединениями, являющимися хорошими нуклеофилами (например, аминами), может проходить без катализатора очень активно и даже требовать охлаждения. Так получают амиды и алкиламиды карбоновых кислот.

В других же случаях ацилирование проходит только в присутствии катализатора при повышенной температуре. Например, кетоны из аренов по реакции Фриделя-Крафтса получают в присутствии кислот Льюиса. Реакция этерификации в большинстве случаев требует добавки сильной кислоты (серной, фосфорной, сульфокислоты, пропускания хлороводорода и т.п.). Почти всегда роль катализатора заключается в увеличении положительного заряда на атоме углерода карбонильной группы ацилирующего агента, что способствует более быстрому присоединению молекулы нуклеофила.

В случае реакции этерификации механизм реакции при кислотном катализе может быть представлен следующей схемой:



Реакция этерификации обратима. Чтобы сдвинуть равновесие в сторону образования сложного эфира, используют либо избыток одного из реагентов (обычно спирта), либо удаляют воду путем азеотропной отгонки с ловушкой Дина-Старка, либо отгоняют эфир, если он имеет более низкую температуру кипения, чем исходные вещества (например, при получении этилформиата).

Сильное влияние на процесс этерификации оказывают пространственные факторы. С увеличением объема радикала в спирте скорость этерификации понижается. При переходе от первичных спиртов к третичным резко падает выход эфиров.

Реакцию ацилирования можно вести и при основном катализе. Увеличение электронной плотности на атоме-нуклеофиле также облегчает образование промежуточного комплекса. Например, ацилирование фенолов галогенангидридами кислот ведут в присутствии раствора щелочи (реакция Шоттена-Баумана).

Лабораторные работы

Диизобутиловый эфир винной кислоты (Диизобутилтарtrat)

Цель работы: 1. Ознакомиться с условиями реакции этерификации.

2. Освоить работу с газообразным катализатором (способ А).

3. Ознакомиться с азеотропной отгонкой.



Реактивы: Винная кислота.....3,1 г (0,0165 моль)

Изобутиловый спирт.....7,5 мл (0,1 моль)*
 Бензол 30 мл**
 Хлорид аммония..... 30 г
 Конц. серная кислота, лед, сода.

* При использовании ловушки Дина-Старка объемом меньше 7 мл количество спирта может быть уменьшено в 2 раза, бензола – в 1,5–2 раза; при объеме ловушки 12–15 мл количество спирта лучше увеличить до 10 мл (часть спирта в виде азеотропа уносится в ловушку, время реакции возрастает).

Бензол является **канцерогеном, работайте аккуратно!

Способ А.

Собирают прибор, изображенный на рис. 31. Работа проводится в вытяжном шкафу.

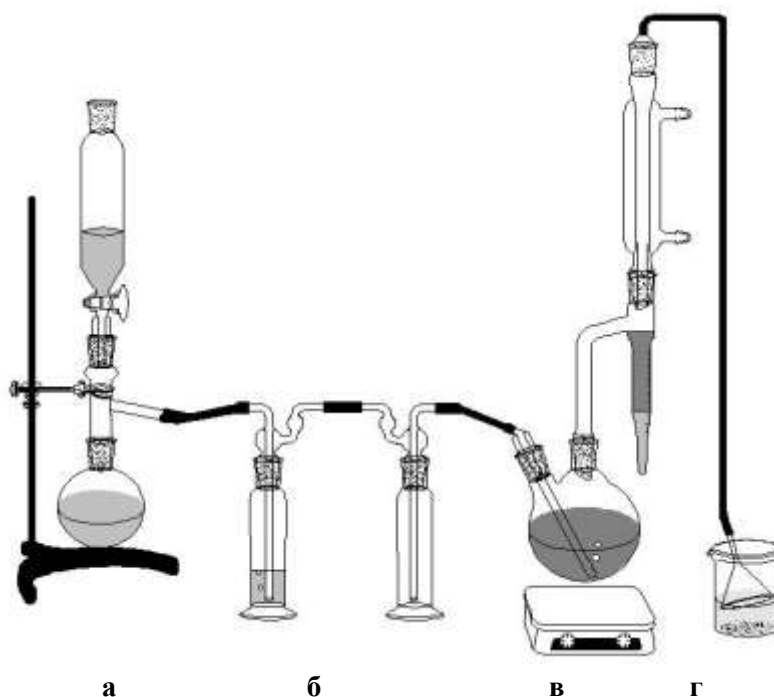


Рис. 31. Прибор для синтеза диизобутилтартрата по способу А:

а – колба Вюрца (с NH_4Cl) с капельной воронкой (H_2SO_4), б – склянки Дрекслея (первая с H_2SO_4 для сушки HCl , вторая пустая предохранительная), в – реакционная колба с ловушкой Дина - Старка, г – поглотитель HCl

В круглодонную колбу емкостью 100 мл помещают указанное количество винной кислоты, изобутилового спирта и бензола. Затем начинают насыщать

реакционную смесь хлороводородом, получаемым в колбе Вюрца действием концентрированной серной кислоты на сухой хлористый аммоний. Серную

кислоту прибавляют по каплям таким образом, чтобы через склянку Дрекслея с конц. H_2SO_4 проскакивало 1–2 пузырька HCl в секунду. Проверяют герметичность установки с помощью влажной индикаторной бумажки или палочки, смоченной концентрированным раствором аммиака. Конец насыщения определяют по выходу хлористого водорода из холодильника (30–50 мин).

После этого реакционную смесь нагревают на плитке, не прекращая пропускания хлористого водорода, до тех пор пока не прореагирует винная кислота (исчезнет осадок в реакционной колбе) и уровень воды в ловушке Дина - Старка не перестанет увеличиваться.

Реакционную смесь охлаждают, не прекращая тока HCl (иначе реакционную смесь может засосать в пустую склянку Дрекселя, выполняющую роль предохранительной склянки), убирают трубку, по которой поступал HCl, а отверстие зарывают пробкой. Содержимое ловушки сливают в мерный цилиндр и возобновляют нагревание и отгоняют оставшийся в реакционной колбе бензол в освобожденную ловушку Дина - Старка. К концу отгонки следует внимательно следить за тем, чтобы, полностью отогнав растворитель, не осолить продукт реакции. После этого, не давая колбе остыть, выливают содержимое в стакан с насыщенным раствором соды (30–40 мл) и льдом, следя за тем, чтобы среда была щелочной. Если растворитель удален не полностью, продукт реакции останется в виде масла на поверхности водного раствора и его придется оставить до следующего занятия.

Выпавшие кристаллы разминают, отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод и сушат. Выход около 3 г.

0,5 г продукта перекристаллизовывают из гексана или смеси бензол – гексан и определяют температуру плавления грязного и очищенного продукта. Т.пл. диизобутилтартрата 73–74°C.

Способ Б.

Установка для синтеза представляет собой круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную ловушкой Дина - Старка, которая соединена с обратным холодильником (рис. 32). К верхнему концу холодильника присоединяют хлоркальциевую трубку, заполненную безводным хлоридом кальция. Установка помещается на электроплитку с регулируемым подогревом.

В колбу помещают винную кислоту, изобутиловый спирт, бензол, 0,5 г п-толуолсульфокислоты и начинают нагревание. Конец реакции определяют по тем же признакам, что и в способе А: растворение осадка винной кислоты и постоянство уровня воды в ловушке Дина-Старка (2–3 часа). После этого прекращают нагревание, дают смеси остыть, содержимое ловушки переливают в мерный цилиндр. Возобновляют нагревание и оставшийся в реакционной колбе бензол отгоняют в освобожденную ловушку Дина - Старка, соблюдая те же предосторожности, что и в способе А.

Содержимое колбы выливают в стакан со смесью толченого льда (30–40 г) и соды (5 г). Полученную смесь перемешивают, следя за тем, чтобы реакция смеси была щелочной.

Кристаллический продукт разминают, отфильтровывают, промывают на фильтре до нейтральной реакции промывных вод и сушат. Если продукт имеет вид вязкой жидкости (когда бензол отогнан не полностью), поступают так же, как в способе А. Если же остаток представляет собой смолообразную массу, то к нему прибавляют равный объем гексана и растирают смесь палочкой. Выход около 3 г.

Очистку проводят как в способе А.

Т. пл. диизобутилтартрата 73–74°C.

Пропилацетат (пропилэтанонат)

Цель работы: 1. Ознакомиться с условиями реакции этерификации с

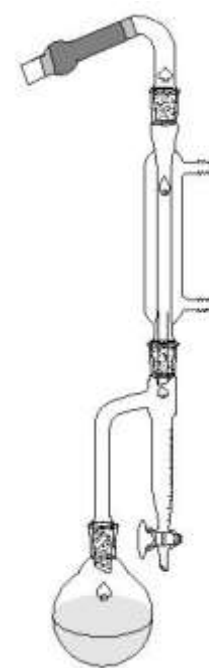
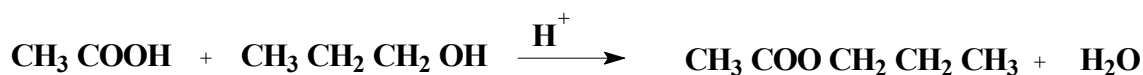


Рис. 32. Прибор для синтеза диизобутилтартрата по способу Б

использованием азеотропной отгонки.



Реактивы: Уксусная кислота ледяная.....5 мл (0,0875 моль)
 Пропиловый спирт11 мл (0,15 моль)
 Бензол30 мл*

Конц. серная кислота (0,5 мл) или п-толуолсульфокислота (0,1 г).

*Количество бензола указано на ловушку объемом 12–13 мл.

В круглодонной колбе емкостью 100–150 мл, снабженной ловушкой Дина-Старка для воды и обратным холодильником (рис. 31), смешивают указанные количества уксусной кислоты, пропилового спирта, бензола и серной кислоты или п-толуолсульфокислоты.

Смесь кипятят на водяной бане или на плитке до прекращения выделения воды, охлаждают, переносят в делительную воронку и промывают водой, затем раствором соды до нейтральной реакции промывных вод и еще раз водой.

После этого отгоняют растворитель, который захватывает с собой и следы воды.

Остаток перегоняют из колбы с дефлегматором.

Выход пропилацетата 5,5 г, т. кип. 101,0°C, n_D^{20} 1,3843.

По методике получения пропилацетата можно получить этиловые эфиры ряда других кислот (таблица 13).

Таблица 13

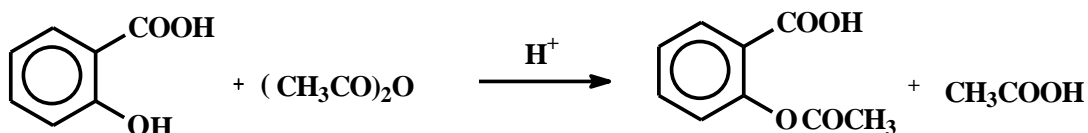
Получение этиловых эфиров некоторых кислот

Исходные кислоты	Соотношение кислота: спирт, моль	Т. кип. эфира, °С/мм. рт. ст.	Показатель преломления (n_D^{20}) эфира	Выход эфира, %
1. Бензойная	1 : 1,75	95/17	1,5058	90
2. Щавелевая	1 : 4	107/25	1,4137	70
3. Адипиновая	1 : 5	138/22	1,4275	85
4. Малеиновая	1 : 3,5	123/12	1,4413	79
5. Фумаровая	1 : 3,5	95/10	1,4408	79

Ацетилсалициловая кислота (аспирин)

Цель работы: 1. Ознакомиться с условиями реакции ацилирования фенолов.

2. Освоить технику полумикроперекристаллизации.



Способ А.

Реактивы: Салициловая кислота 0,65 г (0,0047 моль)
 Уксусный ангидрид 0,9 мл (0,0095 моль)
 Серная кислота конц., хлороформ или бензол.

В реакционной пробирке (или колбочке) на 5–10 мл, снабженной обратным холодильником, растворяют при слабом нагревании 0,65 г салициловой кислоты в 0,9 мл уксусного ангидрида и добавляют 1 каплю конц. серной кислоты. Нагревают реакцию смесь 1 час на водяной бане при

60°C. Затем смесь охлаждают при помешивании в холодной бане и добавляют 5–10 мл ледяной воды.

Осадок отсасывают на фильтре Шотта, промывают ледяной водой (3 раза по 2 мл), высушивают. Выход около 0,8 г, т.пл. 135°C.

100–150 мг полученного препарата перекристаллизовывают из 0,5–1 мл хлороформа или бензола (см. описание полумикроперекристаллизации с. 34, рис. 9), сушат, взвешивают и определяют температуру плавления.

Способ Б.

Реактивы: Салициловая кислота0,14 г (0,001 моль)

Уксусный ангидрид 0,4 мл (0,0042 моль)

85% фосфорная кислота, хлороформ или бензол.

В пробирку помещают 140 мг салициловой кислоты, кипяточный камешек и одну каплю 85% фосфорной кислоты, а затем добавляют 0,4 мл уксусного ангидрида. Поворачивая пробирку, перемешивают компоненты, после чего помещают пробирку на 5 минут в стакан с водой, нагретой до 90°C. Затем осторожно добавляют 0,3 мл воды для разрушения избытка уксусного ангидрида. По окончании экзотермической реакции добавляют еще 0,5 мл воды и оставляют смесь медленно охлаждаться до комнатной температуры. Если при охлаждении кристаллизация не происходит, протирают стенки пробирки стеклянной палочкой или добавляют в качестве затравки кристаллик аспирина. Помещают пробирку в лед для завершения кристаллизации не менее чем на 10 мин.

Выпавший осадок отделяют на воронке с гвоздиком, промывают минимальным количеством ледяной воды, тщательно отсасывают воду и отжимают между листами фильтровальной бумаги. Оставляют кристаллы сушиться на воздухе.

100 мг полученного препарата перекристаллизовывают из 0,5–1 мл хлороформа или бензола (см. описание полумикроперекристаллизации с. 34, рис. 9), сушат, взвешивают и определяют температуру плавления.

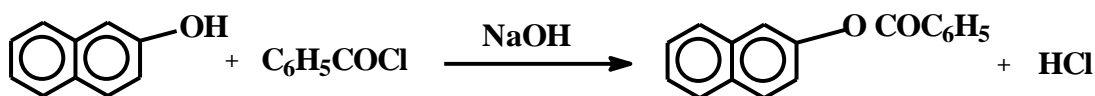
Лит. данные: т.пл. чистого аспирина 135°C.

Применение аспирина: противоревматическое, противовоспалительное и болеутоляющее средство. Аспирин в желудке не изменяется, в кишечнике же частично распадается на салициловую и уксусную кислоты, а частично всасывается неизменным.

2- Бензонафтол

Цель работы: 1. Ознакомиться с условиями ацилирования фенолов.

