

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

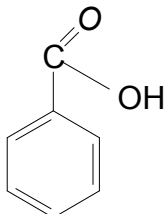
Приведенные в данном разделе работы подготовлены преподавателями кафедры органической химии Санкт-Петербургской государственной лесотехнической академии им. С.М.Кирова для студентов факультета химической технологии и биотехнологии
проф. Крутовым Степаном Миновичем
и доц. Лабутиным Денисом Викторовичем.

ОГЛАВЛЕНИЕ	с.
1. Очистка и выделение органических соединений	4
1.1. Очистка бензойной кислоты	4
1.2. Фракционирование скипидара	5
1.3 Разделение смеси бензойной кислоты и октилового спирта	10
2. Галогенирование	10
2.1. Бромистый этил	13
2.2. Бромистый пропил	14
2.3. п-Йоданилин	15
3. Ацилирование. Получение сложных эфиров	16
3.1. Уксусноизоамиловый эфир	18
3.2. β - Пентаацетилглюкоза	20
3.3. Бензойноэтиловый эфир	21
4. Алкилирование	21
4.1. Дибутиловый эфир	21
4.2. Фенетол	22
5. Синтезы с помощью магнийорганических соединений	23
5.1. 2-Метил-2-бутанол	23
6. Нитрование	25
6.1. м-Динитробензол из нитробензола	27
6.2. п-Нитроанилин	28
7. Сульфирование	28

7.1. Сульфаниловая кислота	28
7.2. β -Нафталинсульфо кислота	29
8. Диязотирование и азосочетание	30
8.1. Фенол	30
8.2. Иодбензол	32
Азосочетание	
8.3. Метилоранж	33
8.4. β -Нафтолоранж	34
9. Амипирование	35
9.1. Бензамид	36
10. Восстановление	36
10.1. Анилин	36
11. Окисление	37
11.1. Бензойная кислота	40
11.2. Антрахинон	41
12. Реакции конденсации и гидридного обмена	41
12.1. Реакция Канниццаро	42
Библиографический список	42
Приложение	
Форма отчета	44

1. Очистка и выделение органических соединений.

1.1. Очистка бензойной кислоты



Реактивы и оборудование:

Бензойная кислота-3 г

Установка для горячего
фильтрования

Стаканы - (100-150 мл)- 2 шт
250- 300мл)-1шт

Нутч-фильтр.

3г загрязненной бензойной кислоты помещают в стакан емкостью 100 мл, заливают 60 мл воды и нагревают при перемешивании стеклянной палочкой до кипения. Если в растворе остается белый осадок бензойной кислоты, добавляют дополнительно 10-15 мл кипящей воды. Кипящий раствор бензойной кислоты отделяют от нерастворимых примесей методом горячего фильтрования, для чего в стакан емкостью 150-200 мл наливают около 20 мл воды (толщина слоя должна быть около 10 мм), закрывают стакан обычной воронкой с фильтром и нагревают на плитке. Когда воронка с фильтром нагреется парами кипящей воды, начинают фильтрование. Растворение бензойной кислоты и подготовку установки для горячего фильтрования начинают одновременно. Фильтрат медленно (не встряхивая) охлаждают. Когда основная масса бензойной кислоты закристаллизуется, стакан с фильтратом охлаждают холодной водой. Полученный продукт отфильтровывают на нутч-фильтре. После высушивания определяют массу и температуру плавления очищенной бензойной кислоты.

Ожидаемый выход: 2,5 г.

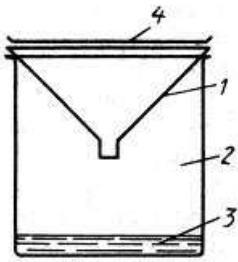


Рис.1.

Установка для горячего
фильтрования

- 1-стеклянная воронка
- 2- стакан
- 3-вода
- 4-бумажный фильтр

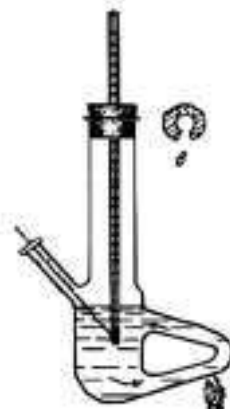


Рис.2.

Прибор для определения
температуры плавления

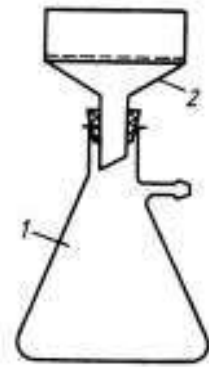


Рис.3.

Нутч - фильтр

- 1-Колба Бунзена
- 2- Воронка Бюхнера

Вопросы:

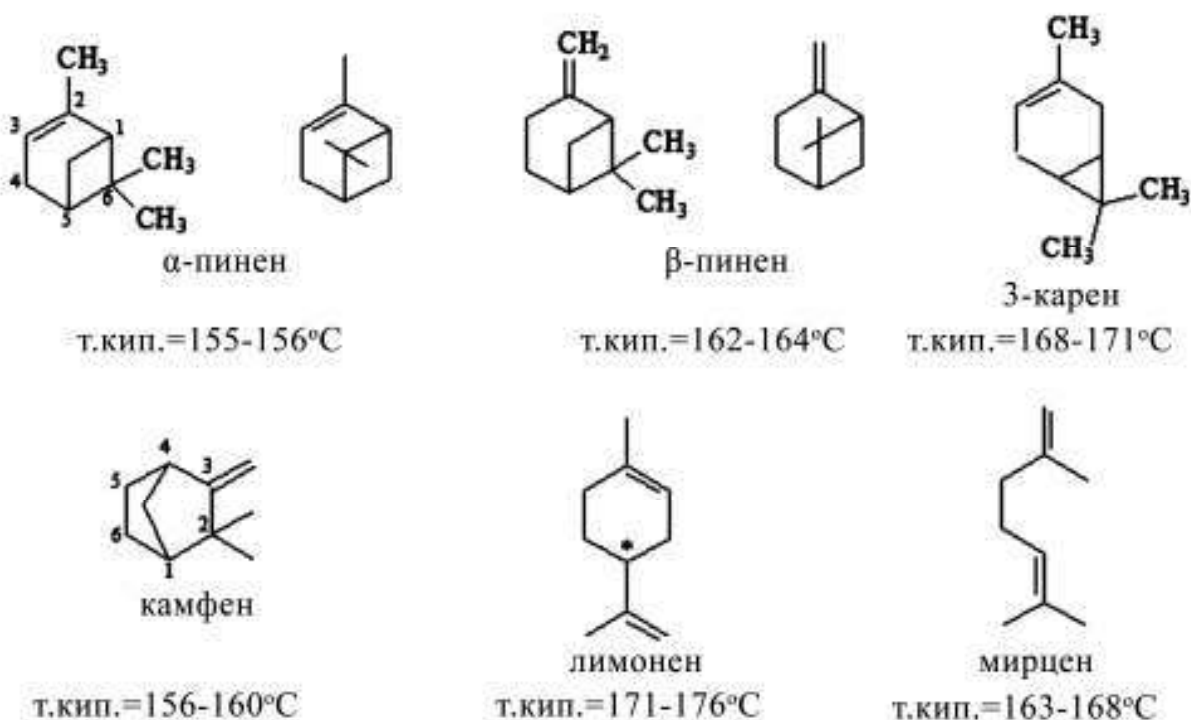
Какие условия кристаллизации позволяют получить наиболее качественные кристаллы?

Что нужно знать, чтобы определить неизбежные потери бензойной кислоты с фильтратом?

1.2. Фракционирование скипидара

Скипидар представляет собой смесь терпеновых углеводородов общей формулы $C_{10}H_{16}$.

В состав живичного скипидара входят следующие терпены:



В небольшом количестве, в скипидаре содержатся также сесквитерпены, терпеновые спирты. Терпеновые углеводороды и другие компоненты можно выделить из скипидара при его перегонке (фракционирование).

Терпены обладают высокой реакционной способностью, которая обуславливается их химическим строением. Наличие в них двойных связей, трех- и четырехчленных циклов делает их способными вступать во многие реакции присоединения. Наиболее же характерной чертой бициклических терпенов является их склонность к изомеризационным превращениям, приводящим иногда к очень глубоким изменениям строения исходного терпена. Эти изомеризационные превращения вызываются действием самых разнообразных агентов, высокой температуры, солнечного света, кислорода воздуха и часто совершаются с большой легкостью. Скипидар очень легко окисляется кислородом воздуха, особенно на свету. В результате этого превращения он желтеет, осмоляется, становится вязким, повышается его показатель преломления, плотность и температура кипения, уменьшается удельное вращение.