2. Освоить технику полумикроперекристаллизации.



Реактивы: β-Нафтол 0,36 г (0,0025 моль)

Бензоил хлорид 0,45 г (0,4 мл, 0,003 моль)

Едкий натр, 10%-ный раствор 5 мл

Этиловый спирт.

Осторожно! Бензоил хлорид – лакриматор, работать в вытяжном шкафу!

В пробирку объемом 15–20 мл помещают 0,36 г 2-нафтола, добавляют 5 мл 10%-ного раствора едкого натра и встряхивают до растворения нафтола. Затем постепенно, при энергичном встряхивании добавляют по каплям 0,4 мл бензоилхлорида. Каждую последующую каплю бензоилхлорида добавляют после того, как прореагировала предыдущая порция (определяют по запаху). Затем реакционную смесь осторожно нагревают (избегать закипания!) над электроплиткой 5–10 минут.

По охлаждению водой бензоафтол выпадает в осадок. Его отфильтровывают на фильтре Шотта, промывают сначала 5%-ным раствором едкого натра, а затем водой до нейтральных промывных вод и сушат на воздухе.

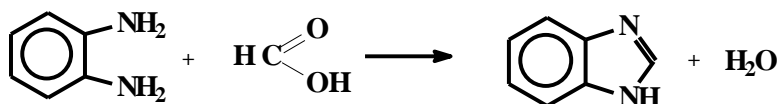
Выход около 0,6 г.

100–150 мг полученного препарата перекристаллизовывают из этанола (см. описание полумикроперекристаллизации с. 34, рис. 9), сушат, взвешивают и определяют температуру плавления.

Лит. данные: т.пл. бензоафтола 107°C.

Бензимидазол

- Цель работы:** 1. Ознакомиться с условиями реакции ацилирования.
2. Освоить технику полумикроперекристаллизации.



Реактивы: о-Фенилендиамин 1,08 г (0,01 моль)
Муравьиная кислота, 40%-ный раствор .. 2 мл (0,017 моль)
Едкий натр, 10%-ный раствор

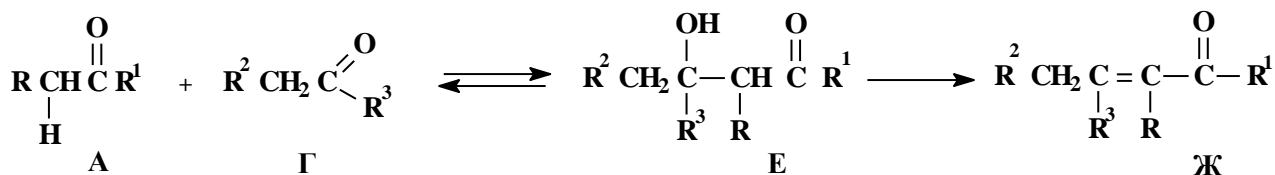
В круглодонной колбе или пробирке смешивают 1,08 г о-фенилендиамина и 2 мл 40 %-ного раствора муравьиной кислоты. Смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 30 минут, при этом образуется однородный раствор. После охлаждения к реакционной массе медленно добавляют при перемешивании 10% раствор едкого натра до слабощелочной реакции. Выпавший бензимидазол отфильтровывают и сушат. Выход неочищенного продукта около 1 г.

100–150 мг полученного препарата перекристаллизовывают из воды (2–4 мл) с добавлением в раствор небольшого количества (на кончике скальпеля) активированного угля (см. описание полумикроперекристаллизации с. 34, рис. 9), сушат, взвешивают и определяют температуру плавления.

Лит. данные: т.пл. бензимидазола 170°C.

V. 4. Альдольно-кетоновая конденсация

Карбонильная группа, как известно, оказывает сильное электроноакцепторное влияние на соседнюю метиленовую группу, придавая ей повышенную реакционную способность и определяя ее нуклеофильные свойства. Одной из основных реакций карбонильных соединений с участием α -CH₂-группы является альдольно-кетоновая конденсация, протекающая по схеме:



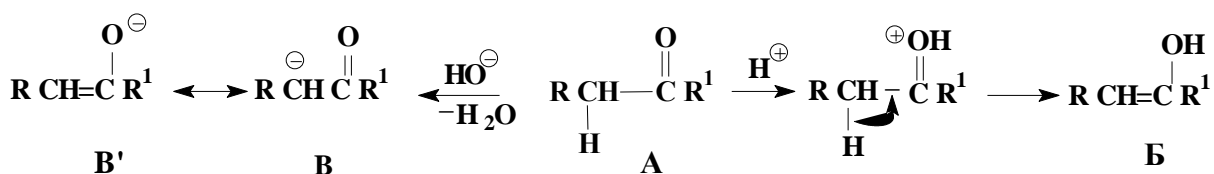
**Метиленовая
компонента**

**Карбонильная
компонента**

**Альдольная
форма**

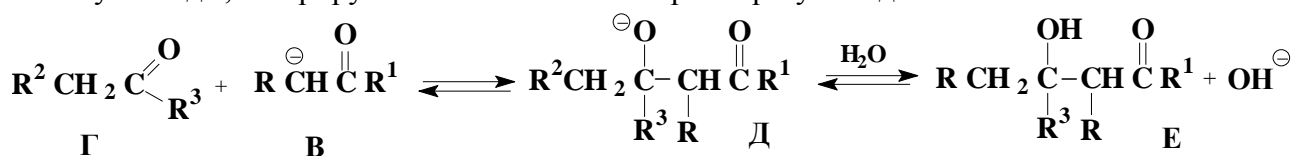
**Кетоновая
форма**

Механизм реакции. В присутствии катализаторов (оснований или кислот) карбонильные соединения, имеющие частично протонированные α -водородные атомы (**метиленовая компонента А**), образуют енольные формы (**Б, В'**), которые вступают в реакцию **альдольной** конденсации в качестве углеродных нуклеофилов:

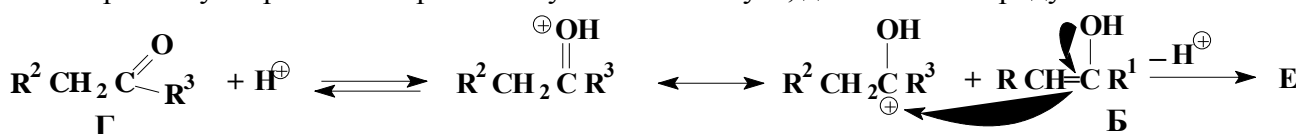


В щелочной среде образуется амбидентный нуклеофил – енолят-ион В'.

Получившиеся нуклеофилы присоединяются по связи С=О другой молекулы карбонильного соединения – **карбонильной компоненты Г**. В щелочной среде амбидентный нуклеофил В' присоединяется в соответствии с принципом ЖМКО: относительно мягкий электрофильный центр (атом углерода карбонильной компоненты) связывается с мягким нуклеофильным центром – атомом углерода мезомерного иона В, а не с более жестким атомом кислорода. Получившийся после присоединения алкоксид-ион Д, являясь более сильным основанием, чем гидроксид-ион, отрывает протон от молекулы воды, генерируя основной катализатор и образуя альдоль Е:

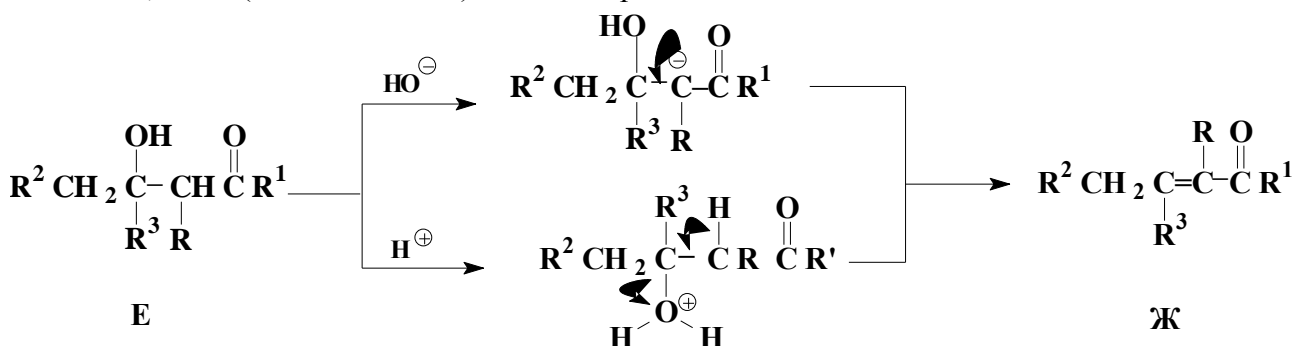


В кислой среде более слабый нейтральный нуклеофил – енол Б может атаковать только активированную протоном карбонильную компоненту Г, давая тот же продукт Е:



Продуктом реакции альдольной конденсации является β-окси-карбонильное соединение Е (альдегидаалкоголь – альдоль), способное в более жестких условиях подвергаться дальнейшим превращениям, особенно дегидратации. Реакция альдольной конденсации на стадии присоединения легко обратима, тогда как стадия дегидратации обычно оказывается необратимой, так как в результате образуется сопряженная карбонильная система.

Стадия дегидратации альдоля, приводящая к образованию α,β-нена-сыщенных карбонильных соединений Ж, называется **кетоновой** и может протекать как в щелочной, так и (особенно легко) в кислой среде по схеме:



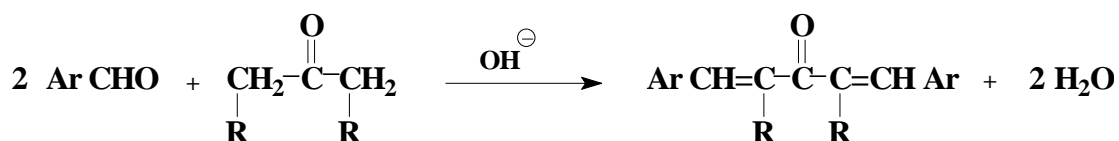
Реакция альдольно-кетоновой конденсации может происходить между двумя разными карбонильными соединениями. При конденсации двух кетонов, имеющих α-СН₂-группы, происходит смешанная (перекрестная) конденсация, приводящая в общем

случае к смеси четырех различных продуктов. При взаимодействии кетона и альдегида в присутствии щелочи карбонильной компонентой выступает как правило альдегид (более сильный электрофил). Если использовать смесь альдегида, не имеющего в α -положении водородных атомов (CH_2O , ArCHO) и симметричного кетона, то результат будет однозначен, так как альдегид в этом случае может быть только карбонильной компонентой, а кетон в качестве метиленовой компоненты может образовать только один енол.

Лабораторная работа

Альдольно-кетоновая конденсация

Цель работы: Ознакомиться с условиями альдольно-кетоновой конденсации.



Общая методика.

Реактивы: Кетон 0,25 мл
Альдегид 1 мл
Этиловый спирт, уксусная кислота.

Кетоны и альдегиды указаны в таблице 14.

В колбу Эрленмейера на 50 мл вносят 0,25 мл кетона, 1 мл альдегида, 10 мл 95% этанола и 7 мл 2 н. водного раствора гидроксида натрия. Смесь перемешивают или встряхивают при комнатной температуре 15 минут или до окончания образования осадка. Если осадок не выпадает, то оставляют реакционную смесь на 2–3 часа (периодически встряхивая) или нагревают на водяной бане 15 минут, затем охлаждают ледяной водой. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают последовательно порциями по 2–3 мл

- 1) 95%-ного этанола,
- 2) 4%-ной уксусной кислоты в этаноле,
- 3) 95%-ного этанола.

При необходимости 0,3–0,5 г перекристаллизовывают из спирта, толуола или другого подходящего растворителя. Выход и температура плавления продуктов конденсации указаны в таблице 14.

Таблица 14

Температуры плавления продуктов конденсации, °С

Альдегиды	Кетоны		
	Ацетон	Циклогексанон	Циклопентанон
Бензальдегид	113	118	189
п-Метоксибензальдегид	129– 130	159	212
Фурфурол	52	145	163

V. 5. Синтезы с помощью металлоорганических соединений

Абсолютный диэтиловый эфир

Диэтиловый (серный) эфир – один из наиболее употребительных растворителей в лабораториях органической химии. Он применяется столь часто и в столь разнообразных случаях, что работа с ним кажется привычной и обыденной, а меры предосторожности, которые всегда надо принимать при обращении с эфиром, не столь необходимыми. Между тем эфир является причиной многочисленных несчастных случаев с тяжелыми последствиями, которые происходят только потому, что забывают об элементарных правилах работы с эфиром или пренебрегают ими.

Диэтиловый эфир чрезвычайно легко воспламеняется даже при сильно пониженной температуре – температура вспышки -41°C . Пары эфира образуют с воздухом взрывоопасные смеси: нижний предел взрывоопасности 2,3% по объему, верхний – 7,7%. Особая огнеопасность диэтилового эфира заключается в способности его паров, которые в два с половиной раза тяжелее воздуха, распространяться, «ползти» по горизонтальной поверхности рабочего стола, что приводит к воспламенению эфира от пламени горелки, находящейся на расстоянии 1,5–3 м от места работы с эфиром.

Диэтиловый эфир, применяемый для синтеза металлоорганических соединений, предварительно абсолютируют, т. е. освобождают от примесей. Продажный технический эфир ($d\ 0,72$) содержит обычно примесь воды и этилового спирта, но может содержать также различные нестойкие и взрывоопасные перекиси, которые образуются в результате самопроизвольного окисления эфира кислородом, если эфир хранился некоторое время в соприкосновении с воздухом и на свету. Присутствующие в эфире перекиси являются причиной чрезвычайно сильных взрывов, которые происходят в конце перегонки неочищенного эфира, особенно при попытке отогнать эфир досуха.

Присутствие перекисей можно обнаружить по выделению йода из подкисленного раствора иодида калия. Для этого пробу эфира (2–3 мл) встряхивают в пробирке с равным объемом 2%-ного раствора иодида калия, подкисленного несколькими каплями разбавленной соляной кислоты. Появление бурого окрашивания эфирного слоя или синего окрашивания добавленного раствора крахмала указывает на присутствие перекиси.

Абсолютирование эфира. Прежде всего для удаления пероксидов встряхивают эфир со свежеприготовленным 5%-ным раствором железного купороса (FeSO_4), содержащего небольшое количество серной кислоты (на 1 л эфира требуется примерно 100 мл раствора). Затем для окисления присутствующего ацетальдегида в уксусную кислоту, эфир встряхивают с 0,5%-ным раствором перманганата калия, промывают 5%-ным раствором NaOH , водой. Высушивают эфир при многодневном стоянии над прокаленным хлоридом кальция, взятым в количестве 10% от массы эфира, фильтруют через складчатый фильтр в темную сухую склянку, куда помещают также тонко нарезанный металлический натрий (0,5–1% от массы эфира). Склянку закрывают корковой пробкой, снабженной хлоркальциевой трубкой, и оставляют стоять несколько дней в темном и холодном месте.