При сравнительно недолгом стоянии (8-10 недель) в неплотно закрытых сосудах скипидар приобретает кислую реакцию и сильные окислительные свойства. Такой скипидар выделяет йод из йодистого калия, окисляет закисные соли железа, обесцвечивает раствор индиго и т.д. При длительном соприкосновении с воздухом скипидар "стареет", и из него выпадает осадок. Процесс окисления скипидара представляет собой комплекс различных превращений входящих в него терпеновых

углеводородов. Помимо окисления совершаются и другие побочные реакции. Первоначально образуются гидропероксиды (кислород внедряется в α -положении по отношению к двойной связи. В основу современных взглядов на механизм окисления терпеновых углеводородов положены перекисная теория Баха-Энглера и представления о цепном свободнорадикальном характере окислительных процессов. Согласно названной теории молекулярный кислород первоначально присоединяется по углерод-водородной связи с образованием гидроперекиси типа С-О-О-Н. Образующиеся гидроперекиси терпенов в условиях окисления претерпевают различные превращения. Они подвергаются разложению, взаимодействуют с исходными терпенами и инициируют полимеризацию ненасыщенных соединений. В результате этих превращений, которые часто сопровождаются изомеризацией, образуется сложная и пестрая смесь спиртов, альдегидов, кетонов, кислот, эфиров, полимеров и других соединений. На основании изучения продуктов окисления терпеновых углеводородов признано, что спирты образуются непосредственно из гидроперекисей, карбонильные соединения, могут образовываться также и из спиртов, при дальнейшем их окислении, а кислоты - в результате окисления вторичных продуктов, главным образом, кетонов. Гидроперекиси терпенов взрываются от нагревания и являются сильными окислителями. Присутствие в скипидаре больших количеств гидроперекисей может вызвать при его перегонке бурный процесс окисления и привести вследствие этого к сильному вскипанию жидкости - горячей массы скипидара из перегонной колбы. Поэтому скипидар, длительное время находившийся в соприкосновении с воздухом и сильно окислившись не безопасно подвергать фракционированию без предварительной обработки. Обычно с целью разрушения перекисей скипидар перегоняют с водяным паром. При этом удается не только разрушить перекисные соединения, но и отделить от терпенов ряд продуктов, образовавшихся в процессе окисления и трудно перегоняющихся с водяным паром. Некоторые кислоты сравнительно летучи, и их перед перегонкой с паром удаляют из скипидара промывкой с содовым раствором.

Реактивы и оборудование:

Скипидар - 65 мл

Установка для перегонки с паром

Сода 10 %- 30 мл

Установка для фракционирования

Хлористый кальций

В делительной воронке встряхивают 65 мл скипидара с 10 %-ным раствором соды. После отстаивания скипидара (верхний слой) его сливают в литровую плоскодонную колбу, с помощью стеклянных изогнутых и резиновых трубок (смотри рис.31) соединяют ее с парообразователем, нисходящим холодильником, приемником и скипидар перегоняют с водяным паром.

Перегонку заканчивают, когда соотношение воды и масла в пробе отгона, собираемой периодически в небольшой цилиндр или пробирку, достигнет соотношения 10:1. Дистиллят разделяют с помощью делительной воронки, верхний скипидарный слой сливают в сухую колбу на 100 мл и сушат прокаленным хлористым кальцием в течение 10-12 часов.

Если, после добавления CaCl_2 , произойдет расслоение жидкости и под скипидаром образуется слой насыщенного раствора CaCl_2 (это часто происходит при не тщательном отделении воды), то скипидар осторожно сливают в другую сухую колбу. Вновь всыпают прокаленный хлористый кальций и продолжают сушку. Колбу с сухим скипидаром и CaCl_2 вместе с колбой взвешивают и по разности двух весов определяют количество сухого скипидара.

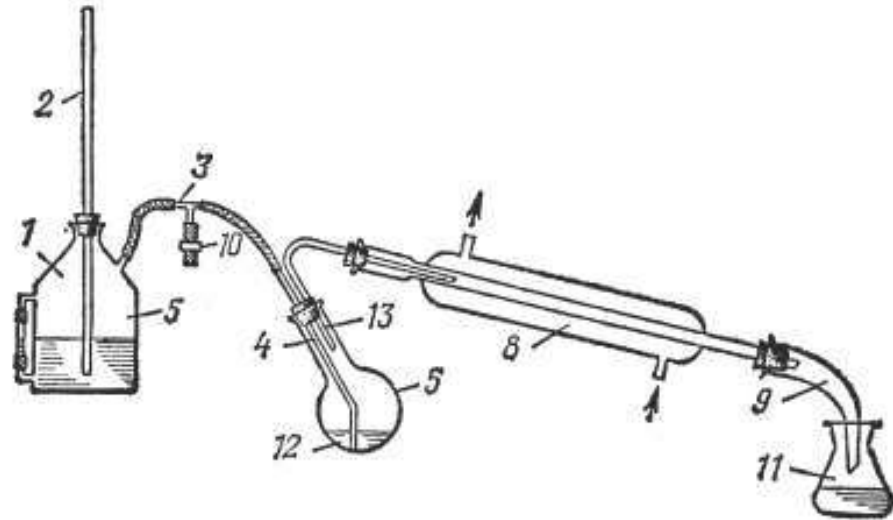


Рис.4. Установка для перегонки с паром.

- | | |
|-------------------------------|---------------------------------|
| 1-паровичок | 7-перегоняемое с паром вещество |
| 2-стеклянная трубка (затвор) | 8- холодильник Либиха |
| 3-соединительный шланг | 9- подвод воды |
| 4-зажим | 10- аллонж |
| 5-стеклянная подводная трубка | 11- приемная колба |
| 6- круглодонная колба | |

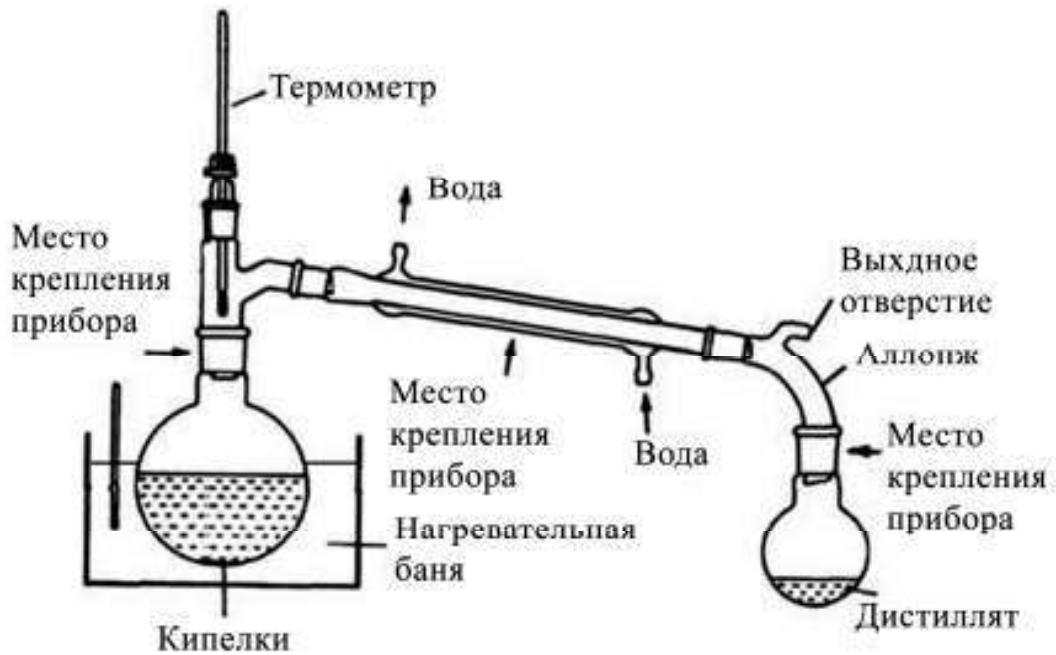


Рис.5. Установка для фракционирования скипидара.

Фракционирование сухого скипидара (рис. 31) проводят из круглодонной колбы на 100 мл соединенной через дефлегматор с термометром и холодильником. Для равномерного кипения в колбу бросают несколько пористых керамических кусочков.

Отдельные фракции собирают в заранее взвешенные колбочки с пробками в следующих интервалах температур:

Результаты фракционирования скипидара

Таблица 1

Фракции, °С							Остаток	Потери		Всего
До	154	154-160	160-166	166-170	170-175	175-179		1	2	
г										
%										

Перегонку скипидара проводят со скоростью, не превышающей 1-2 капли дистиллята в секунду. Скорость регулируют нагревом. После перегонки взвешивают приемники, определяют весовые количества всех фракций и остатка и вносят в таблицу. Весовые данные выражают в % по отношению к первоначально взятой массе скипидара. Для подведения полного материального баланса следует учесть потерю скипидара в результате промывания его содовым раствором, перегонки с водяным паром и сушки с CaCl_2 (потери I-го рода), и потерю при фракционировании (потери 2-го рода). Первая потеря определяется по разности масс скипидара, взятого для работы и высушенного после перегонки с паром. Вторая потеря - по разности между навеской скипидара, взятого для фракционирования и суммой весовых количеств всех фракций и остатка.

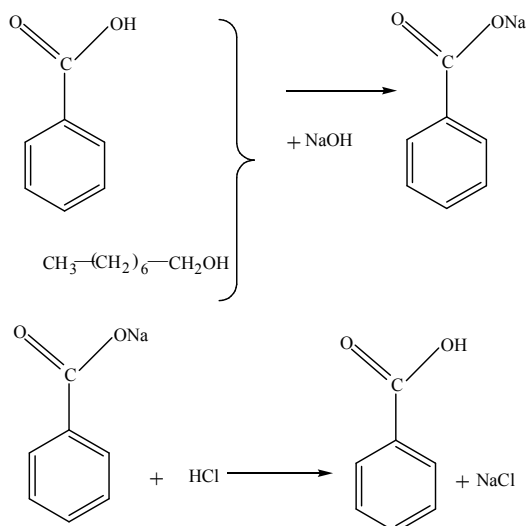
Вопросы:

Для чего необходимо промывать исходный скипидар раствором карбоната натрия?

Почему надо в перегонную колбу помещать "кипелки"?

На какие виды подразделяют скипидары в зависимости от способов его получения?

1.3 Разделение смеси бензойной кислоты и октилового спирта



Реактивы и оборудование:

Бензойная кислота -6,1 г
 Октиловый спирт -12,1 мл
 Щелочь (NaOH), 2н -40мл
 Бензин -70мл
 Осушитель - Na₂SO₄

Коническая колба на 100 мл.
 Установка для перегонки
 при атмосферном давлении.
 Нутч-фильтр.