Если поверхность натрия сильно изменилась и при добавлении чистых сухих кусочков натрия снова наблюдается выделение пузырьков водорода, то следует профильтровать или декантировать эфир в другую склянку и повторить обработку натрием.

Можно дополнительно перегнать эфир над натрием, собирая дистиллят в склянку, присоединенную к холодильнику с помощью алонжа с отводом, снабженным хлоркальциевой трубкой для предохранения от влаги воздуха.

Нельзя перегонять эфир на открытом пламени! Перегоняют эфир на водяной бане.

Хранят абсолютный эфир в темной склянке, плотно закрытой корковой пробкой со вставленной в нее изогнутой под острым углом стеклянной трубкой, к которой на каучуке присоединяют трубку с хлористым кальцием.

Общий ход работы при синтезе реактива Гриньяра

Синтез с помощью магнийорганического соединения состоит из трех стадий, которые проводятся последовательно и, по возможности, непрерывно в одном и том же приборе:

- 1) приготовление реактива Гриньяра;
- 2) реакция между реактивом Гриньяра и так называемым «вторым компонентом» (например, карбонилсодержащим соединением);
- 3) разложение полученного соединения (например, алкоголята) водой или разбавленной кислотой.

Приготовление реактива Гриньяра производится в приборе, изображенном на рис. 33. Трехгорлая колба соединяется с хорошо действующим обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой, а также снабжается капельной воронкой и механической мешалкой через резиновый уплотнитель или затвор.

Все части прибора должны быть совершенно сухими. Все реактивы (магний, алкилгалогенид) должны быть также предварительно высушены. На рабочем столе не должно быть открытого пламени. Работу мешалки проверить до внесения реактивов.

В колбу помещают магний и приливают небольшую часть раствора алкилгалогенида в абсолютном эфире. Пускают мешалку. В случае начавшейся реакции, колба становится теплой, эфир мутнеет и начинает самопроизвольно кипеть. Если реакция не начинается, то для инициирования колбу осторожно подогревают до кипения на теплой водяной бане (нагретой в стороне от прибора). Если же реакция не начнется в течение 15–20 минут, несмотря на нагревание и перемешивание смеси, следует добавить несколько кристалликов йода.

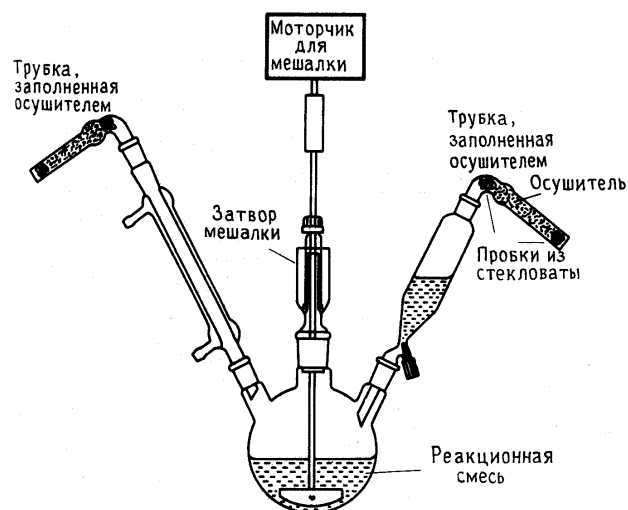
При нормальном протекании реакции эфир стекает с нижнего конца холодильника отдельными каплями, а не струей. В этот момент начинают вводить по каплям оставшуюся часть алкилгалогенида с такой скоростью, чтобы эфир равномерно кипел. Если реакция принимает бурный характер, скорость прибавления алкилгалогенида уменьшают и колбу охлаждают холодной водой. Однако нельзя допускать прекращения реакции путем излишнего охлаждения смеси.

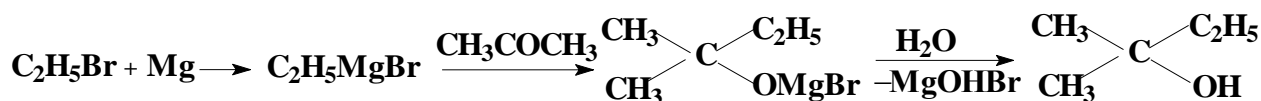
После прибавления всего количества галогенпроизводного и прекращения самопроизвольного кипения смеси в случае необходимости нагревают колбу при постоянном перемешивании на водяной бане для завершения реакции. Признаком окончания реакции является почти полное исчезновение магния (обычно остается небольшой темный остаток).

2-Метилбутанол-2 (диметилэтилкарбинол)

- Цель работы: 1. Ознакомиться с условиями синтеза магнийорганического соединения и освоить технику работы с абсолютными растворителями при перемешивании.
2. Синтезировать 2-метилбутанол-2.

Рис. 33. Прибор для синтеза реактива Гриньяра





Реактивы: Этилбромид 10 г (6,85 мл, 0,09 моль)
 Ацетон..... 4,7 г (5,9 мл, 0,08 моль)
 Магний (стружки)..... 2 г (0,083 моль)
 Абсолютный эфир..... 27–30 мл
 Хлорид аммония..... 9 г

Синтез проводится в приборе, изображенном на рис. 32. Соблюдают все условия приготовления реактива Гриньяра, описанные на стр. 108–109.

В колбу помещают 2 г магниевых стружек, наливают 6 мл абсолютного эфира. Затем через капельную воронку прибавляют 2–3 мл раствора 10 г этилбромид в 16 мл абсолютного эфира. Ждут начала реакции, что видно по помутнению раствора и по кипению эфира. Когда реакция начнется, пускают в ход мешалку и постепенно по каплям добавляют раствор этилбромид из капельной воронки, регулируя прикапывание так, чтобы эфир слегка кипел. После прибавления всего этилбромид колбу нагревают в течение 15–30 минут на теплой водяной бане при постоянной работе мешалки. О конце реакции образования магнийорганического соединения можно судить по почти полному исчезновению металлического магния.

Колбу помещают в баню с ледяной водой, реакционную смесь охлаждают и приливают по каплям из капельной воронки при перемешивании раствор 5,9 мл ацетона в 5 мл абсолютного эфира. Сначала при добавлении ацетона образуется белый осадок, который далее растворяется в эфире, а к концу реакции осаждается в виде довольно густой массы серого цвета. Чтобы довести реакцию до конца, реакционную колбу 20–30 мин. нагревают на водяной бане (40°C).

Колбу вновь помещают в ледяную баню и после охлаждения разлагают образовавшийся алкоголь, осторожно приливая через капельную воронку при перемешивании раствор 9 г хлорида аммония в 33 мл воды.

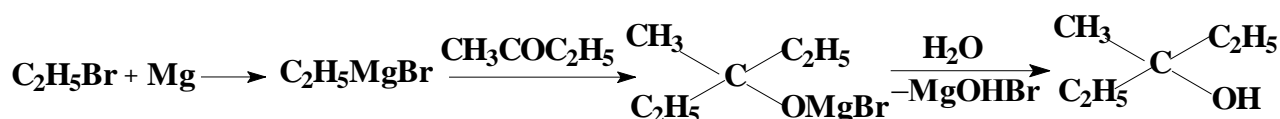
После разложения реакционной смеси и растворения соли магния отделяют эфирный слой от водного, а последний экстрагируют эфиром 2–3 раза по 7–10 мл. Основной эфирный раствор и эфирные экстракты объединяют и сушат безводным карбонатом калия (поташом) или сульфатом магния.

После сушки эфирный раствор профильтровывают через складчатый фильтр, собирая фильтрат в небольшую колбу с дефлегматором, отгоняют эфир на водяной бане и далее перегоняют спирт, собирая фракцию, кипящую выше 95°C. В случае необходимости продукт перегоняют повторно. Чистый 2-метилбутанол-2 кипит при 102°C, n_D^{20} 1,4052, d_4^{20} 0,8337.

Выход продукта 3,3–4 г.

3-Метилпентанол-3 (метилдиэтилкарбинол)

- Цель работы: 1. Ознакомиться с условиями синтеза магнийорганического соединения и освоить технику работы с абсолютными растворителями при перемешивании.
 2. Синтезировать 3-метил-3-пентанол.



Реактивы: Этилбромид..... 10 г (6,85 мл, 0,09

моль)

Метилэтилкетон.....	5,8 г (7,13 мл, 0,08 моль)
Магний (стружки).....	2 г (0,083 моль)
Абсолютный эфир.....	27–30 мл
<i>Хлорид аммония</i>	9 г

Синтез проводится аналогично предыдущей работе.

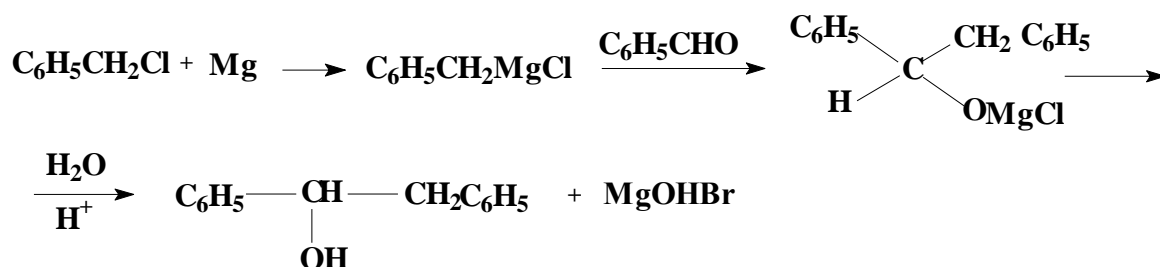
Температура кипения 3-метил-3-пентанола 122–123°C, n_D^{20} 1,4180, d_4^{20} 0,8237.

Выход 3,3–4 г.

1,2-Дифенилэтанол (фенилбензилкарбинол)

Цель работы: 1. Ознакомиться с условиями синтеза магнийорганического соединения и освоить технику работы с абсолютными растворителями при перемешивании.

2. Синтезировать 1,2-дифенилэтанол.



Реактивы: Бензилхлорид.....6,3 г (5,8 мл, 0,05 моль)
Бензальдегид..... 4,24 г (4 мл, 0,04 моль)
Магний (стружки)..... 1,2 г (0,05 моль)

Абсолютный эфир..... 23–25 мл

ОСТОРОЖНО! Бензилхлорид – лакриматор!

Синтез проводится в приборе, изображенном на рис. 33, с. 109. Соблюдают все условия приготовления реактива Гриньяра, описанные на стр. 108–109.

В колбу помещают магний и через капельную воронку приливают около 2–3 мл смеси, полученной растворением бензилхлорида в 18 мл абсолютного эфира. Для инициирования реакции колбу осторожно нагревают на теплой водяной бане (нагретой в стороне от прибора) до кипения. Эту операцию иногда приходится повторять несколько раз. Если реакция не начинается, инициирование проводят добавлением кристаллика иода. Если же реакция пойдет слишком бурно, колбу помещают в баню с холодной водой для ее замедления. При нормальном протекании реакции из капельной воронки начинают при перемешивании добавлять оставшуюся часть бензилхлорида с такой скоростью, чтобы эфир равномерно кипел и скапывал из холодильника отдельными каплями, а не струей. После добавления всего количества галогенпроизводного для завершения реакции нагревают колбу на водяной бане. Признаком конца реакции служит почти полное исчезновение магния.

Колбу помещают в баню с ледяной водой, полученный реактив Гриньяра охлаждают, и по каплям при непрерывном перемешивании приливают из капельной воронки раствор свежеперегнанного бензальдегида в 5 мл абсолютного эфира. Чтобы реакцию довести до конца, нагревают реакционную смесь 15 минут на водяной бане.

Колбу вновь помещают в ледяную баню и после охлаждения разлагают реакционную смесь, добавляя при перемешивании по каплям (вначале очень осторожно) раствор 2

мл уксусной кислоты в 14 мл воды, следя за тем, чтобы не было бурного скапывания эфира из холодильника.

Эфирный слой отделяют от водного в делительной воронке. Экстрагируют водный слой 5–8 мл эфира (не абсолютного!), экстракт объединяют с ранее отделенным эфирным слоем, промывают 10%-ным раствором NaCl, затем 10%-ным раствором соды, насыщенным раствором NaCl и сушат прокаленным карбонатом калия (поташом) или MgSO₄.

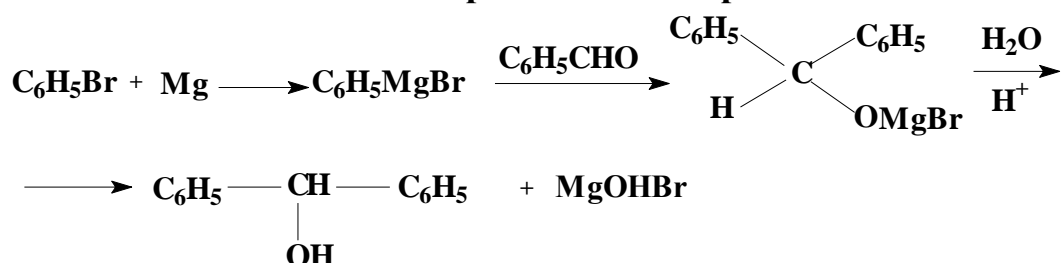
Эфир отгоняют на водяной бане, остатки его удаляют в вакууме водоструйного насоса при нагревании на водяной бане. Маслянистый остаток быстро сливают во взвешенный стакан и охлаждают. Остаток закристаллизовывается. Выход около 5–6 г.

Для идентификации 0,5 г полученного продукта перекристаллизовывают из петroleйного эфира или смеси гексана и бензола. Т. пл. 66–67°C.

Бензгидрол (дифенилметанол)

Цель работы: 1. Ознакомиться с условиями синтеза магнийорганического соединения и освоить технику работы с абсолютными растворителями при перемешивании.

2. Синтезировать бензгидрол.



Реактивы: Бромбензол8 г (5,35 мл, 0,052 моль)
 Бензальдегид.....4,24 г (4 мл, 0,04 моль)
 Магний (стружки)..... 1,2 г (0,05 моль)
 Абсолютный эфир..... 25 мл

Синтез проводится в приборе, изображенном на рис. 33, с. 109. Соблюдают все условия приготовления реактива Гриньяра, описанные на стр. 108–109.

В круглодонную колбу емкостью 250 мл помещают 1,2 г стружек магния. Магний активируют йодом: в колбу со стружками магния добавляют несколько кристаллов йода и нагревают колбу до появления фиолетовых паров. После этого нагревание прекращают, дают колбе остыть до комнатной температуры и приливают 10 мл абсолютного эфира и 1–1,5 мл бромбензола (из 8 г, взятых для синтеза). Когда реакция начнется, из капельной воронки при перемешивании постепенно приливают раствор оставшегося бромбензола в 8 мл абсолютного эфира, регулируя скорость прибавления так, чтобы эфир постоянно кипел и скапывал из холодильника. После добавления всего бромбензола колбу нагревают на водяной бане 30 минут. К концу реакции в колбе почти не остается магния.

Колбу помещают в баню с ледяной водой, охлаждают и к полученному эфирному раствору магнийорганического соединения из капельной воронки постепенно по каплям приливают при непрерывной работе мешалки раствор 4 мл бензальдегида в 6 мл абсолютного эфира. Для завершения реакции нагревают колбу 20–30 минут на водяной бане.

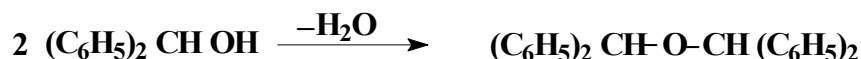
Колбу вновь помещают в ледяную баню и после охлаждения разлагают реакционную смесь, добавляя по каплям (вначале очень осторожно) при перемешивании раствор 5%-ной соляной кислоты.*

Полученные два слоя (верхний –эфирный и нижний – водный) разделяют в делительной воронке. Из водного слоя делают 2–3 вытяжки по 8 мл эфира (не абсолютного!). Основной эфирный раствор и эфирные вытяжки соединяют вместе, промывают раствором бикарбоната натрия, затем 3–4 раза встряхивают в делительной воронке с насыщенным раствором (40%) гидросульфита натрия для удаления непрореагировавшего альдегида.** После отделения раствора NaHSO₃ эфирный слой промывают раствором гидрокарбоната натрия (для удаления следов сернистой кислоты) и водой. Сушат эфирный слой безводным хлоридом кальция.

Эфирный раствор отделяют от осушителя фильтрованием через складчатый фильтр, фильтрат собирают в колбу Вюрца, эфир отгоняют на водяной бане. Оставшийся в колбе маслянистый остаток сразу же переносят во взвешенную фарфоровую чашку или чашку Петри. После испарения остатков эфира получается твердая масса бензгидрола. Выход около 4,8 г.

0,5 г полученного бензгидрола перекристаллизовывают из петролейного эфира, т. пл. 68–69°C.

Примечания. * При разложении алкоголята концентрированной соляной кислотой, может произойти дегидратация бензгидрола с образованием бензгидрилового эфира (т. пл. 111°C).

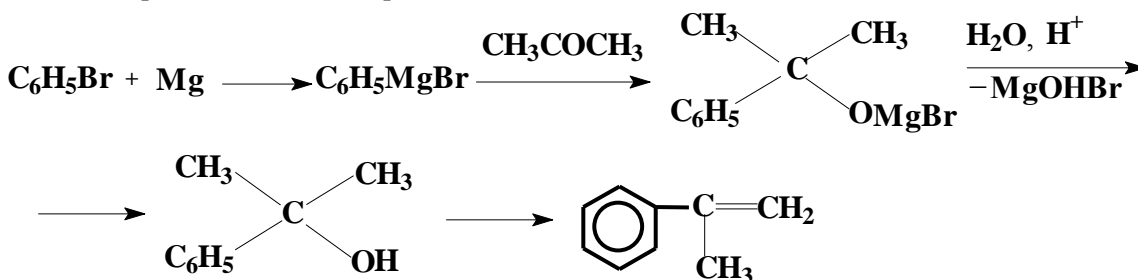


** Гидросульфит натрия дает с бензальдегидом кристаллическое бисульфитное производное, нерастворимое в эфире.

α -Метилстирол

Цель работы: 1. Ознакомиться с условиями синтеза магнийорганического соединения и освоить технику работы с абсолютным растворителем при перемешивании.

2. Синтезировать α -метилстирол.



Реактивы: Бромбензол..... 11 г (7,36 мл, 0,07 моль)

Ацетон..... 3,65 г (4,6 мл, 0,063 моль)

Магний (стружки)..... 1,65 г (0,069 моль)

Абсолютный эфир..... 26–30 мл

Синтез проводится в приборе, изображенном на рис. 33, с. 109. Соблюдают все условия приготовления реактива Гриньяра, описанные на стр. 108–109.

В круглодонную колбу емкостью 250 мл помещают 1,65 г стружек магния, активируют их йодом (см. синтез бензгидрола). Затем в колбу помещают 10 мл абсолютного эфира и 1,5–2 мл бромбензола. В случае необходимости колбу подогревают на водяной бане до начала реакции, а затем из капельной воронки постепенно при перемешивании добавляют по каплям оставшийся бромбензол,

растворенный в равном объеме абсолютного эфира. Прибавление регулируют таким образом, чтобы эфир в колбе равномерно кипел.

После добавления всего бромбензола и прекращения кипения эфира колбу помещают в баню с ледяной водой, охлаждают и к реакционной смеси по каплям при перемешивании прибавляют раствор 4,6 мл сухого ацетона в равном объеме абсолютного эфира. Нагревают реакционную колбу на теплой водяной бане 30 минут для завершения реакции.

Колбу вновь помещают в ледяную баню и после охлаждения разлагают образовавшийся алкоголь диметилфенилкарбинола, добавляя по каплям при перемешивании 5%-ный раствор серной кислоты до растворения осадка. Отделяют эфирный слой, а водный экстрагируют эфиром (не абсолютным!) 3 раза по 7–10 мл.

Объединенные органический слой и экстракт помещают в колбу с дефлегматором и отгоняют растворитель на водяной бане. Остаток нагревают на масляной бане до 190–200°C или электроплитке, при этом происходит дегидратация карбинола и отгоняются вода и метилстирол.

Дистиллят отделяют от воды, сушат хлористым кальцием и снова перегоняют. Получают 6–7 г α -метилстирола, температура кипения 162–165°C, n_D^{20} 1,5384, d_4^{20} 0,9106.

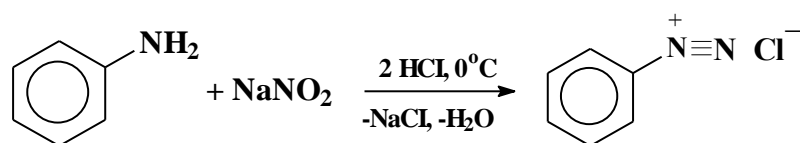
Колбу вновь помещают в ледяную баню и после охлаждения разлагают образовавшийся алкоголь диметилфенилкарбинола, добавляя по каплям при перемешивании 5%-ный раствор серной кислоты до растворения осадка. Отделяют эфирный слой, а водный экстрагируют эфиром (не абсолютным!) 3 раза по 7–10 мл.

Объединенные органический слой и экстракт помещают в колбу с дефлегматором и отгоняют растворитель на водяной бане. Остаток нагревают на масляной бане до 190–200°C или электроплитке, при этом происходит дегидратация карбинола и отгоняются вода и метилстирол.

Дистиллят отделяют от воды, сушат хлористым кальцием и снова перегоняют. Получают 6–7 г α -метилстирола, температура кипения 162–165°C, n_D^{20} 1,5384, d_4^{20} 0,9106.

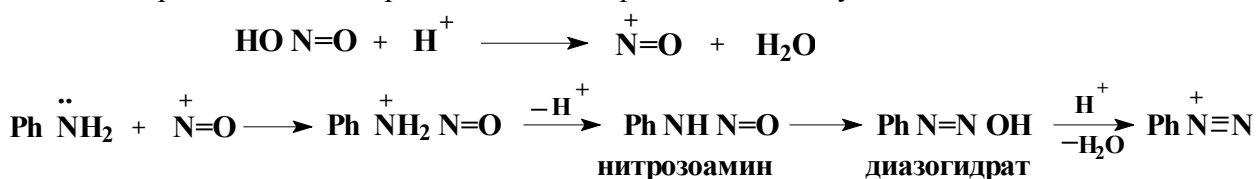
V. 6. Диазотирование

Реакция первичных ароматических аминов с азотистой кислотой в присутствии сильных минеральных кислот приводит к образованию солей диазония и называется реакцией диазотирования. Диазотирование проводят в водном растворе, получая азотистую кислоту из нитрита натрия и минеральной кислоты (HCl, HBr, HNO₃, H₂SO₄ и др.).



Соли диазония – неустойчивые соединения, большинство из них хорошо растворимы в воде, поэтому чаще всего их получают в водных растворах при пониженной температуре (+5 – 0 °C) и без выделения используют для дальнейших превращений. Минеральную кислоту берут в некотором избытке (2,5 экв на 1 экв амина). Диазотирование считается законченным, если через 5 мин после добавления очередной порции нитрита натрия проба на содержание азотистой кислоты в растворе будет положительной (индикатор – иодкрахмальная бумажка).

Механизм реакции диазотирования можно представить следующей схемой:



Вначале образуется нитрозоамин, который превращается в свою таутомерную форму –

диазогидрат. Последний под действием сильной минеральной кислоты превращается в катион диазония.

Соли арилдиазония обладают высокой реакционной способностью. Они вступают в реакции двух типов: 1) с выделением азота,

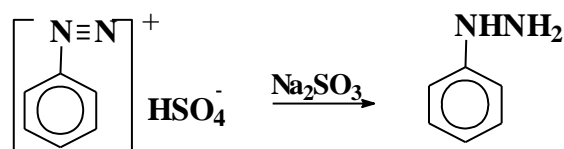
2) без выделения азота.

Реакции с выделением азота, в которых диазогруппа замещается другими группировками, имеют большое синтетическое значение, так как позволяют в довольно мягких условиях ввести в ароматическое кольцо те функциональные группы, введение которых иными способами затруднительно или невозможно. Кроме того, эти реакции позволяют получать производные аренов с таким расположением функциональных групп, которое нельзя получить реакцией электрофильного замещения.

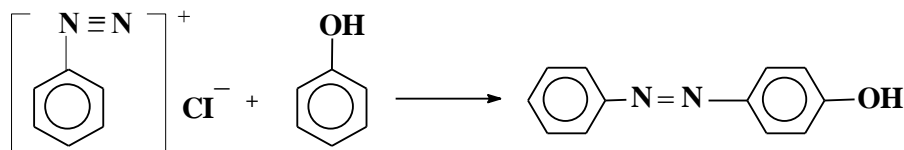
Диазогруппу можно заменить на OH, F, I, Cl, Br, CN, NO₂, H и др.

К реакциям без выделения азота относятся:

1. Реакция восстановления



2. Реакция азосочетания



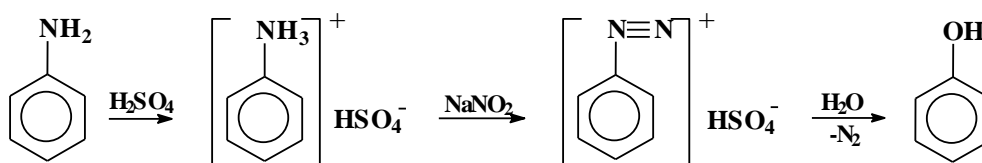
Реакция азосочетания протекает по механизму электрофильного замещения и приводит к образованию азосоединений. Азосоединения окрашены и используются как красители и кислотно-основные индикаторы.

Лабораторные работы

Фенол

Цель работы: 1. Ознакомиться с условиями реакции диазотирования.

2. Освоить технику перегонки с водяным паром и экстракции.



Реактивы: Анилин 9,3 г (9,1 мл, 0,1 моль)

Нитрит натрия.....7,5 г (0,109 моль)

Серная кислота конц.....10 мл

Хлорид натрия, серный эфир, хлорид кальция

В толстостенный стакан емкостью 300–500 мл наливают 50 мл дистиллированной воды, при тщательном перемешивании осторожно приливают 10 мл концентрированной серной кислоты и добавляют 9,3 г свежеперегнанного анилина. Полученную смесь охлаждают до комнатной температуры в ледяной бане, а затем

постепенно прибавляют около 75 г мелкоизмельченного льда, доводя температуру раствора до 0°C. Во время добавления льда нужно энергично перемешивать содержимое стакана стеклянной палочкой, чтобы частично выделяющийся сульфат анилина был мелкокристаллическим.

К охлажденной смеси медленно малыми порциями (1–2 мл) при энергичном перемешивании приливают охлажденный до 0–5°C раствор нитрита натрия (7,5 г нитрита натрия в 30 мл дистиллированной воды, следя за тем, чтобы **температура реакционной смеси не превышала 5°C**. Для этого в стакан можно добавить еще измельченного льда. Когда большая часть раствора нитрита натрия будет прибавлена к реакционной смеси, а осадок соли сульфата анилина растворится, делают пробу с иодкрахмальной бумагой на наличие свободной азотистой кислоты. Для этого через 5 минут после прибавления последней порции раствора нитрита натрия каплю реакционной смеси наносят на полоску иодкрахмальной бумаги. Если на бумаге появляется синее пятно, реакцию считают законченной. Если же синее пятно не появляется, продолжают прибавление раствора нитрита натрия. Одновременно надо следить за тем, чтобы раствор все время имел кислую реакцию (по конго или универсальной индикаторной бумаге).

Раствор соли диазония переносят в колбу на 500 мл (из которой потом будут вести отгонку фенола с водяным паром) и нагревают на водяной бане (температура бани 50–60°C) с обратным холодильником до прекращения выделения азота (15–20 мин). Затем колбу подсоединяют к заранее собранному прибору (рис. 24, с. 56) и фенол отгоняют с водяным паром. Перегонку ведут до тех пор, пока проба дистиллята при прибавлении бромной воды будет давать лишь слабую муть трибромфенола (обычно отгоняют до 500 мл дистиллята).

Дистиллят насыщают хлоридом натрия и фенол несколько раз экстрагируют эфиром (3 раза порциями по 20–30 мл). Эфирные вытяжки сушат безводным сульфатом натрия или магния. Экстракт отделяют от осушителя, фильтруя его через складчатый фильтр в колбу Вюрца на 100 мл. Эфир отгоняют на водяной бане. Затем, заменив водяной холодильник коротким воздушным (воздушным холодильником может служить боковой отвод колбы Вюрца), перегоняют фенол энергично нагревая перегонную колбу. Собирают фракцию, кипящую в интервале 179–183°C. После охлаждения фенол должен закристаллизоваться в почти бесцветную массу.

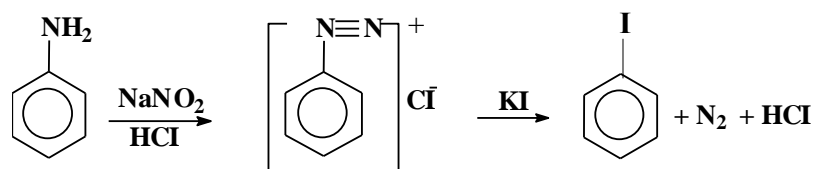
Выход фенола около 6–7 г.