В коническую колбу на 100 мл помещают 6,1 г. бензойной кислоты и 12,1 мл октилового спирта. Смесь обрабатывают 40 мл. 2н щелочи при перемешивании и проводят экстракцию октилового спирта 70 мл. бензина (трижды, небольшими порциями бензина). Экстракты объединяют, промывают 10мл. NaOH (2н). Бензиновый раствор сушат сульфатом натрия и перегоняют. Отбирают фракцию с температурой кипения выше 180°С. Температура кипения октанола - 185°С. Щелочные растворы после экстракции и промывки объединяют, подкисляют водным раствором HCl (1:1) до явно кислой реакции и после охлаждения отфильтровывают бензойную кислоту, которую затем перекристаллизовывают из воды.

Вопрос:

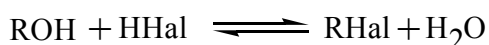
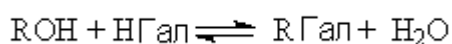
Какое ориентировочное количество воды следует взять для перекристаллизации бензойной кислоты?

2. Галогенирование

Галогенированием называется процесс введения в молекулу органического соединения одного или нескольких атомов галогена с образованием связи углерод-галоген. Способы введения галогена в органические соединения могут быть подразделены на следующие две группы:

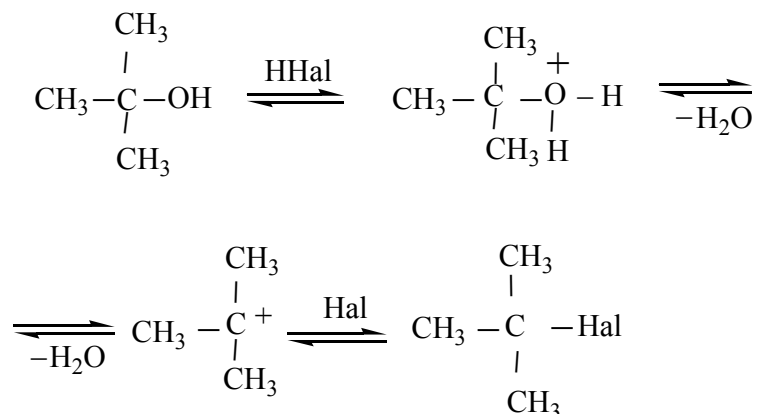
а) – прямое галогенирование – замещение водорода галогеном, присоединение галогеноводородов и галогенов к кратным связям;

б) – не прямое галогенирование – замещение на водород гидроксильной группы в спиртах и карбоновых кислотах, кислорода в карбонильных соединениях и диазогруппы в ароматических диазосоединениях. Здесь мы рассмотрим только реакцию замещения - OH-группы в спиртах на галоген. Замещение на галоген гидроксильной группы спирта осуществляется действием соответствующих галогеноводородных кислот, галогенидов фосфора, хлористого и бромистого тиониллов. Действие на спирты галогеноводородных кислот протекает по уравнению

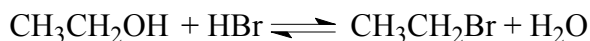
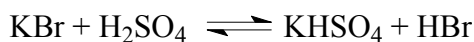


Так как реакция является обратимой, то обычно применяют концентрированные галогеноводородные кислоты или спирт насыщают газообразным галогеноводородом.

По своей реакционной способности в реакции замещения гидроксильной группы в спиртах галогеноводороды располагаются в ряд: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$. Скорость реакции в значительной степени зависит от строения спирта. Замещение гидроксила легче всего происходит в третичных спиртах, потом во вторичных и труднее всего в первичных. Такое различие в реакционной способности спиртов различного строения объясняется электронодонорным влиянием алкильных групп, способствующих отщеплению гидроксила.



Для проведения реакции вместо галогеноводородной кислоты можно брать ее соль и серную кислоту. Галогеноводород удобно получать непосредственно в процессе синтеза. Для этого, например, используют H_2SO_4 и KBr



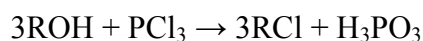
Йодистый углерод не всегда может быть применен для превращения спиртов в йодопроизводные, так как он может восстанавливаться образующиеся йодистые алкилы и превращать их в углеводороды.

Взаимодействие ароматических спиртов, имеющих гидроксильную группу в α -положении, с галогеноводородами протекает легче, чем с алифатическими спиртами. С фенолами эта реакция не идет.

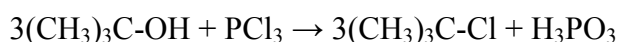
Реакции спиртов с галогенидами фосфора протекают значительно легче, чем с галогеноводородными кислотами и не являются обратимыми. Так, например, взаимодействие пятихлористого фосфора со спиртами протекает необратимо по уравнению



Для получения из спиртов бромистых и йодистых галогеналкилов применяются соответственно трехбромистый и трихлористый фосфор

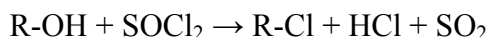


Треххлористый фосфор реагирует со спиртами, в зависимости от их строения, по-разному. Третичные спирты превращаются в соответствующие алкилхлориды



Первичные и вторичные спирты образуют в этих условиях главным образом эфиры фосфористой кислоты.

Хлористый тионил SOCl_2 удобный реагент для получения алкилхлоридов.



Достоинством этого реагента является то, что образующиеся в ходе реакции HCl и SO_2 – газообразные вещества, легко отделяемые от целевого продукта.

Вопросы к теоретической части зачета по синтезу:

Галогенирующие агенты.

Методы прямого галогенирования алифатических предельных и непредельных углеводородов, методы введения галогена в бензольное ядро и боковую цепь. Механизмы реакций радикального замещения и присоединения, электрофильного замещения и присоединения. Методы непрямого галогенирования: замещение на галоген гидроксильной группы в спиртах, кислотах.

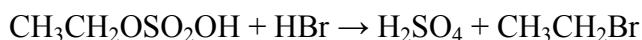
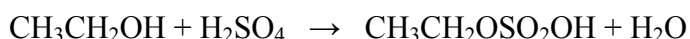
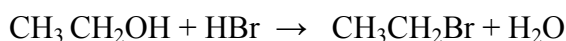
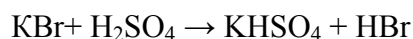
Механизмы нуклеофильного замещения $\text{S}_{\text{N}}1$ и $\text{S}_{\text{N}}2$, факторы, от которых зависит направление реакции.

Примеры галогенирования фенолов, анилина, нафталина, алканов, алкенов.

Вопросы:

1. Рассмотрите механизм взаимодействия пропилена, пентена-1, бутена-2 с хлором в различных условиях.
2. Приведите механизм реакции взаимодействия пропилена с Cl_2 в водной среде.
3. С помощью, каких реакций можно превратить пентен-1 в пентин-2/.
4. Как из 1,2-дибромпентана получить 2,2-дибромпентан.
5. Получить п-бромтолуол из толуола и п-бромнитробензол из бензола.
6. Из толуола получите п-цимол, для толуола напишите реакции хлорирования на свету и в присутствии катализатора.

2.1. Бромистый этил



Реактивы и оборудование:

Спирт этиловый – 20 мл

Калий бромистый-25 г

Серная кислота-25 мл($d=1,82$)

Хлористый кальций ~2-3г

Колба Вюрца (0,5 л.)

Делительная воронка.

Установка для перегонки

при атмосферном давлении.

В колбу Вюрца (0,5 л.), содержащую 17,5 мл воды и 20 мл этилового спирта, постепенно приливают при постоянном охлаждении и перемешивании 25 мл концентрированной серной кислоты. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры. Собирают установку для перегонки. Так как бромистый этил сильно летуч, то его собирают под водой. Для этого в плоскодонную колбу (100 мл.) наливают воду и погружают в неё кончик аллонжа. Как только будет собрана установка, в колбу Вюрца насыпают 25 г порошкообразного бромистого калия, горло колбы плотно закрывают резиновой

пробкой и реакцию смесь нагревают на закрытой плитке так, чтобы реакция смесь не слишком пенилась. Когда на дно приемника перестанут опускаться маслянистые капли бромистого этила, нагревание прекращают. С помощью делительной воронки бромистый этил отделяют от воды, сушат хлористым кальцием (2-3 г) и перегоняют из небольшой колбы.

Температура кипения чистого бромистого этила: 38°C.

Ожидаемый выход: 17-20 г

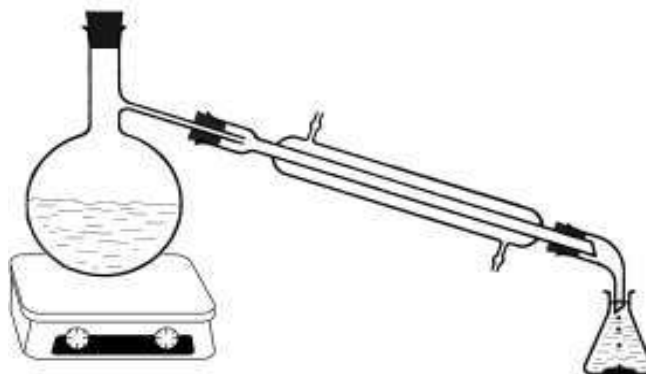


Рис.6. Установка для синтеза бромистого этила

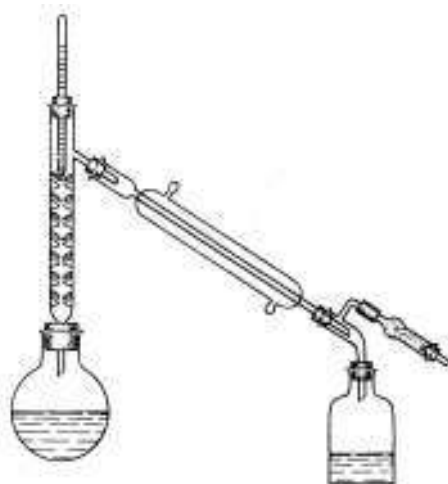
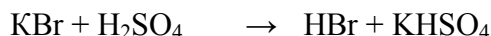


Рис.7. Установка для перегонки бромистого этила

2.2. Бромистый пропи́л



Реактивы и оборудование:

Бромистый калий - 4,3 г
Спирт пропиловый - 3 мл
Серная кислота (d = 1,84) - 9,2 г

Круглодонная колба
с длинным горлом на 25-50 мл,
Мерный цилиндр на 10 мл
Водяной холодильник
Прибор для простой перегонки,
Делительная воронка на 25 мл,
Пипетка

Реакция непрямого галоидирования проводится при нагревании на плитке при одновременном отгоне образовавшегося пропи́лбромида во избежание гидролиза. Для этого в круглодонную колбу вливают спирт, добавляют 2 мл воды и, охлаждая струей водопроводной воды, приливают рассчитанный объем концентрированной серной кислоты. В охлажденную до комнатной температуры смесь добавляют растертый бромистый калий. Колбу Вюрца присоединяют к холодильнику Либиха. Присоединяют термометр. При использовании закрытой электроплитки между плиткой и колбой должен быть воздушный зазор около 1 см. Приемником служит коническая колба на 100 мл, заполненная водой так, чтобы аллонж слегка касался воды. В приемник добавляют кусочки льда для предотвращения потерь. Нагревание проводят до тех пор, пока не прекратится выделение тяжелых капель, которые оседают на дне приемника.

Выделение продукта осуществляется после проведения реакции галогенирования. Отделение продукта от воды проводится в делительной воронке. Пропи́лбромид собирают в сухой приемник и сушат кусочками прокаленного хлорида кальция.

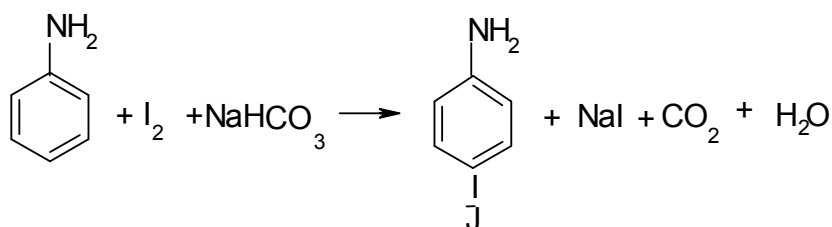
Через 15-20 минут продукт декантируют в сухую перегонную колбу и перегоняют на водяной бане в интервале температур 69-70 °С..

Ожидаемый выход: 2-2,5 г.

По данной методике можно получить изопропи́лбромид, бутилбромид, изобутилбромид и вторичный бутилбромид. При расчетах следует учитывать физические константы исходных веществ, необходимых для получения продуктов. Количество веществ необходимо брать в соответствии с рассмотренной выше методикой. При очистке продуктов необходимо учитывать их температуры кипения и собирать соответствующую фракцию.

2.3. п-Йоданилин

Схема прямого йодирования ароматического ядра, содержащего электронодонорный заместитель:

**Реактивы и оборудование:**

Анилин - 2,2 г

Гидрокарбонат натрия - 3 г

Йод - 5 г

Стакан на 50 мл

Магнитная мешалка

Круглодонная колба на 50 мл

Обратный водяной холодильник.

В стакан приливают рассчитанный объем анилина, добавляют гидрокарбонат натрия и 20 мл воды. Температура смеси не должна превышать 12-15°C, при необходимости добавляют небольшое количество льда. Затем пускают в ход мешалку и прибавляют к реакционной смеси истолченный в фарфоровой ступке порошок йода, порциями по 1-1,2 г через каждые 3-5 минут таким образом, чтобы все прибавление закончить в течение получаса, после чего перемешивание продолжают еще 20-30 минут. За это время реакция заканчивается и окраска, обусловленная йодом, практически исчезает.

Сырой п-йоданилин, выпавший в виде темной кристаллической массы, отфильтровывают и отделяют на нутч-филт্রে.

п-Йоданилин очищают, нагревая его в колбе с обратным холодильником с 15 мл петролейного эфира на водяной бане при температуре не выше 75-80°C, иначе может произойти осмоление продукта. Смесь взбалтывают в течение 15 минут, и затем горячий раствор отфильтровывают, закрыв воронку часовым стеклом. Колбу с фильтратом для охлаждения помещают в емкость содержащую смесь льда с соли.

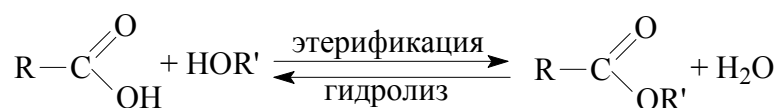
п-Йоданилин выпадает в виде почти бесцветных игл, его отсасывают и сушат на воздухе. Фильтрат выливают обратно в колбу, где остался еще осадок реакционной смеси, смесь снова нагревают, и раствор отфильтровывают в другой приемник. Фильтрат охлаждают, выпавший п-йоданилин снова отсасывают и сушат.

Ожидаемый выход: 3,3-3,7 г

Температура плавления 62-63 °С.

3. Ацилирование. Получение сложных эфиров**Получение сложных эфиров**

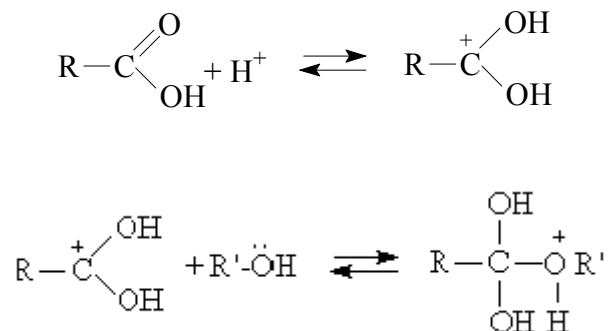
Этерификация. Одним из наиболее важных способов получения сложных эфиров является реакция этерификации. Она обратима и протекает по схеме:



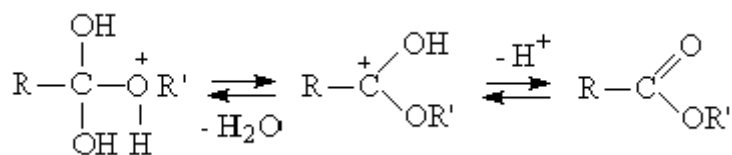
В качестве катализатора чаще всего применяют небольшие каталитические количества серной кислоты. Обычно количество кислоты составляет 5-10% от веса взятого для реакции спирта. Исследованиями Н.А. Меншуткина было показано, что легче всего сложные эфиры получают из первичных спиртов и

низкомолекулярных кислот. Вторичные спирты реагируют труднее. Эфиры третичных спиртов получают с небольшим выходом, так как третичные спирты в присутствии минеральных кислот легко отщепляют воду и превращаются в непредельные углеводороды. На ход реакции оказывает влияние и строение карбоновой кислоты. Чем больше число и объем радикалов в α -положении по отношению к карбоксильной группе, тем меньше скорость этерификации.

Этерификация карбоновых кислот, катализируемая кислотами, протекает через стадию присоединения протона к карбонильному кислороду



Вслед за этим происходит присоединение молекулы спирта за которым следует последовательное отщепление воды и протона



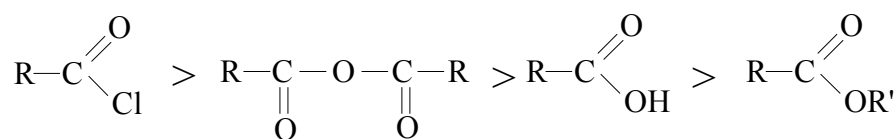
Поскольку реакция этерификации является обратимой, то выход эфира тем больше, чем в большем избытке взят спирт или кислота и чем полнее удаляется из реакционной смеси сложный эфир и вода. Так, например, при получении уксуснобутилового эфира удаляется вода, которая отгоняется из реакционного сосуда в виде азеотропной смеси.

Гидролиз сложных эфиров карбоновых кислот можно осуществить в щелочной или в кислой среде или в присутствии ферментов (энзимов) и других специальных катализаторов. Обычно сложные эфиры гидролизуются в присутствии кислот медленнее, чем под влиянием щелочей.

Механизм гидролиза, катализируемого кислотами, аналогичен механизму образования сложного эфира из карбоновой кислоты и спирта. Гидролиз в щелочной среде применяется для количественного анализа сложных эфиров.

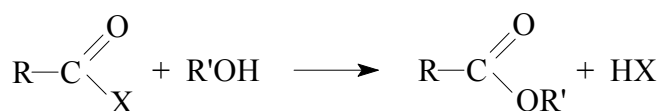
Получение сложных эфиров действием ангидридов и хлорангидридов кислот на спирты и фенолы.

Ангидриды и хлорангидриды кислот являются более сильными ацилирующими средствами, чем кислоты. Это объясняется тем, что величина положительного заряда на атоме углерода карбонильной группы в этих соединениях больше, чем в карбоновой кислоте. Производные кислот по уменьшению величины положительного заряда на атоме углерода карбонильной группы располагаются в ряд:



Ангидриды и хлорангидриды кислот применяются в тех случаях, когда реакция этерификации идет с трудом или провести ее с приемлемым выходом вообще не удается.