Литературные данные: т. кип. 182,1°C, т. пл. 42,3°C.

Примечание. Фенол вызывает сильные ожоги, поэтому нужно тщательно следить за тем, чтобы он не попал на кожу и, особенно, в глаза. При попадании даже небольшого количества фенола на кожу нужно немедленно смыть его большим количеством воды, а затем раствором соды.

Иодбензол

- Цель работы:** 1. Ознакомиться с условиями реакции диазотирования.
2. Освоить технику перегонки с водяным паром и экстракции.



Реактивы: Анилин 9,3 г (9,1 мл, 0,1 моль)
 Нитрит натрия..... 8,0 г (0,116 моль)
 Иодид калия..... 20 г (0,12 моль)
 Соляная кислота конц. 25 мл

В толстостенном стакане смешивают 25 мл концентрированной соляной кислоты с 25 мл дистиллированной воды и прибавляют 9,3 г свежеперегнанного анилина. Раствор охлаждают до 1–2°C в ледяной бане и постепенно добавляют из капельной воронки при непрерывном перемешивании раствор 8 г нитрита натрия в 20 мл воды. Добавление нитрита натрия следует вести с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 5°C. Для этого стакан с реакционной массой охлаждают в ледяной бане или бросают кусочки тонкоизмельченного льда в реакционную смесь. Окончание реакции проверяют по йодкрахмальной бумажке (см. работу «Фенол»). **Конец реакции diazотирования следует строго контролировать, так как избыток азотистой кислоты может привести к уменьшению выхода иодбензола.**

Полученный раствор соли диазония постепенно, при перемешивании добавляют в круглодонную колбу емкостью 500 мл с раствором 20 г иодида калия в 100 мл воды (избыток иодида калия препятствует образованию побочного продукта – фенола). Смесь оставляют на 2,0–2,5 часа. Затем к колбе присоединяют воздушный холодильник и нагревают на кипящей водяной бане до прекращения выделения азота.

Раствор подщелачивают концентрированным раствором щелочи до сильнощелочной среды, чтобы связать побочный продукт реакции – фенол.

Иодбензол отгоняют с водяным паром (рис. 24, с. 56)*. Перегонку ведут до тех пор, пока из холодильника не перестанут стекать маслянистые тяжелые капли. Фенолят натрия, в отличие от фенола, с водяным паром не перегоняется.

Дистиллят переносят в делительную воронку и отделяют нижний слой иодбензола от воды в коническую колбу. Сырой иодбензол должен быть светло-желтым. Если же он бурого цвета (от наличия свободного иода), то его встряхивают в делительной воронке с небольшим количеством раствора сульфита или дисульфита натрия до осветления и снова отделяют нижний слой.

Иодбензол сушат над безводным хлоридом кальция, перегоняют из маленькой колбы Вюрца, собирая фракцию с температурой кипения 185–189°C.

Выход иодбензола около 15–16 г.

Литературные данные: т. кип. 188,4°C, т. пл. –31,4°C, n_D^{20} 1,6204, d_4^{20} 1,8155.

* Иодбензол неприятно пахнет, поэтому реакцию необходимо проводить в вытяжном шкафу.

VI. Идентификация органических соединений

При широком внедрении спектроскопических методов (УФ-, ИК-, ЯМР-, хроматомасс-спектроскопии) в органическую химию о структуре соединения судят на основании анализа его спектров. Часто вещества, подлежащие определению, не являются новыми неизвестными соединениями, а были получены ранее и описаны в литературе. В таком

случае идентификацию вещества можно провести путем сравнения физических констант самого вещества (т. кип., т. пл., показатель преломления) и его функциональных производных с физическими константами известного соединения и его функциональных производных. Именно таким путем проводится идентификация веществ в данной работе.

- Цель работы:**
1. Установить принадлежность неизвестных веществ к классам органических соединений.
 2. Ознакомиться с условиями реакций ацилирования разных классов соединений и закрепить навык работы с малыми количествами веществ.
 3. По константам веществ и полученных функциональных производных идентифицировать вещества с помощью таблиц 16–20.
 4. Проанализировать УФ и ИК спектры идентифицированных веществ и их производных (табл. 21, 22).

Студент получает комплект из 3–5 неизвестных ему веществ, принадлежащих к пяти классам органических соединений:

- 1) спиртам;
- 2) карбонильным соединениям (альдегиды и кетоны);
- 3) фенолам;
- 4) карбоновым кислотам;
- 5) аминам.

Сначала каждому веществу дается визуальная характеристика (агрегатное состояние, цвет, запах и др.). Вещества, которые крайне загрязнены, например жидкости темно-бурого цвета, надо очистить перегонкой, иначе результаты последующих качественных реакций могут оказаться не соответствующими действительности. При перегонке определяют т. кип. вещества, а затем показатель преломления. Эти данные потребуются на стадии идентификации вещества. В редких случаях приходится по тем же причинам начинать с очистки (перекристаллизации) твердого вещества.

VI. 1. Установление принадлежности вещества к классу органических соединений

В начале исследования надо определить, к какому из названных классов соединений относится каждое из неизвестных веществ. Для этого исследование разбивают на два этапа:

- 1) установление кислотно-основных свойств веществ;
- 2) качественный функциональный анализ.

Установление кислотно-основных свойств веществ

Начальную информацию о природе веществ дает установление их кислотно-основных свойств. Это определяется по различному отношению веществ к растворам кислот (HCl, H₂SO₄) и оснований (NaOH, NaHCO₃). Известно, что фенолы и карбоновые кислоты обладают кислотными свойствами, следовательно, растворяются в растворах щелочей, превращаясь соответственно в феноляты и соли карбоновых кислот. Амины обладают основными свойствами и потому растворяются в растворах минеральных кислот, образуя аммонийные соли. Спирты и карбонильные соединения – нейтральные вещества и не растворяются ни в кислотах, ни в щелочах. Следует, однако, иметь в виду, что такая четкая разница в отношении **водных** растворов щелочей и минеральных кислот

наблюдается для **водонерастворимых** органических веществ. Поэтому так важно первым делом определить растворимость исследуемых соединений в воде. В случае веществ, которые сами хорошо **растворимы в воде**, а потому чаще всего растворяются в **водных** растворах кислот и щелочей, вышеописанный путь неприемлем. Кислотно-основные свойства таких веществ определяются по реакции их водных растворов на универсальный индикатор. Если вещество жидкое, то его рН можно определить, нанеся небольшое количество вещества на смоченную водой бумагу индикатора. Щелочную реакцию имеют растворы аминов, кислую – растворы карбоновых кислот. Фенолы обладают слабыми кислотными свойствами и часто не показывают выраженного кислотного рН по универсальному индикатору, исключение составляют фенолы, имеющие акцепторные заместители в бензольном ядре (нитрофенолы).

Можно провести и другую пробу: если к 5%-ному раствору NaHCO_3 добавить несколько капель спиртового раствора фенолфталеина, то раствор окрасится в слабо-розовый цвет. При добавлении к нему карбоновой кислоты раствор будет бледнеть (обесцвечиваться), а при добавлении амина окраска будет углубляться.

Таким образом разделяют исследуемые вещества на три группы: вещества основного, кислотного и нейтрального характера.

Этот этап прост в исполнении, дает хорошую информацию и ориентировку, однако часто из-за небрежности исполнения, плохой наблюдательности исследователя не достигает цели.

Выполнение анализа.

Здесь и далее для анализа берут небольшие количества веществ: для твердых – «на кончике шпателя», для жидких - 1–2 капли.

Проба на растворимость в воде. К небольшому количеству вещества добавляют 2–4 капли воды, встряхивают. Если вещество не растворяется при комнатной температуре, смесь нагревают до кипения. Если при этом растворимость незаметна, то увеличивают количество воды до 1–2 мл и повторяют нагревание. Определяют рН раствора.

Проба на растворимость в растворах NaOH и NaHCO_3 . Для нерастворимых и плохо растворимых в воде веществ проводят аналогичные пробы на растворимость с 2 н. раствором щелочи и 5%-ным раствором NaHCO_3 . В растворе NaOH растворяются карбоновые кислоты и фенолы. Однако в растворе соды они ведут себя по-разному: карбоновые кислоты, как более сильные, чем угольная кислота, вытесняют последнюю из ее солей, и растворение сопровождается выделением CO_2 . Если к раствору вещества в щелочи добавить разбавленной соляной кислоты до кислой реакции, то наблюдается помутнение («молоко») за счет выделения кислоты в виде мельчайших капелек или тонкодисперсного осадка.

Фенолы, как правило, нерастворимы в растворе соды, а если и растворяются, то без выделения CO_2 . Исключение составляют фенолы, имеющие в ядре электроноакцепторные группы и за счет этого приближающиеся по силе к карбоновым кислотам: они так же при растворении в растворе соды выделяют углекислый газ. Иногда в растворе щелочи растворяются и карбонильные соединения, по-видимому, за счет протекающих химических процессов.

Проба на растворимость в соляной и серной кислоте. После выявления с помощью щелочных растворов веществ кислотного характера, оставшиеся вещества испытывают

на растворимость в соляной кислоте. Амины, как правило, имеют характерную картину взаимодействия с хлористым водородом: появляется белый дым (в случае низкомолекулярных аминов), выпадает белый осадок соли амина, **растворимый при добавлении воды**, смесь разогревается. Если к такому раствору добавить раствор щелочи до $pH > 7$, то вновь выделяется амин, и прозрачный раствор превращается в «молоко» в случае водонерастворимых аминов. Слабоосновные ароматические амины, содержащие электроноакцепторные группы в бензольном ядре, дают соли только с достаточно концентрированной серной кислотой. Поэтому, если ни одно вещество не растворится в соляной кислоте, пробуют растворить в конц. серной кислоте. При этом надо помнить, что многие органические вещества частично обугливаются (чернеют) под действием конц. H_2SO_4 .

Если исследуемое вещество **частично растворимо в воде**, то пробы на его отношение к растворам щелочей и кислот делаются **параллельно** в трех пробирках при приблизительно одинаковом соотношении вещества и добавляемых количеств воды, водных растворов щелочи и кислоты. Если вещество имеет кислотный или основной характер, то по растворимости наглядно видна разница в его отношении к кислоте и щелочи.

Часто в конц. соляной кислоте растворяются низкомолекулярные спирты, однако растворение протекает без заметных внешних эффектов и без образования «молока» при подщелачивании кислого раствора.

Полученные результаты заносят в таблицу 15.

Таблица 15

Растворимость веществ в воде, соляной кислоте, растворах соды и щелочи

№ со-е-ди-не-ния	Растворимость									Вывод: харак-тер веществ-ва
	Вода			2н. NaOH		5% NaHCO ₃		Конц. HCl		
	При 20 ⁰ C	При нагре-вании	pH	При 20 ⁰ C	При нагре-вании	При 20 ⁰ C	При нагре-вании	При 20 ⁰ C	При нагре-вании	
1										
2										
3										
4										
5										

На основе проделанных анализов можно сделать **предположительное** заключение о том, какая пара веществ обладает кислотными свойствами (фенол, карбоновая кислота), какое вещество – основными свойствами (амин) и какие вещества нейтральные (спирт и карбонильное соединения).

Чтобы уточнить свои предположения и точно установить класс соединения, приступают ко второму этапу исследования.

Качественный функциональный анализ Вещества кислотного характера

Карбоновые кислоты

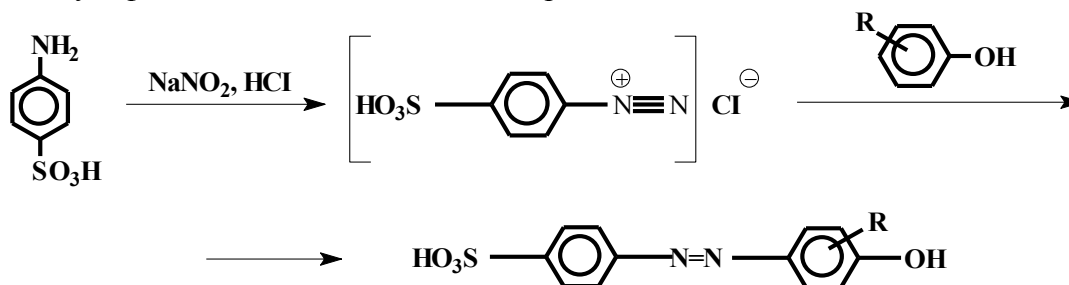
Получение серебряной соли. Около 0,05 г вещества растворяют в 3–5 мл конц. водного раствора аммиака при нагревании и далее кипятят **до отсутствия запаха аммиака**. К прозрачному раствору (в случае фенола раствор остается мутным из-за нерастворимости фенола в растворе аммиака) добавляют 1–2 капли 10–15%-ного раствора AgNO_3 . В случае карбоновой кислоты выпадает белый осадок серебряной соли.

Фенолы

Проба с FeCl_3 . Кислоты и фенолы можно отличить друг от друга по реакции с раствором хлорного железа. Фенолы при этом дают изменение или углубление окраски. Обычно растворы окрашиваются в синий или фиолетовый цвет, однако в некоторых случаях окраска бывает иной. Например, фенолсульфокислоты дают красную или пурпурную окраску, *p*-гидроксibenзойная – желтую или красную, пирокатехин – зеленую, а гидрохинон – сине-черную. В случае мета-замещенных фенолов окраска, проявляющаяся при добавлении раствора хлорного железа, бывает менее интенсивной, а иногда вообще не проявляется. Чувствительность пробы с FeCl_3 в водном и хлороформном растворе различна, поэтому лучше проделать ее с обоими растворами. Если образец фенола в воде нерастворим, нужно добавить 1–2 капли этанола и затем разбавить раствор водой. В результате получается тонко диспергированный в воде фенол, который дает положительную реакцию с FeCl_3 .

Реакция азосочетания. Диазосоединения легко сочетаются с фенолами, у которых пара- или орто-положения не замещены, образуя гидрокси-азосоединения от желто-красного до интенсивно-красного цвета. Реакция затрудняется, если в молекуле фенола имеется ненасыщенный заместитель, азогруппа. Некоторые заместители не только затрудняют реакцию, но даже полностью препятствуют ей ($-\text{NO}_2$).

Для азосочетания с фенолами лучше всего применять диазосоединения, полученные на основе сульфаниловой кислоты. Реакция протекает по схеме



Выполнение пробы: небольшое количество сульфаниловой кислоты, взятой на кончике шпателя, растворяют в 2 мл 2 н. соляной кислоты, добавляют толченый лед и при постоянном встряхивании добавляют несколько капель водного 10%-ного раствора нитрита натрия. Несколько капель этого раствора наносят стеклянной палочкой на кусок

фильтровальной бумаги. Рядом таким же способом наносят несколько капель **щелочного** раствора исследуемого фенола так, чтобы растворы слились вместе. По появлению окраски в месте соприкосновения растворов судят о наличии фенольной группы. Можно смешать оба раствора в пробирке (после смешения растворов среда должна быть щелочной, проверить по универсальному индикатору) при этом наблюдается образование красителя обычно ярко-оранжевого или красного цвета.