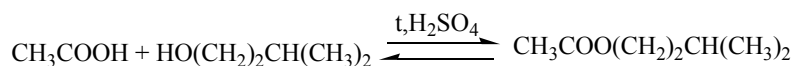
Ацилирование как алифатическими, так и ароматическими ангидридами и хлорангидридами кислот удобно проводить в растворе пиридина. В этих условиях ацилирование может происходить количественно. Реакция ангидридов и хлорангидридов кислот может быть выражена следующей схемой:



Вопросы для самостоятельной работы:

1. Приведите 5 способов получения этилацетата.
2. Написать механизм реакции получения изопропилацетата реакциями:
 - а) этерификации; б) ацилированием изопропилового спирта уксусным ангидридом.
3. Какой эфир получается с большей скоростью: пропилформиат или пропилпропионат, третичный бутилацетат или вторичный бутилацетат, этилацетат или этилформиат?
4. Приведите реакции кислотного и щелочного гидролиза сложных эфиров.
5. Роль серной кислоты в реакции этерификации.
6. Сравните реакционную способность уксусного ангидрида, хлорангидрида, уксусной кислоты в реакции ацилирования спиртов, фенолов.
7. Реакции с использованием кетена

3.1. Уксусноизоамиловый эфир



Реактивы и оборудование:

Уксусная кислота - 6мл
Изоамиловый спирт - 10мл
Серная кислота (конц.)

Колба круглодонная на 25 мл
Обратный холодильник
Ловушка для воды.
Делительная воронка
Колба коническая на 25 мл
Установка для перегонки при атмосферном давлении

Собирают установку для получения эфиров (рис.34). В круглодонную колбу помещают смесь уксусной кислоты и изоамилового спирта, прибавляют 2 -3

капли концентрированной серной кислоты, тщательно перемешивают. В колбу бросают "кипелку" для равномерного кипения. Смесь кипятят на электроплитке.

Примерно через час после закипания реакционной смеси в ловушке собирается вода в количестве, почти равном рассчитанному количеству, что свидетельствует об окончании реакции.

Содержимое колбы охлаждают, реакционную массу и конденсат из ловушки сливают в делительную воронку, промывают водой, раствором соды и снова водой. Полученный сложный эфир (верхний слой) отделяют в делительной воронке и сушат сульфатом натрия. Затем продукт перегоняют с дефлегматором. Основная масса отгоняется при температуре 138-142 °С. Подобным образом можно получить уксуснобутиловый и уксусноизобутиловый эфиры.

Ожидаемый выход: 5,5-6 г



Рис. 8. Установка для получения эфиров

В таблице 2 приведены характеристики ряда сложных эфиров уксусной кислоты.

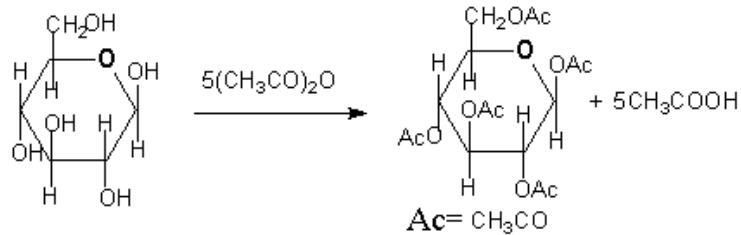
Характеристика ряда сложных эфиров уксусной кислоты

Таблица 2

Алкилацетаты	Мол. масса	т. кип.	Плотность г/см ³	n_D^{20}
Метилацетат	74	57	0,9317	1,3617
Этилацетат	88	77	0,9008	1,3723
Пропилацетат	102	102	0,8865	1,3843
Изопропилацетат	102	89	0,8718	1,3775
Бутилацетат	116	126	0,8813	1,3948
Изобутилацетат	116	117	0,8723	1,3901
втор-Бутилацетат	116	112	0,87 18	1,3890
Амилацетат	130	149	0,8749	1,4025
Изоамилацетат	130	142	0,8735	1,4008
Циклогексилацетат	142	173	0,9668	1,4417

Вопросы: Как влияет количество катализатора на скорость реакции?
Объясните смысл промывки получаемого сырого эфира.

3.2. β- Пентаацетилглюкоза



Реактивы и оборудование:

Глюкоза безводная-1г
Ацетат натрия - 0,5 г
Уксусный ангидрид - 5 г (4,6 мл)

Колба круглодонная на 25 мл
Хлоркальциевая трубка
Обратный холодильник



Рис.9. Установка для получения β- пентаацетилглюкозы

1.Реакционная колба 2.Обратный холодильник 3. Хлоркальциевая трубка

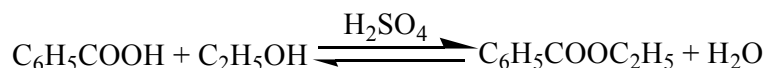
Измельченную глюкозу(1г) тщательно смешивают с 0,5 г безводного ацетата натрия, помещают в круглодонную колбу и добавляют туда уксусный ангидрид. К колбе присоединяют обратный холодильник с хлоркальциевой трубкой и нагревают на кипящей водяной бане 1,5 часа. После этого жидкость выливают тонкой струйкой (при помешивании) в стакан с 35 - 40 мл воды со льдом. Выпавшую массу тщательно растирают под водой палочкой до образования хлопьев и оставляют стоять на 1-1,5 часа для разложения всего уксусного ангидрида. Затем кристаллическую массу отфильтровывают

на вакуумном мини-филт্রে, хорошо отжимают и перекристаллизовывают из этилового спирта (8-10мл)

Ожидаемый выход: 1,7 - 1,9 г.

Вопрос: Приведите уравнения реакций D-глюкозы, D-маннозы, D-галактозы, D-фруктозы, мальтозы с уксусным ангидридом.

3.3. Бензойноэтиловый эфир



Реактивы и оборудование:

Бензойная кислота - 15 г	Круглодонная колба
Этиловый спирт (абс.) - 39 г (50 мл)	Обратный водяной холодильник
Серная кислота (d = 1,84) - 2,8 г	Колба Вюрца 150 мл;
Диэтиловый эфир - 60 мл	Хлоркальциевая трубка
Карбонат натрия (5 %-ный р-р)	Водяная баня, термометр
Сульфат натрия (безводный).	

Этерификация. В круглодонную колбу помещают 15 г бензойной кислоты, 50 мл абсолютного этилового спирта, 1,5 мл концентрированной серной кислоты. Колбу закрывают пробкой с обратным холодильником, к которому присоединена хлоркальциевая трубка, и кипятят на водяной бане в течение 4 часов.

Очистка продукта от примесей. После окончания реакции избыток этилового спирта отгоняют, остаток переносят в делительную воронку со 100 мл воды. Бензойноэтиловый эфир извлекают тремя порциями эфира по 20 мл. Эфирный экстракт промывают 5%-ным раствором карбоната натрия для удаления бензойной кислоты, затем водой и сушат безводным сульфатом натрия. Эфир отгоняют на водяной бане из колбы Вюрца. Фракционная перегонка продукта. Остаток после отделения диэтилового эфира подвергают фракционной перегонке на песочной бане, собирая фракцию с температурой кипения 210-212 °С.

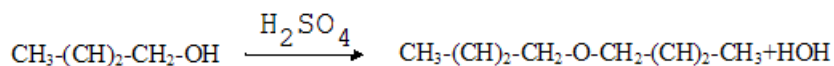
Ожидаемый выход: ~15 г

Бензойноэтиловый эфир (этиловый эфир бензойной кислоты, этилбензоат) - бесцветная жидкость, растворяется в этиловом спирте, диэтиловом эфире, хлороформе, мало растворим в воде (0,08 г в 100 мл). Температура кипения 212,6°С; плотность 1,0470; показатель преломления 1,5068.

4. Алкилирование

Алкилирующие агенты: галогенопроизводные, спирты, алкены, алкилсульфаты. Реакция Фриделя-Крафтса. Алкилирование спиртов, фенола. Свойства простых эфиров

4.1. Дибутиловый эфир



Реактивы, оборудование:

Бутиловый спирт - 18 мл	Круглодонная колба -50 мл
Серная кислота, конц. - 2,5 мл	Обратный холодильник.
Едкий натр (2н),	Ловушка для воды.
Безводный серноокислый натрий,	
Хлористый кальций (насыщенный раствор).	

Собирают прибор, как показано на рис.36. Свежеперегнанный бутиловый спирт(18 мл) и 2,5 мл концентрированной серной кислоты тщательно перемешивают в круглодонной колбе ёмкостью 50 мл. В колбу бросают несколько кусочков глиняной тарелки и осторожно кипятят смесь. Реакцию заканчивают, когда будет собрано около 70% от вычисленной по уравнению реакции воды. Доводить реакцию до конца не следует, так как по мере накопления эфира повышается температура кипения смеси и усиливаются побочные реакции. Реакционную смесь охлаждают, переливают в нее содержимое ловушки и жидкость из колбы вливают в делительную воронку с водой. После встряхивания и отстаивания отделяют нижний водный слой, добавляют в него воду и, если при этом не будет отстаиваться некоторое количество эфира, отбрасывают водный слой. Оставшийся в делительной воронке верхний слой отделяют, промывают 2н раствором щелочи до щелочной реакции промывных вод, затем водой, после этого насыщенным раствором хлористого кальция и сушат безводным серноокислым натрием. Перегоняют эфир с небольшим дефлегматором, собирая фракцию в пределах 140 - 143°C. Чистый дибутиловый эфир кипит при 142,5°C

Ожидаемый выход: ~ 7 г.

Диизобутиловый эфир получают таким же способом. Т кип.= 122 - 122,5°C.

Эфиры перегонять досуха нельзя, так как они могут содержать перекисные соединения.

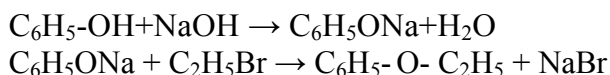
Вопросы:

Напишите побочную реакцию дегидратации спирта при получении простого эфира.

Приведите механизмы дегидратации спиртов с образованием простого эфира и алкена.