Проба с бромной водой. Некоторые растворимые в воде фенолы, если в них есть свободные орто- и пара-положения, дают осадок с бромной водой.

Реакция с п-диметиламинобензальдегидом. Фенолы образуют окрашенные соединения с п-диметиламинобензальдегидом в серной кислоте.

Выполнение пробы: готовят раствор 0,5 г п-диметиламино-бензальдегида в 8,5 мл конц. серной кислоты и 8,5 мл воды. Небольшое количество исследуемого фенола растворяют в 2 н. растворе NaOH (около 1 мл), осторожно добавляют 2 мл раствора п-диметиламинобензальдегида в серной кислоте. Развивается розовая или малиновая окраска. Для ее углубления в случае необходимости добавляют еще 2–3 мл конц. серной кислоты.

Вывод.

Вещество является **кислотой**, если оно:

- 1) растворимо в растворе NaOH;
- 2) растворимо в растворе соды с выделением газа;
- 3) растворяется в аммиаке и дает серебряную соль.

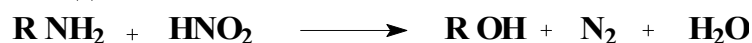
Вещество является **фенолом**, если оно:

- 1) растворимо в растворе NaOH;
- 2) нерастворимо в растворе соды и аммиака;
- 3) дает цветную реакцию с FeCl₃;
- 4) образует осадок с бромной водой (при свободных о-, п-положениях);
- 5) вступает в реакцию азосочетания с сульфаниловой кислотой (при свободных о-, п-положениях).

Вещества основного характера

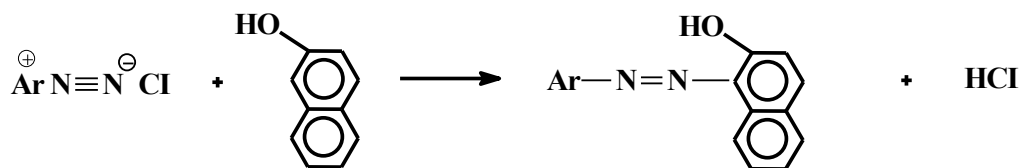
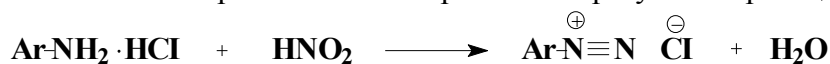
Для установления прямым или косвенным путем природы амина (ароматический, алифатический, арилалифатический; первичный, вторичный, третичный) руководствуются следующими сведениями.

Реакция с азотистой кислотой позволяет определить принадлежность аминов к первичным (алифатическим или ароматическим), вторичным или третичным жирноароматическим аминам. Если при обработке предварительно **охлажденного до -5°C** солянокислого раствора исследуемого амина несколькими каплями холодного раствора нитрита натрия выделяется газ, вещество является **первичным алифатическим** амином, поскольку эти амины, как известно, реагируют с азотистой кислотой с выделением азота:



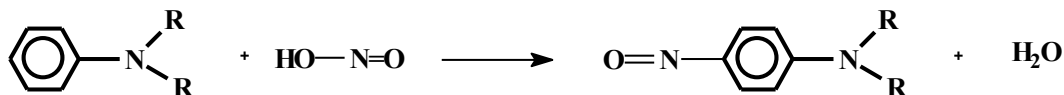
Если при добавлении раствора нитрита натрия в указанных условиях никаких внешних изменений не происходит, но при добавлении полученного раствора к щелочному раствору β-нафтола появляется окраска или выпадает окрашенный осадок (смесь должна иметь щелочную реакцию по универсальному индикатору!), то исследуемое вещество

является **первичным ароматическим** амином. Появление окраски в этом случае объясняется образованием азокрасителя в результате реакции азосочетания:



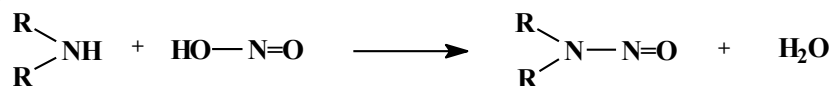
Для подтверждения этого предположения можно дополнительно сделать пробу на ароматическую структуру (см. ниже).

Если при добавлении нитрита натрия к охлажденному раствору солянокислой соли амина (поддерживать температуру 0°C!) появится зеленая окраска после подщелачивания 5%-ным раствором соды или щелочи, то амин можно считать **третичным жирноароматическим**, так как в этих условиях последний будет нитрозироваться в пара-положение с образованием окрашенного п-нитрозопроизводного:



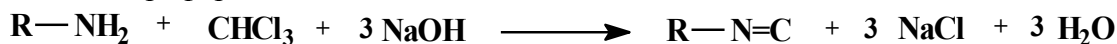
Разумеется, эта качественная реакция наблюдается только в том случае, если пара-положение в ароматическом ядре свободно. В этом случае также можно сделать пробу на ароматическую структуру.

Если все описанные выше пробы дадут отрицательный результат, исследуемое вещество можно отнести либо к третичным алифатическим аминам, которые устойчивы к действию азотистой кислоты, либо ко вторичным аминам, которые с азотистой кислотой образуют нитрозоамины:



Для того чтобы установить, какое из двух предположений справедливо, продукт взаимодействия амина с азотистой кислотой из предыдущей пробы извлекают эфиром из водного раствора, эфир испаряют и к остатку добавляют 1–2 капли «жидкого фенола» (фенол, содержащий 10% воды) и несколько **капель серной кислоты**. Если при этом появится ярко-зеленая или синяя окраска (реакция Либермана), амин можно считать вторичным; радикал амина может быть как алифатическим, так и ароматическим.

Кроме того, первичные, как алифатические, так и ароматические, амины можно обнаружить по появлению неприятного запаха изонитрила при действии на исследуемое вещество хлороформом и щелочью:



При проведении этой реакции (тяга!) 50 мг исследуемого амина растворяют в спирте, добавляют 1–2 мл разбавленной щелочи и несколько капель хлороформа, а затем нагревают.

Реакция с бромом. Первичные ароматические амины со свободными орто- и пара-положениями также, как фенолы, образуют осадок с бромной водой.

Вывод.

Соединение является **амином**, если оно:

- 1) растворяется в соляной кислоте с образованием дыма (в случае летучих аминов) или с выпадением осадка, который растворяется при добавлении воды; при подщелачивании прозрачного кислого раствора амина образуется «молоко» (в случае водонерастворимых аминов);
- 2) при диазотировании выделяет газ (при -5°C) (первичный алифати-ческий амин) или дает зеленую окраску после подщелачивания продиазоти-рованного раствора (третичный жирно-ароматический амин); образует окрашенный раствор в реакции азосочетания (первичный ароматический амин); дает положительную пробу Либермана (вторичный амин);
- 3) образуют осадок с бромной водой (первичный ароматический амин со свободными орто- и пара-положениями);
- 4) дает неприятный запах изонитрила при действии на него хлороформом и щелочью (первичные амины).

Нейтральные вещества

Чтобы установить, к какому классу (спирт или карбонильное соединение) относятся нейтральные вещества, проводят реакцию с раствором 2,4-динитрофенилфенилгидразина (2,4-ДНФГ) в диметилформамиде (ДМФА).

Выполнение пробы: 20–30 мг вещества смешивают с 2 мл 10%-ного раствора 2,4-ДНФГ в ДМФА, встряхивают до полного растворения вещества, добавляют 0,5 мл конц. соляной кислоты и охлаждают под струей воды. В случае карбонильного соединения выпадает густой осадок гидразона, окраска его от ярко-желтого до темно-красного цвета. Вещество, не дающее осадка с 2,4-ДНФГ, вероятнее всего относится к спиртам. Далее уточняют природу карбонильного соединения (кетон или альдегид) и спирта (первичный, вторичный или третичный), а также устанавливают наличие в них ароматической структуры.

Карбонильные соединения

Реакции на альдегиды

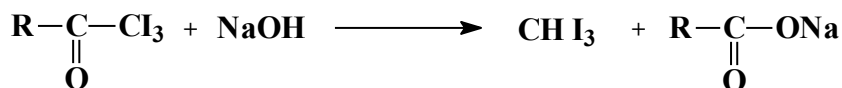
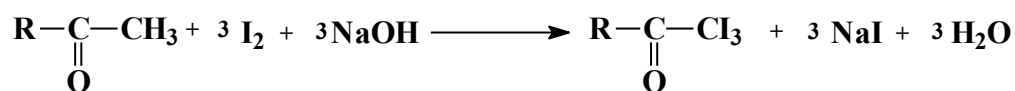
Реакция «серебряного зеркала». К 0,5 мл 10%-ного раствора AgNO_3 добавляют 2 капли 10%-ного раствора NaOH . К полученному бурому осадку добавляют несколько капель конц. раствора аммиака до полного растворения осадка. К прозрачному раствору добавляют небольшое количество исследуемого вещества и нагревают в пламени спиртовки. Если пробирка была чистая, то на внутренней ее поверхности образуется зеркальный налет. Положительной реакцией считается просто почернение или побурение бесцветного раствора.

Реакция с реактивом Фелинга*. К небольшому количеству вещества добавляют 2–3 мл реактива Фелинга, взбалтывают и нагревают 5 мин на водяной бане. Выпадает желтый или красный осадок закиси меди. Ароматические альдегиды обычно не дают этой реакции.

Реакции на кетоны

Галоформная проба – реакция на кетоны, имеющие группу $\text{CH}_3\text{-CO-}$:

3 капли раствора иода в иодиде калия ** смешивают с 5 каплями 10%-ного раствора NaOH, раствор обесцвечивается. К бесцветному раствору добавляют 1 каплю кетона. Сразу без нагревания выпадает желтовато-беловатый осадок с характерным запахом иодоформа CHI₃:



Примечания.

* Реактив Фелинга готовят непосредственно перед употреблением, смешивая равные объемы двух растворов: а) раствор 3,5 г кристаллического сульфата меди CuSO₄ · 5 H₂O в 50 мл воды; б) раствор 7 г едкого натра и 17 г сегнетовой соли (виннокислый калий-натрий KOOC-CHОН-СНОН-COONa) в 50 мл воды.

** Раствор иода в иодиде калия: 6 г иодида калия растворяют в 6 мл воды. К раствору иодида калия добавляют 2 г кристаллического иода и после его растворения доводят объем раствора водой до 100 мл.

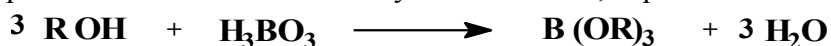
Вывод.

Нейтральное вещество является **карбонильным соединением**, если оно

- 1) образует осадок с 2,4-ДНФГ;
- 2) дает реакцию «серебряного зеркала» (альдегид);
- 3) дает положительную галоформную реакцию (кетоны с фрагментом CH₃CO-).

Реакции спиртов

Образование эфиров борной кислоты. Эфиры B(OR)₃ образуются при нагревании борной кислоты со спиртами и конц. серной кислотой, необходимой для каталитического ускорения реакции этерификации. Низшие триалкиловые эфиры борной кислоты представляют собой легколетучие жидкости, горящие зеленым пламенем.



Выполнение пробы можно проводить по двум вариантам:

- 1) В сухой пробирке прокаливают 0,5 г борной кислоты до полного обезвоживания (пробирку необходимо держать в горизонтальном положении и периодически всю ее прогревать для удаления капелек воды). После полного расплавления кристалликов кислоты пробирку охлаждают. К затвердевшему плаву (оксиду бора (III)) добавляют 0,5 мл спирта и 0,5 мл конц. серной кислоты. В пробирку вносят кипятыльники, закрывают ее пробкой с прямой газоотводной трубкой с оттянутым концом и осторожно нагревают реакционную смесь на спиртовке. При помощи лучины поджигают выделяющиеся пары у конца газоотводной трубки. Пламя эфира борной кислоты имеет характерное зеленое окрашивание.
- 2) 0,1 г борной кислоты смешивают с 1 мл конц. серной кислоты, добавляют 3–4 капли исследуемого спирта и начинают осторожно нагревать на спиртовке, постоянно встряхивая смесь до растворения осадка борной кислоты. При образовании эфира наблюдается вспенивание смеси. Нагревание прекращают, не доводя смесь до осмоления

(почернения), слегка охлаждают и на стеклянной палочке или стеклянной трубочкой с оттянутым концом вносят в пламя горелки, наблюдают окрашивание пламени в зеленый цвет.

Общим методом определения гидроксильных групп является реакция со щелочным раствором диазонийбензолсульфо кислоты ($\text{HO}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{N}\equiv\text{N}$)⁺, которую проводили для определения фенолов (реакция азосочетания). Эта реакция в случае алифатических гидроксильных соединений приводит к образованию красной окраски. С легко растворимыми спиртами образуется темно-красная окраска, а с менее растворимыми – розовая. Реакция характеризуется высокой чувствительностью. Содержащие гидроксильную группу ароматические и алифатические соединения различают по тому, куда переходит окраска при экстрагировании окрашенного раствора диэтиловым эфиром, поскольку ароматические азокрасители растворимы в эфире, а продукт реакции с алифатическими спиртами остается в водной фазе. **Использовать свежеприготовленные растворы!**

Выполнение пробы: в качестве реагента используется смесь 0,7%-ного раствора NaNO_2 (20 мл) и 0,5%-ного раствора сульфаниловой кислоты (80 мл) в 1 н. соляной кислоте. К 2 мл реагента добавляют каплю или 1–2 кристалла анализируемого вещества и раствор подщелачивают 1 н. раствором NaOH . Пробирку помещают на 1–2 мин в водяную баню при 70–80⁰С; для максимального развития окраски требуется 10–12 мин.

Проба Лукаса позволяет установить, является ли исследуемое вещество первичным, вторичным или третичным спиртом. Этим способом можно идентифицировать спирты с числом углеродных атомов менее шести.

Реактив Лукаса – раствор 55 г безводного ZnCl_2 в 50 мл конц. соляной кислоты.



Вторичные и третичные спирты реагируют с соляной кислотой с образованием алкилгалогенидов, которые не смешиваются с раствором. В связи с этим, их образование наблюдается в виде появления капелек маслянистой жидкости (помутнение или образование маслянистого слоя). Различие реакций вторичных и третичных спиртов состоит в том, что третичные спирты реагируют сразу, образуя мутный раствор, разделяющийся через 10 мин на две фазы. В случае вторичных спиртов помутнение раствора наблюдается примерно через 5 мин, для разделения фаз требуется не менее 15 мин.