Какова цель промывок водой, щелочным раствором и насыщенным раствором CaCl₂.

4.2.Фенетол



Реактивы и посуда:

Фенол -9,4 г(0,1 моля)	Круглодонная колба(250 мл)
Бромистый этил-14 г	Обратный холодильник,
Натрий едкий - 4,0 г	Двурогий форштос.
Этиловый спирт	Установка для перегонки
Диэтиловый эфир	при атмосферном давлении

Хлористый кальций
Едкий натрии (2н р-р)

В круглодонной колбе емкостью 250 мл, снабженной двурогим форштосом и обратным холодильником растворяют при перемешивании и нагревании на водяной бане 4 г едкого натра в 30 мл спирта. По охлаждении раствора к нему прибавляют фенол и бромистый этил. Смесь нагревают до слабого кипения на водяной бане до тех пор, пока спиртовый раствор не перестанет показывать щелочную реакцию. Затем колбу соединяют с нисходящим холодильником, отгоняют максимально полно спирт и прибавляют к остатку небольшое количество воды для растворения образовавшегося при реакции бромистого натрия. Фенетол извлекают эфиром, эфирный раствор отделяют при помощи делительной воронки, взбалтывают с разбавленным раствором едкого натра (2н) для удаления, не вступившего в реакцию фенола и сушат хлористым кальцием. Отгоняют эфир, заменяют обычный холодильник небольшим воздушным холодильником и при температуре 167-172°C перегоняют фенетол.

Ожидаемый выход: ~ 9 г.

Фенетол - бесцветная жидкость, с характерным запахом, температура кипения-169°C, плотность-0,9702. Реакцию его получения ведут в спиртовом растворе, спирт хорошо растворяет и фенолят натрия, и бромистый этил, обеспечивая тем самым легкое протекание реакции.

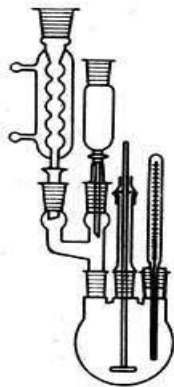


Рис.10.. Установка для получения фенетола

Вопросы:

Объясните изменения рН среды в ходе реакции.

Перечислите возможные побочные реакции в ходе синтеза.

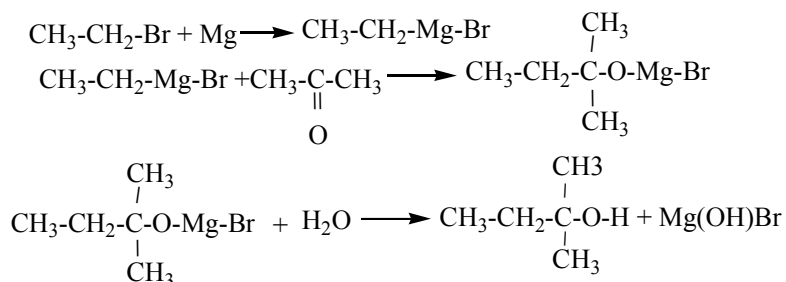
Приведите реакции поясняющие механизм этих реакций.

5. Синтезы с помощью магний органических соединений

Получение магнийорганических соединений и их строение.

Реакции магнийорганических соединений с водой, спиртами, кислотами, ацетиленом, аминами, углекислым газом.

5.1. 2-Метил-2-бутанол



Реактивы,

Магний - 2,4 г
 Бромистый этил--10,9 г
 Ацетон - 5,8 г
 Абсолютный эфир - 35 мл
 Эфир для экстракции - 30 мл
 Раствор NH₄Cl

оборудование:

Трехгорбая колба на 150 мл
 Капельная воронка
 Обратный холодильник
 Мешалка с затвором
 Хлоркальциевая трубка

Собирают прибор, как изображено на рис. В колбу помещают кристаллик йода, который сверху засыпают стружками магния. Затем колбу слегка нагревают, пока не начнут появляться фиолетовые пары йода. После охлаждения в колбу добавляют 15 мл абсолютного эфира.

В капельную воронку наливают раствор 10,9 г бромистого этила в 10 мл абсолютного эфира, пускают в ход мешалку и прикапывают этот раствор к магнию с такой скоростью, чтобы эфир спокойно кипел. Если при добавлении первой порции раствора бромистого этила начинается бурная реакция, то колбу можно охладить погружением в баню с холодной водой. После прибавления всего бромистого этила и растворения почти всего магния колбу нагревают некоторое время (20—25 мин) на водяной бане. Затем колбу охлаждают ледяной водой и по каплям добавляют раствор 5,8 г ацетона в 10 мл абсолютного эфира.

После того как реакция закончится, реакционную массу нагревают на водяной бане 20 мин. Вновь охлаждают колбу льдом и разлагают смесь насыщенным раствором хлористого аммония. Эфирный раствор отделяют, водный раствор дважды (по 15 мл) экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки соединяют с ранее отделенным эфирным раствором, сушат прокаленным поташом. Эфир отгоняют на водяной бане с дефлегматором, а остаток перегоняют. Собирают фракцию с температурой кипения 100-105°С.

Ожидаемый выход: 2,5-3,5 г.

По аналогичной методике можно получить: 2-метил-2-пентанол, т. кип. 120-121,5°С; 3-метил-3-пентанол, т. кип. 122-123°С; 3-метил-3-гексанол, т. кип. 139°С; 3-метил-3-гептанол, т. кип. 161°С.

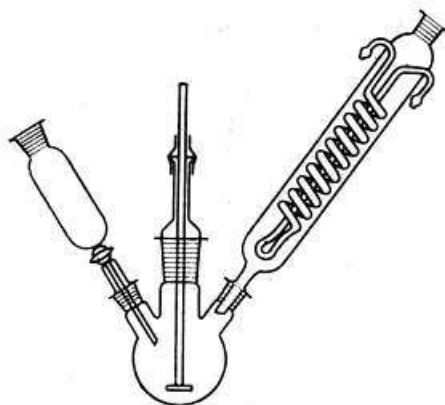


Рис. 11. Установка для получения магнийорганических соединений и синтеза спиртов с их участием. Капельная воронка и обратный холодильник должны быть снабжены хлоркальциевыми трубками

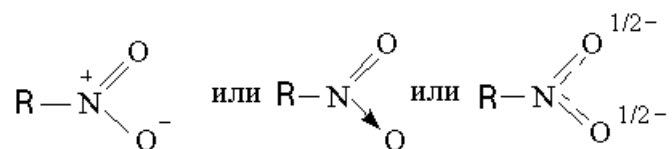
Вопросы:

Как влияет возможное попадание даже небольших количеств воды на разных стадиях синтеза? Покажите возможные реакции.

Приведите уравнения реакций получения вторичных и третичных спиртов.

6. Нитрование

Строение нитрогруппы можно представить следующим образом:



Нитрованием называют процесс введения нитрогруппы $-\text{NO}_2$ в органические соединения, в результате которого образуется связь $\text{C}-\text{NO}_2$. Чаще всего введение нитрогруппы осуществляется в результате замещения водорода нитрогруппой, такой процесс называют прямым нитрованием.

Наибольшее значение в лабораторной и промышленной практике имеет нитрование ароматических соединений, которое и будет рассмотрено ниже.

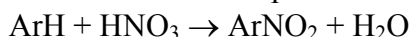
Замещение водорода нитрогруппой производится с помощью нитрующих агентов, в качестве которых применяются:

- 1) смесь концентрированных азотной и серной кислот (нитрующая смесь);
- 2) азотная кислота различной концентрации;
- 3) нитриты щелочных металлов в присутствии серной кислоты;
- 4) оксиды азота и другие реагенты.

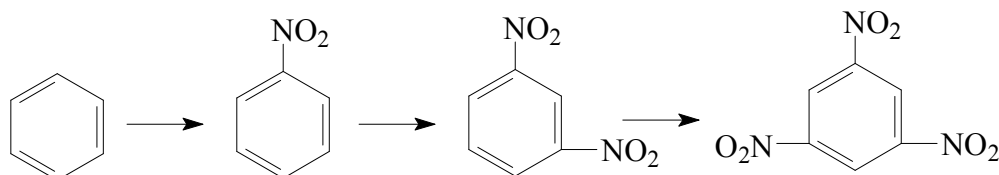
Нитрование нитрующей смесью. Нитрующая смесь – смесь концентрированных азотной и серной кислот. Оптимальный состав нитрующей смеси зависит от строения нитруемого соединения.

Для приготовления нитрующей смеси применяют смесь концентрированных азотной и серной кислот, вместо последней иногда используют моногидрат (100%) или олеум с различным содержанием серного ангидрида (10-20% и выше).

Нитрование ароматических соединений представляет собой типичную реакцию электрофильного замещения в ароматическом ядре



Реакцию нитрования проводят при энергичном перемешивании и строгом соблюдении температурного режима. Чаще всего прибавляют нитрующую смесь к ароматическому соединению. Для получения того или иного нитросоединения



имеется своя оптимальная температура, которая может изменяться в широких пределах (обычно от 0 до 100-110⁰С).

При проведении нитрования необходимо учитывать, что эта реакция является экзотермическим процессом (тепловой эффект реакции около 150 кДж/моль⁻¹). Температурный режим поддерживают хорошим охлаждением реакционной смеси и скоростью прибавления нитрующей смеси.

Для успешного проведения нитрования перемешивание имеет очень большое значение, так как реакционная смесь в большинстве случаев гетерогенна. Помимо этого перемешивание необходимо для устранения местных перегревов.

При нитровании нитрующей смесью, как правило, на 1 моль нитруемого вещества берут 0.97-1 моль азотной кислоты.