Выполнение пробы: к 0,5 мл анализируемого спирта добавляют 3 мл реактива Лукаса, смесь взбалтывают и оставляют стоять на 10 мин. Проба применима к спиртам, растворимым в реактиве Лукаса, т.е. в момент смешения раствор должен быть прозрачным. Если спирт первичный, раствор остается прозрачным, если вторичный – произойдет помутнение в течение 10 мин, а если третичный – на дне образуется маслянистый слой галоидного алкила уже в течение первых 5 мин.

Вывод.

Нейтральное вещество является **спиртом**, если оно

- 1) не образует осадок с 2,4-ДНФГ;
- 2) продукты его взаимодействия с борной кислотой (эфиры) окрашивают пламя в зеленый цвет;

- 3) реакция с щелочным раствором diaзонийбензолсульфокислоты дает розовую или красную окраску;
 4) с реактивом Лукаса наблюдается помутнение или расслоение (третичные или вторичные низкомолекулярные спирты).

Проба на ароматическую структуру

К 0,1 г вещества добавляют 2 мл сухого хлороформа и вносят 0,5 г безводного $AlCl_3$ так, чтобы часть его осталась на стенках пробирки. В случае наличия ароматической структуры появляется, иногда не сразу, окраска самых разнообразных оттенков, а при стоянии смесь окрашивается в коричневый цвет.

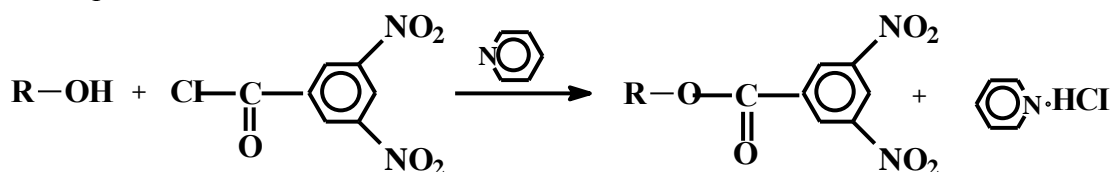
Приведенный выше примерный план установления принадлежности вещества к классу органических соединений, разумеется, не является универсальным. В некоторых случаях он может быть по инициативе самого студента модифицирован или расширен введением дополнительных качественных реакций, основанных на знании химических свойств классов соединений.

VI. 2. Получение функциональных производных

После установления принадлежности к классу органических соединений каждое вещество подвергают очистке: жидкие вещества перегоняют и устанавливают их константы – т. кип. и показатель преломления, твердые вещества перекристаллизовывают и определяют т.пл. Далее для каждого вещества получают по 1–2 кристаллических производных, которые тоже подвергают очистке и определяют т.пл. Следует помнить, **что вещество можно считать чистым, если т.пл. его остается постоянной после двух последовательных перекристаллизаций.** Ниже приводятся методики получения производных спиртов, фенолов, карбонильных соединений, карбоновых кислот и аминов, а также таблицы с их константами и константами исходных веществ, рекомендуемых в качестве контрольных.

Спирты

Для идентификации спиртов получают их сложные эфиры с п-нитро- или 3,5-динитробензойными кислотами:



Сначала готовят хлорангидрид п-нитро- или 3,5-динитробензойной кислоты (работа проводится в вытяжном шкафу). Для этого в пробирке или маленькой круглодонной колбочке, снабженной холодильником и хлоркальциевой трубкой, смешивают 0,5 г кислоты и 0,8 г PCl_5 и нагревают на водяной бане, регулярно встряхивая, при 70–80°C 15–20 мин. Полученную жидкую смесь хлорангидрида нитробензойной кислоты добавляют порциями к охлаждаемой смеси 0,25 г исследуемого спирта в 2,5 мл сухого пиридина. Смесь нагревают в пробирке, снабженной холодильником и хлоркальциевой трубкой, на водяной бане 20 мин (часто требуется более длительный нагрев до 1 час). Реакционную смесь выливают в ледяную воду (15–20 мл) и осторожно подкисляют соляной кислотой. Если выпадает твердый осадок, его отфильтровывают, промывают

водой, сушат на воздухе. Если эфир остается в виде масла (кристаллизации мешают примеси пиридина или кислоты), то его несколько раз растирают последовательно с разбавленным раствором соляной кислоты (чтобы отмыть пиридин), а потом с раствором соды или разбавленной щелочи (чтобы отмыть кислотные примеси). Если и это не приводит к кристаллизации, то масло заливают водой и оставляют до следующего занятия. Потом, сменив воду, растирают в порошок.

Для полученного эфира нитробензойной кислоты определяют т.пл., а потом перекристаллизовывают из подходящего растворителя (чаще подходят водный спирт или бензол).

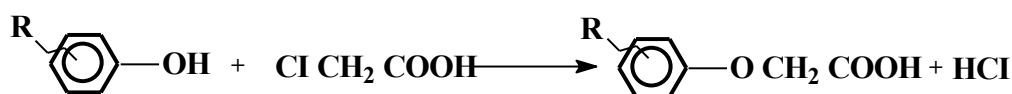
Фенолы

Для идентификации фенола получают два его производных: сложный эфир бензойной кислоты и арилоксиуксусную кислоту.

Эфиры бензойной кислоты

К смеси 0,5 г фенола и 3 мл пиридина (тяга!) постепенно при охлаждении прибавляют 2 г (1,64 мл) хлористого бензоила и нагревают смесь в пробирке с хлоркальциевой трубкой (см. спирты) на водяной бане в течение 0,5–2 часов. Реакционную смесь выливают в ледяную воду, осторожно подкисляют 2 н. соляной кислотой, выпавший осадок отфильтровывают, промывают раствором NaHCO_3 , потом водой и сушат на воздухе. Если эфир выпадает в виде масла, то все действия по стимулированию образования осадка проводят так, как описано для эфиров спиртов.

Арилоксиуксусные кислоты



К раствору 0,5 г фенола в 2 мл 33%-ного раствора NaOH прибавляют 1,5 мл 50%-ного водного раствора хлоруксусной кислоты (смесь должна иметь явно щелочную реакцию) и нагревают в течение 1 ч на водяной бане в пробирке с воздушным холодильником. Если при этом образуется осадок, в горячую реакционную смесь добавляют небольшое количество воды. После охлаждения подкисляют 10%-ной соляной кислотой до кислой реакции по конго и экстрагируют эфиром (2 раза по 2–3 мл). Эфирные вытяжки обрабатывают 8–10 мл 10%-ного раствора Na_2CO_3 (осторожно, вспенивание!), эфирный слой отбрасывают, а из водного выделяют полученное производное подкислением 2 н. HCl до кислой реакции по конго. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из подходящего растворителя (часто подходит вода, спирт, водный спирт).

При обработке эфирных вытяжек раствором соды может выпасть осадок натриевой соли хлоруксусной кислоты. В этом случае осадок отфильтровывают, растирают с 2 н. соляной кислотой и обрабатывают, как описано выше.

Альдегиды и кетоны

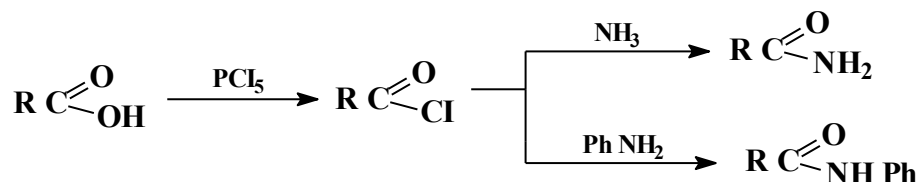
Для идентификации альдегидов и кетонов получают их 2,4-динитрофенилгидразоны и (или) семикарбазоны.

2,4-Динитрофенилгидразоны. 0,2 г исследуемого карбонильного соединения смешивают с 2 мл 10%-ного раствора 2,4-динитрофенилгидразина в диметилформамиде

(ДМФА), встряхивают до полного растворения и добавляют 0,5 мл конц. соляной кислоты. Смесь охлаждают под струей воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 50%-ным спиртом, сушат и определяют т. пл. Если кристаллы не выпадают, добавляют к смеси еще 3-4 капли соляной кислоты (большее количество кислоты из-за вносимой с ней воды может вызвать выпадение из раствора самого 2,4-динитрофенилгидразина). Наиболее подходящими растворителями для перекристаллизации 2,4-ДНФГ карбонильных соединений алифатического и алициклического ряда является спирт, а ароматического – ксилол. Однако в каждом случае в этом надо убедиться, проведя пробу с небольшим количеством гидразона. **Семикарбазоны.** Растирают в ступке 0,5 г гидрохлорида семикарбазида с 0,5 г безводного ацетата натрия, переносят смесь в пробирку или колбу и кипятят с воздушным холодильником с 5–7 мл абсолютного этилового спирта. Горячую реакционную смесь фильтруют. К фильтрату добавляют 0,1–0,2 г карбонильного соединения, нагревают 30–40 мин на водяной бане, добавляют воду до исчезающего помутнения и дают медленно охладиться. Выкристаллизовывается семикарбазон, который можно перекристаллизовать из спирта, воды, бензола или ледяной уксусной кислоты.

Карбоновые кислоты

Для идентификации карбоновых кислот получают их амиды и анилиды. Сначала получают хлорангидрид исследуемой кислоты, а потом вводят его в реакцию с аммиаком и анилином:

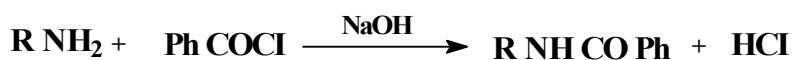


В пробирке, снабженной воздушным холодильником с хлоркальциевой трубкой, смешивают 1 г исследуемой кислоты и 1,75 г пятихлористого фосфора (тяга!) и нагревают смесь на водяной бане 15–20 мин. Полученный раствор делят на две части и к одной из них **осторожно при охлаждении** добавляют избыток конц. раствора аммиака, а к другой части анилин. Смеси перемешивают, убеждаются с помощью универсального индикатора в отсутствии кислой реакции. Через 10–20 мин в пробирки добавляют ледяной воды, подкисляют разб. соляной кислотой. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из воды или водного спирта. Следует иметь в виду, что многие амиды хорошо растворимы в воде, поэтому при их высаждении и промывании добавлять воду требуется в минимально допустимом объеме. При получении анилидов, наоборот, часто приходится увеличивать количество ледяной воды до 30–50 мл. В случае выпадения анилида в виде масла стимулирование его перехода в твердое состояние производится так же, как описано для эфиров спиртов (см. ранее).

Амины

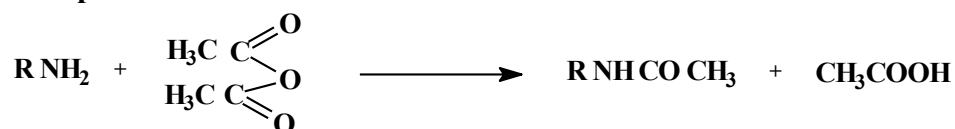
Для идентификации первичных и вторичных аминов получают их бензоильные и ацетильные производные.

Бензоильные производные:



В пробирке суспендируют 0,5 г амина в 10 мл 2 н. раствора NaOH, приливают **небольшими** порциями 1 мл хлористого бензоила (лакриматор, тяга!). После добавления каждой порции пробирку плотно закрывают резиновой пробкой и сильно встряхивают до отсутствия запаха хлористого бензоила. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают 2–3 раза разбавленной NaOH, затем водой, сушат. Подходящим растворителем для перекристаллизации часто бывает спирт.

Ацетильные производные:



В пробирке суспендируют 0,5 г амина в 0,5 мл воды и добавляют смесь 0,5 мл уксусной кислоты и 0,5 мл уксусного ангидрида. Если реакция тот час не начинается, смесь осторожно нагревают 30 мин. Выпавший после охлаждения осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизуют из воды или водного спирта. Иногда для образования осадка требуется нейтрализовать реакционную смесь насыщенным раствором NaHCO₃ (осторожно, вспенивание!).

После очистки исходных веществ и полученных производных определяют их константы и с помощью таблиц 16–20 идентифицируют вещества.

Далее анализируют ИК и УФ спектры идентифицированных веществ и их производных, используя таблицы 21–22.

Таблица 16

Константы контрольных спиртов и их производных

Спирты	Константы		Т. пл. производных, °С	
	Т. кип., °С	n_D^{20}	п-Нитро-бензоаты	3,5-Динитро-бензоаты
1. Метиловый	66	1,3330	96	112
2. Этиловый	78	1,3510	57	94
3. н-Пропиловый	97	1,3856	36	74
4. Изопропиловый	83	1,3776	110	122

5. Аллиловый	97	1,4138	29	50
6. Бутиловый	116	1,3992	36	64
7. Изобутиловый	108	1,3970	68	88
8. втор-Бутиловый	100	1,3947	26	76
9. трет-Бутиловый	83	1,3954	116	143
10. н-Амиловый	138	1,4100	11	46
11. Диэтилкарбинол	116	1,4077	-	97
12. Изоамиловый	132	1,4075	21	62
13. Циклогексанол	161	1,4650	50	112
14. Бензиловый	206	1,5403	86	76
15. Этиленгликоль	198	1,4319	141	160
16. Диэтиленгликоль	245	1,4472	151	149
17. Фурфуриловый	171	1,4845	77	81
18. Метилфенилкарбинол	203	1,5211	-	95
19. Глицерин	290	1,4747	188 (три)	-
20. β-Фенилэтиловый	222	1,5330	-	108
21. Бензгидрол	т.пл. 68	–	131	142
22. Бензоин	т.пл. 134	–	123	-

Таблица 17

Константы контрольных фенолов и их производных

Фенолы	Константы			Т. пл. производных, °С	
	Т.кип ., °С	n_D^{20}	Т.пл ., °С	Бензоаты	Фенокси- уксус- ные кис- лоты
1. Фенол	180		42	71	98
2. м-Крезол	202	1,5438	12	56	102
3. п-Крезол	203	1,5312	36	72	136
4. о-Бромфенол	195	1,5892	6	86	142
5. м-Бромфенол	236	-	32	86	-

6. п-Бромфенол	238	-	63	104	154
7. Гваякол	205	1,5441	28	58	116
8. 2,4-Дихлорфенол	210	-	45	97	-
9. 2,4-Дибромфенол	239	-	40	97	-
10. Гидрохинон	-	-	172	163(моно) 199 (ди)	152 151
11. п-Хлорфенол	217	-	43	93	152
12. о-Нитрофенол	217	-	45	59	156
13. Резорцин	277	-	111	136(моно) 117(ди)	159
14. Пирокатехин	245	-	105	131(моно) 86 (ди)	131
15. Пирогаллол	309	-	133	140(моно) 108 (ди)	-
16. п-Нитрофенол	-	-	114	142	184
17. α-Нафтол	288	-	96	56	190
18. β-Нафтол	295	-	122	107	180
19. м-Нитрофенол	-	-	97	95	153
20. Пикриновая кислота	-	-	122	164	-
21 Салициловая кислота	-	-	159	132	190
22. 2,4-Динитрофенол	-	-	114	72	-