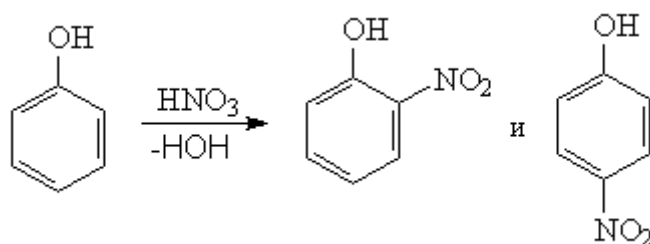
При нитровании ароматических соединений введение нитрогруппы в ароматическое ядро происходит в соответствии с правилами замещения. Электронодонорные заместители направляют нитрогруппу преимущественно в о- и п-положения и облегчают (кроме галогенов) замещение. Поэтому ароматические соединения, содержащие заместители I рода, нитруются в более мягких условиях, чем бензол.

Заместители II рода направляют нитрогруппу преимущественно в м-положение и затрудняют вступление нитрогруппы в бензольное ядро. Так, например, нитробензол получается из бензола нитрованием нитрующей смесью при 40-50⁰ С, тогда как м-динитробензол – нитрованием при 75-80⁰ С и более концентрированными кислотами.

Введение третьей нитрогруппы требует еще более жестких условий.

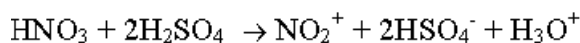
Симм-тринитробензол (1,3,5-тринитробензол) получают из м-динитробензола нитрованием в течение 5 дней нитрующей смесью, состоящей из дымящей азотной кислоты и олеума, при 100-110⁰ С.

Разбавленная азотная кислота применяется для нитрования некоторых реакционноспособных ароматических соединений, например фенола.



Механизм нитрования нитрующей смесью.

Нитрование органических соединений нитрующей смесью происходит по ионному механизму. Это типичная реакция электрофильного замещения. Нитрующим агентом является ион нитрония, образованию которого в нитрующей смеси способствует серная кислота:



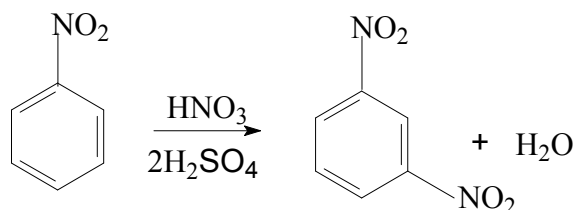
Первая стадия процесса нитрования заключается в том, что ион нитрония, взаимодействуя с ароматическим соединением, образует π -комплекс, который затем превращается в σ -комплекс. Образование σ -комплекса является наиболее медленной стадией реакции. Далее происходит быстрое отщепление протона и образование нитросоединения. При этом протон связывается каким-либо акцептором, например, бисульфат-ионом.

Нитрующие агенты. Методы получения нитроалканов, механизм реакции. Направление реакции нитрования. Нитрование аренов (бензола, его гомологов, фенола, аминов, карбоновых кислот, нафталина, гетероциклических соединений). Механизм реакции, условия проведения, роль серной кислоты.

Вопросы:

1. Из толуола получить 4-нитро-2-хлорбензойную кислоту
2. Для м-ксилола напишите реакцию нитрования, приведите механизм реакции. Получение, какого из изомеров более вероятно.
3. Из бутана получить 2-нитробутан, запишите для него аци - и нитро-формы.
4. Получите различными методами этилбензол. Для этилбензола напишите реакцию нитрования. Назвать продукты.
5. Из толуола получите п-аминобензойную кислоту.
6. Получите п-толуидин из толуола.

6.1. м-Динитробензол из нитробензола



Реактивы, оборудование:

Серная кислота ($d=1,82 \text{ г/см}^3$) - 7,28 г
 Азотная кислота ($d=1,36 \text{ г/см}^3$) - 3,34 г
 Нитробензол - 0,8 мл

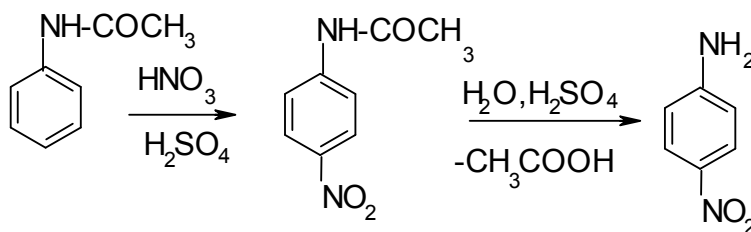
Пробирка.
 Стеклянная палочка
 с расплюснутым кончиком.
 Стакан, 150 мл.

В пробирке смешивают 4 мл серной кислоты и 2,46 мл азотной кислоты, затем добавляют 0,84 мл нитробензола. Помещают пробирку в стакан с кипящей водой и энергично перемешивают содержимое пробирки стеклянной палочкой расплюснутой на конце. Реакцию проводят в течение 20-30 минут. После окончания реакции пробирку слегка охлаждают на воздухе (около 2 мин.) и быстро выливают в стаканчик, содержащий четырёхкратное количество воды по отношению к реакционной смеси. Осадок отфильтровывают на вакуумном мини-филт্রে и сушат на филт্রে.

Ожидаемый выход: $\sim 1 \text{ г}$

Температура плавления $89-90^\circ\text{C}$

6.2. п-Нитроанилин



Реактивы, оборудование:

Ацетанилид - 5 г

Азотная кислота (d = 1,4) - 2,4 мл

Серная кислота (d = 1,84) - 14 мл

Серная кислота (25 % - ный р-р) - 26 мл

Гидроксид натрия (10 % - ый р-р).

Стакан на 100 мл

Термометр

Капельная воронка

Круглодонная колба на 50 мл

Обратный холодильник

Нитрование. В стакане, снабженным термометром и помещенном в охлаждающую смесь, растворяют в 5 мл концентрированной серной кислоты 2,5 г ацетанилида при температуре не выше 40°C. Затем в охлажденный до 5 °С реакционный раствор медленно приливают при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки смесь 2 мл концентрированной серной и 1,2 мл азотной кислоты, наблюдая за температурой, которая не должна быть выше 15 °С. Реакционную смесь выдерживают при этой температуре 45 мин.

Выделение продукта. Реакционную смесь затем выливают в 125-150 мл охлажденной льдом воды. Образовавшийся осадок отфильтровывают и промывают водой.

Гидролиз п-нитроацетанилида. Сырой п-нитроацетанилид помещают в колбу с обратным холодильником и кипятят с 13 мл 25 %-ной серной кислоты до полного растворения.

Выделение п-нитроанилина. Горячий раствор фильтруют и подщелачивают 10%-ным раствором гидроксида натрия до слабо щелочной реакции. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают, промывают на фильтре холодной водой и сушат.

Ожидаемый выход: ~ 4 г.

При необходимости продукт перекристаллизовывают из воды п-нитроацетанилид - желтые кристаллы с температурой плавления 147-147,5 °С. Растворяется в этаноле, ацетоне, эфире, ограниченно в воде.

7. Сульфирование

Сульфлирующие агенты. Сульфирование бензола, его гомологов, фенола, анилина, нафталина, гетероциклических соединений. Влияние температуры, концентрации на скорость и направление реакции. Механизм сульфирования и десульфирования. Методы выделения сульфокислот, их свойства.

Вопросы:

1. Из толуола получить п-толуолсульфамид.

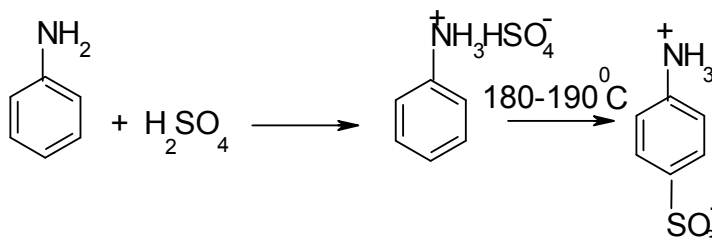
2. Получите двумя способами пропилбензол. Для пропилбензола напишите реакцию сульфирования.

3. Осуществить превращения: бензол - бензолсульфохлорид - бензолсульфамид.

4. Осуществить превращения: бензол – бензолсульфокислота - натриевая соль бензолсульфокислоты - фенол.

Осуществить превращения: алкан – алкилсульфохлорид - натриевая соль алкилсульфоукислоты.

7.1. Сульфаниловая кислота



Реактивы и оборудование:

Серная кислота ($d = 1,84$) - 4,6 г

Анилин - 0,8 г

Круглодонная колба на 25 мл

Водяной холодильник,

Стакан на 25 мл

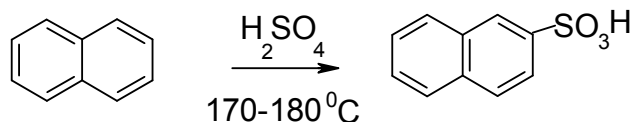
Реакцию проводить в вытяжном шкафу с хорошей тягой.

Сульфирование. В небольшой круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, смешивают анилин с серной кислотой, и смесь нагревают 45 минут на масляной или песчаной бане при температуре 180-190 °С.

Выделение продукта из реакционной смеси. Слегка остывшую массу выливают в стакан с холодной водой (5-7 мл), охлаждаемой льдом, при этом сульфаниловая кислота кристаллизуется. Сульфаниловая кислота хорошо растворяется в воде и в сульфорирующем реагенте, поэтому предварительно помещают указанное выше количество воды в маленький стакан. Он помещен в стакан большего размера, в котором содержится охлаждающая смесь (мелкорастолченный лед). Этим удастся снизить растворимость сульфаниловой кислоты в воде и кристаллы в виде осадка выпадают из реакционной смеси. Полученный продукт отфильтровывают на вакуумном мини-филт্রে, промывают холодной водой, сушат на воздухе.