Таблица 18

Константы контрольных карбонильных соединений их производных

Карбонильные соединения	Константы		Т. пл. производных, °С	
	Т. кип. °С	n_D^{20}	2,4-ДНФГ	Семикарбазоны
Альдегиды				
1. Уксусный	21	1,3392 (18°С)	168 (147)	162
2. Пропионовый	49	1,3636	155	89
3. Изомасляный	63	1,3730	182	125
4. н-Масляный	74	1,3843	122	106

5. Хлораль	98	1,4557	131	190
6. н-Валериновый	103	1,3944	98	-
7. Фурфурол	161	1,5261	212 (230)	202
8. Бензальдегид	179	1,5456	235	222
9. Салициловый	196	1,5740	248	231
10. Анисовый	248	1,5764 (13°C)	254	203
11. Коричный	252	1,6195	255	215
12. м-Нитробензальдегид	58 (т.пл.)	-	293 (268)	246
Кетоны				
1. Ацетон	56	1,3591	128	190
2. Метилэтилкетон	80	1,3814 (14°C)	115	146
3. Диэтилкетон	102	1,3939 (17°C)	156	139
4. Пинаколин	106	1,3956	125	157
5. Окись мезитила	130	1,4446	203	164
6. Циклопентанон	131	1,4366	146	205 (210)
7. Ацетилацетон	139	1,4518 (19°C)	209	122(моно) 209(ди)
8. Циклогексанон	156	1,4503 (19°C)	162	167
9. Форон	199	1,4998Ф	112	186
10. Ацетофенон	200	1,5342	250 (237)	199
11. Бензилиденацетон	41 (т.пл.)	-	227	186
12. Бензофенон	48 (т.пл.)	-	238	164
13. Бензоин	134 (т.пл.)	-	245	-

Таблица 19

Константы контрольных карбоновых кислот и их производных

Кислота	Константы			Т. пл. производных, °С	
	Т. кип., °С	n_D^{20}	Т.пл., °С	Амид	Аниlid
1. Уксусная	118	1,3715 (23°С)	-	82	114
2. Пропионовая	141	1,3874	-	79	106
3. Изомасляная	155	1,3991	-	129	105
4. Масляная	163	1,3991	-	116	96
5. Изовалериановая	176	1,4043	-	136	113
6. Валериановая	186	1,4090 (19°С)	-	106	63
7. Монохлоруксусная	189	-	63	120	137
8. Кротоновая	189	-	72	160	118
9. Дихлоруксусная	194	-	10	98	119
10. Трихлоруксусная	197	-	68	141	95
11. Капроновая	205	1,4163	-	100	95
12. α -Броммасляная	217	1,4735	-	-	98
13. Фенилуксусная	265	-	76	157	118
14. Коричная	300	-	135	148	153
15. Олеиновая	-	-	14	76	41
16. Пальмитиновая	-	-	63	106	91
17. Бензойная	-	-	122	129	162
18. Пироглизиновая	-	-	133	141	123
19. Малеиновая	-	-	137	181 (ди-)	187 (ди-)
20. о-Нитробензойная	-	-	146	174	155
21. Адипиновая	-	-	152	220 (ди-)	240 (ди-)
22. Салициловая	-	-	157	139	134
23. α -Нафтойная	-	-	162	202	163
24. п-Толуиловая	-	-	179	159	148
25. Янтарная	-	-	185	260	230 (ди-)
26. п-Хлорбензойная	-	-	243	179	194

Константы контрольных аминов и их производных

Амины	Константы			Т. пл. производных, °С	
	Т. кип., °С	n_D^{20}	Т.пл., °С	Аце- тамид	Бен- замид
1. Этилендиамин	116	1,4500	-	172	249
2. Циклогексиламин	134	1,4372	-	104	149
3. Анилин	183	1,5863	-	114	160
4. Бензиламин	184	1,5441	-	60	105
5. N-Метиламин	196	1,5702	-	-	63
6. о-Толуидин	199	1,5688	-	112	143
7. м-Толуидин	203	1,5686	-	65	125
8. п-Толуидин	-	-	44	120	158
9. о-Хлоранилин	210	1,5895	-	88	99
10. м-Хлоранилин	230	1,5930	-	72	120
11. п-Хлоранилин	-	-	70	179	187
12. о-Анизидин	225	1,5754	-	84	60
13. п-Анизидин	-	-	57	127	154
14. о-Фенетидин	228	1,5557	-	79	104
15. п-Фенетидин	254	1,5650	-	185	173
16. Бензидин	-	-	127	317(ди-)	352 (ди-)
17. м-Броманилин	251	1,6260	18	87	136
18. о-Броманилин	-	-	31	99	116
19. п-Броманилин	-	-	63	168	202
20. Дифениламин	302	-	50	101	180
21. N-Этиланилин	-	-	63	-	60
22. м-Аминофенол	-	-	122	-	174
23. п-Аминофенол	-	-	134	168	234
24. о-Аминофенол	-	-	174	201	182

25. п-Фенилендиамин	-	-	140	304	309
26. п-Нитроанилин	-	-	147	215	199

Таблица 21

Характеристические частоты органических соединений в ИК спектрах

Соединения	Тип колебания	Диапазон частот, см ⁻¹	Интенсивность*	
Алканы, циклоалканы	Валентные С—Н	2962—2926	с — ср	
	асимметричные	2872—2853	с — ср	
Алкены	Деформационные С—Н	1485—1430	ср	
	асимметричные	1380—1340	с	
	симметричные	1680—1600	пер	
	Валентные С=C	3100—3000	ср	
Z-диастереомеры	Валентные =C—H	3100	ср	
	Концевая винильная группа =CH ₂	3000	ср	
	асимметричные	1000—800	с	
	симметричные	730—650	с	
E-диастереомеры	Деформационные =C—H	980—900	с	
Алкины	Валентные C≡C	2300—2100	пер	
	Валентные ≡C—H	3333—3267	с	
	Деформационные ≡C—H	700—610	с	
Арены	Валентные C _{ар} —H	~1600, ~1580, ~1500, ~1450	ср, пер	
	Валентные C _{ар} —H	3100—3000	пер	
	Деформационные C _{ар} —H	900—675	с, пер	
	Деформационные C _{ар} —H	{ 710—690 770—730	{ с, пер с, пер	
	о-дизамещенные	Деформационные C _{ар} —H	770—735	с, пер
	м-дизамещенные	Деформационные C _{ар} —H	{ 710—690 810—750	{ с, пер с, пер
	п-дизамещенные	Деформационные C _{ар} —H	840—810	с, пер
	Спирты	Обертоны деформационных колебаний C _{ар} —H	2000—1600	сл
		Свободные валентные O—H	3650—3580	пер
		Связанные валентные O—H	3550—3200	пер
первичные		Валентные C—O	~ 1050	с
вторичные		Деформационные O—H	1350—1260	с
		Валентные C—O	~ 1100	с
третичные	Деформационные O—H	1350—1260	с	
	Валентные C—O	~ 1150	с	
	Деформационные O—H	1410—1310	с	

Соедин

Фенолы

Простые эфиры

алифатиче

алкиларил

виниловые

Тиолы, тиофе

Сульфоксиды

Сульфоны

Сульфоновые

Амины

первичны

вторичны

алифатиче

ароматиче

Соли аминов

Азосоединени

Диазосоедине

Нитросоедине

ароматиче

алифатиче

Соединения	Тип колебания	Диапазон частот, см ⁻¹	Интенсивность*
С-нитрозосоединения	Валентные NO	1600—1500	с
N-нитрозосоединения	Валентные NO	1500—1430	с
O-нитрозосоединения			
<i>транс</i> -форма	Валентные NO	1680—1650	с
<i>цис</i> -форма	Валентные NO	1625—1610	с
Нитрилы	Валентные C≡N	2260—2220	ср
Имины, оксимы	Валентные C=N	1690—1630	пер
Альдегиды	Валентные C=O		
алифатические		1740—1720	с
α, β-ненасыщенные		1705—1680	с
ароматические		1715—1695	с
	Валентные C—H	2900—2820	сл
		2775—2700	сл
Кетоны	Валентные C=O		
алифатические		1725—1705	с
алкилариловые		1700—1680	с
диариловые		1670—1660	с
1,4-хиноны		1690—1660	с
Карбоновые кислоты	Валентные связанных OH	2700—2500	сл
	Валентные C=O		
алифатические		1725—1700	с
α, β-ненасыщенные		1715—1690	с
ароматические		1700—1680	с
Соли карбоновых кислот	Валентные C=O		
	асимметричные	1610—1650	с
	симметричные	1450—1400	с
Функциональные производные карбоновых кислот			
Сложные эфиры	Валентные C=O		
алифатические		1750—1735	с
α, β-ненасыщенные и ароматические		1730—1717	с
Амиды	Валентные C=O		
	(I амидная полоса)	1700—1630	с
	Свободные валентные N—H	3500—3400	ср
	Связанные валентные N—H	3350—3140	ср
	Деформационные N—H (II амидная полоса)	1620—1510	с

Соединения	Тип колебания	Диапазон частот, см ⁻¹	Интенсивность*
<i>Ангидриды</i>	Валентные C=O		
	асимметричные	1870—1800	c
	симметричные	1790—1740	c
	Валентные C—O	1130—900	c
<i>Галогенангидриды</i>	Валентные C=O	1810—1750	c
<i>Галогенопроизводные</i>	Валентные C—F	1400—1000	c
	C—Cl	800—600	c
	C—Br	600—500	c
	C—I	~500	c

Таблица 22

Полосы поглощения в УФ-спектрах некоторых органических соединений

№ п/п	Соединение	λ_{\max} , нм (ε)	Растворитель
1	Этилен (газ)	165 (15 000*); 193 (10 000)	—
2	Ацетилен (газ)	173 (6000)	—
3	Ацетон	188 (900); 279 (15)	Гексан
4	Ацетальдегид	290 (16)	Гептан
5	Этилацетат	204 (60)	Вода
6	Бутадиен-1,3	217 (21 000)	Гексан
7	Гексатриен-1,3,5	268 (30 000)	Изооктан
8	Бензол	183 (50 000); 204 (8000); 230—260 ряд полос (200)	Циклогексан
9	Нафталин	220 (100 000); 275 (10 000); 297—310 (650)	Этанол
10	Пиррол	208 (15 000); 350 (300)	Гексан
11	Пиридин	251 (2800); 270 (450)	Гексан
12	Толуол	206 (7000); 261(225)	Вода
13	Хлорбензол	210 (7400); 263 (190)	Вода
14	Фенол	210 (6200); 270 (1450)	Вода
15	Анилин	230 (8600); 280 (1430)	Вода
16	Нитробензол	252 (9500); 280 (1000)	Гептан
17	Бензойная кислота	230 (10 000); 270 (800)	Вода
18	Бензальдегид	242 (14 000); 280 (1400); 328 (55)	Гексан
19	Стирол	248 (14 000); 282 (760)	Гексан

Литература

1. А.Е. Агрономов, Ю.С. Шабаров. Лабораторные работы в органическом практикуме. – М.: Химия. 1974. С. 224-241.
2. Л. Мазор. Методы органического анализа. – М.: Мир. 1986. С. 158-169.
3. Практикум по органической химии. Синтез и идентификация органических соединений / Под ред. О.Ф. Гинзбурга и А.А. Петрова. – М.: Высшая школа. 1989. С. 246-270.
4. Ю.К. Юрьев. Практические работы по органической химии. – М.: МГУ. 1961. Вып. 1, 2.
5. А.Я. Берлин. Техника лабораторной работы в органической химии. – М.: Химия. 1973.
6. Общий практикум по органической химии / Перевод с немец. под ред. А.Н. Коста. – М.: Мир. 1965.
7. Основной практикум по органической химии / Перевод с немец. В.М. Потапова. – М.: Мир. 1973.
8. И.И. Грандберг. Органическая химия. Практические работы и семинарские занятия. – М.: Дрофа. 2001. С. 7-122.

9. В.А. Hathaway. An aldol condensation experiment using a number of aldehydes and ketones // J. Chem. Educ., 1987, vol. 64, № 4, P. 367.
10. А. Гордон, Р. Форд. Спутник химика. – М.: Мир. 1976. С. 42

Оглавление

I.	Техника безопасности при работе в лаборатории органической химии	3
II.	Оформление отчета	9
III.	Калибрование термометра	11
	<i>Лабораторная работа</i>	
	Калибрование термометра	13
IV.	Методы выделения, очистки и идентификации органических веществ	15
	<i>Лабораторные работы</i>	
IV. 1.	Перекристаллизация	15
	<i>Лабораторные работы</i>	
	Перекристаллизация	29
	Идентификация вещества методом смешанной пробы	31
IV. 2.	Перегонка	35
	<i>Лабораторные работы</i>	
	Разгонка смеси двух жидкостей	44
	Перегонка в вакууме	53
IV. 3.	Хроматография	60
	<i>Лабораторная работа</i>	
	Хроматография	65
IV. 4.	Экстракция	73
IV. 5.	Возгонка	78
	<i>Лабораторная работа</i>	
	Выделение кофеина из чая	80
V.	Синтезы органических соединений	82
V. 1.	Галогенирование	82
	<i>Лабораторные работы</i>	
	Бромэтан	83
	2-Бромпропан	85
	1,2-Дибромэтан	85
V. 2.	Окисление	87
	<i>Лабораторные работы</i>	
	Получение ароматических карбоновых кислот	89
	Ацетон	90
	Циклогексанон	92
V. 3.	Ацилирование	93
	<i>Лабораторные работы</i>	
	Диизобутиловый эфир винной кислоты	95
	Пропилацетат	99
	Ацетилсалициловая кислота	100
	2-Бензонафтол	101
	Бензимидазол	102

V. 4. Альдольно-кетоновая конденсация	103
<i>Лабораторная работа</i>	
Альдольно-кетоновая конденсация	105
V. 5. Синтезы с помощью металлоорганических соединений . . .	106
<i>Лабораторные работы</i>	
2-Метилбутанол-2	110
3-Метилпентанол-3	111
1,2-Дифенилэтанол	112
Бензгидрол	114
α -Метилстирол	116
V. 6. Диазотирование	117
<i>Лабораторные работы</i>	
Фенол	119
Иодбензол	121
VI. Идентификация органических соединений	123
VI. 1. Установление принадлежности вещества к классу органических соединений	124
VI. 2. Получение функциональных производных	137
Литература	153