Ожидаемый выход ~ 0,7-0,8 г

7.2. β -Нафталинсульфокислота



Реактивы и оборудование:

Нафталин - 2,0 г

Серная кислота ($d = 1,84$) - 1,6 мл

Термостойкая пробирка;

Термометр на 250°С

Стакан на 100 мл;

Вакуумный мини- фильтр.

Реакцию проводить в вытяжном шкафу с хорошей тягой.

Сульфирование. В пробирку наливают серную кислоту и постепенно при размешивании стеклянной палочкой прибавляют растертый в порошок нафталин. Пробирку закрывают

пробкой с термометром и боковым вырезом. Шарик термометра должен быть погружен в реакционную массу. Пробирку нагревают 1,5 часа на песочной бане при 170-180°C.

Выделение продукта. По окончании реакции массу дают охладиться и постепенно выливают ее в охлаждаемый льдом стакан, содержащий насыщенный раствор поваренной соли (6г соли в 20 мл воды). Через полчаса натриевую соль β-нафталинсульфокислоты отфильтровывают на вакуумном мини-филт্রে, промывают ледяной водой (два раза по 2 мл), тщательно отжимают. Соль сушат при 100 °С.

Ожидаемый выход: ~ 2 г

Температура плавления:

кристаллогидрат (3 моля воды)- 83°C

кристаллогидрат (1 моль воды)-124°C

безводная-91°C

8. Диазотирование и азосочетание

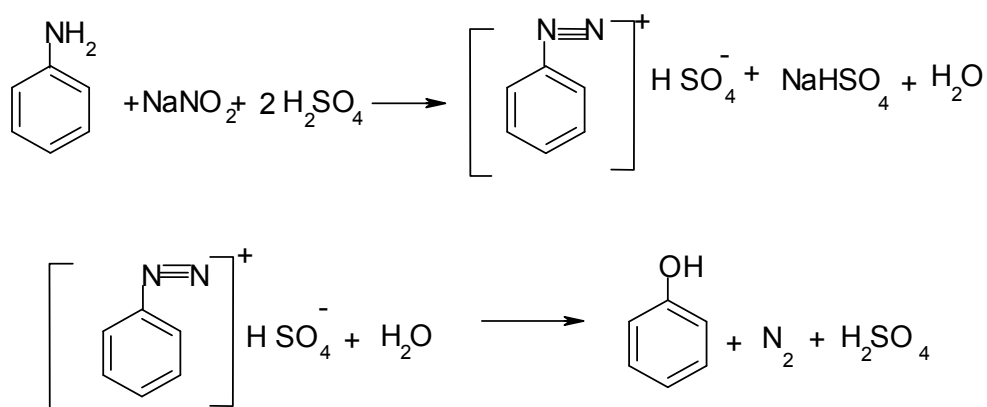
Диазотирующие агенты. Условия и контроль реакции диазотирования. Строение диазосоединений, их взаимопревращения (диазокатион, диазогидрат). Механизм диазотирования.

Реакции с выделением азота (получение галогенбензолов, фенола, нитрилов и других соединений). Механизм реакций.

Вопросы:

1. Предложите схемы получения м-йодбензойной кислоты, п-крезола.
2. Из толуола получить п-аминобензойную кислоту.
3. Рассмотреть механизм диазотирования на примере о-хлоранилина. Какое соединение образуется при нагревании полученного водного раствора?
4. Осуществить превращения: м-нитроанилин - хлористый м-нитрофенилдиазоний - м-нитрофенол.

8.1. Фенол



Реактивы и оборудование:

Анилин - 2,04 г

Серная кислота (d = 1,84) - 4,4 г

Нитрит натрия - 2,5 г

Круглодонная колба на 100 мл;

Водяной холодильник;

Прибор для перегонки с водяным паром;

Делительная воронка; колба на 20 мл;

Колба для перегонки;

Пробирка, термометр.

Диазотирование

Проводят в установке, представленной на рис. Для этого небольшой стакан помещают в охладительную смесь с мелко растолченным льдом и солью, закрепляют капельную воронку, помещают в стакан термометр и магнитную мешалку для перемешивания. Затем приливают 2 мл свежеперегнанного анилина и прибавляют разбавленную серную кислоту, приготовленную из 2,4 мл концентрированной кислоты и 10 мл воды. Полученный сернокислый анилин подвергают диазотированию, прибавляя через капельную воронку раствор, содержащий 2,5 г нитрита натрия в 25 мл воды. Следят за тем, чтобы температура не поднималась выше 5°C, регулируя добавление реагента через капельную воронку. Во время проведения реакции проверяют pH среды. Диазотирование проводят до тех пор, пока реакционная смесь не будет немедленно окрашивать йодкрахмальную бумажку (при наличии избытка образующейся азотистой кислоты она дает синее окрашивание за счет взаимодействия с иодидом калия). Раствор оставляют стоять 15-20 мин для окончания реакции.

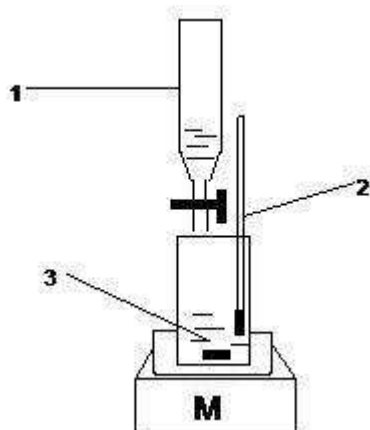


Рис. 12. Установка для проведения реакции диазотирования

1 - капельная воронка, 2 - термометр, 3 – магнит,
М – магнитная мешалка

Реакция диазосоединения с выделением азота. Раствор переливают в круглодонную колбу и нагревают на водяной бане с обратным холодильником, время от времени встряхивая колбу и наблюдая, чтобы температура бани не превышала 55 °С. При нагревании выделяется азот, жидкость становится темной.

Выделение продукта - фенола. Через 10 - 15 мин производят перегонку с водяным паром до тех пор, пока в делительную воронку, служащую приемником, не перестанут переходить маслянистые капли. Проверяют полноту отгонки по отрицательной пробе на фенол с бромной водой или раствором перманганата калия.

Выделение фенола из дистиллята экстракцией. После окончания перегонки и охлаждения жидкости прибавляют небольшое количество (4-5 мл) диэтилового эфира, делительную воронку закрывают пробкой и встряхивают. После разделения слоев, эфирный слой сливают в колбу на 20 мл. Водный слой экстрагируют еще два раза, приливая небольшую порцию эфира. Эфирные вытяжки сушат небольшим количеством безводного сульфата натрия.

Высушенный раствор переносят в маленькую перегонную колбу и отгоняют эфир на водяной бане.

Очистка продукта. После отгонки эфира продукт перегоняют с холодильником без водяного охлаждения.

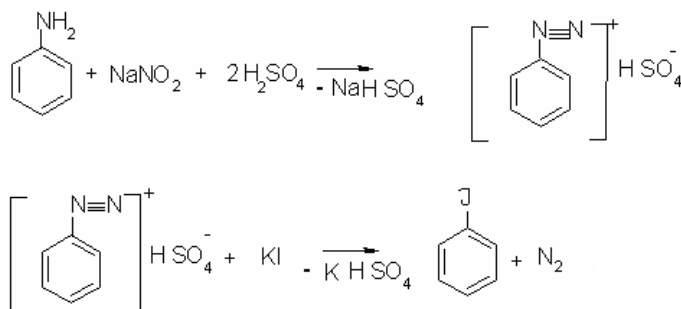
Проводят фракционную перегонку фенола, собирая его во взвешенную пробирку при температуре кипения 182°C. Если фенол чистый, то при охлаждении он кристаллизуется.

Ожидаемый выход: ~ 12 г

Температура плавления 41-42 °С.

Фенол вызывает при попадании на кожу ожоги. Поэтому при работе с ним следует соблюдать осторожность!

8.2. Йодбензол



Реактивы и оборудование:

Анилин - 2,5 г

Соляная кислота (d = 1,19) - 6,8 мл

Нитрит натрия - 2,2 г

Йодистый калий - 5,4 г

Круглодонная колба на 100 мл

Стакан на 100 мл

Установка для перегонки с паром

Установка для перегонки
при атмосферном давлении.

Водяной холодильник

Воздушный холодильник

Диазотирование. В стакане смешивают 6,8 мл соляной кислоты с 6 мл воды и к раствору прибавляют 2,45 мл свежеперегнанного анилина. Раствор охлаждают до 1-2°C и постепенно, при перемешивании добавляют раствор 2,2 г нитрита натрия в 5мл воды. Работу проводят в установке, аналогичной синтезу фенола. Добавление нитрита натрия следует вести с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 5°C.

Окончание реакции проверяют по йодкрахмальной бумажке. Реакция диазосоединений с выделением азота. Полученный раствор соли диазотирования постепенно, при перемешивании, добавляют в круглодонную колбу к раствору 5,4 г йодистого калия в 7мл воды и смесь оставляют на 1,5 часа в бане с ледяной водой. Затем к колбе присоединяют воздушный холодильник и нагревают на кипящей водяной бане до прекращения выделения азота. Раствор охлаждают, подщелачивают концентрированным раствором щелочи до сильнощелочной реакции, чтобы связать побочный продукт реакции - фенол.

Выделение и очистка продукта. Йодбензол отгоняют с водяным паром до тех пор, пока из холодильника не перестанут стекать маслянистые тяжелые капли.

Йодбензол отделяют с помощью делительной воронки, и сушат хлористым кальцием, затем перегоняют на установке для фракционной перегонки. При сборке установки и проведении фракционирования необходимо учитывать температуру кипения продукта- 188-189 °С.

Ожидаемый выход: ~ 5 г

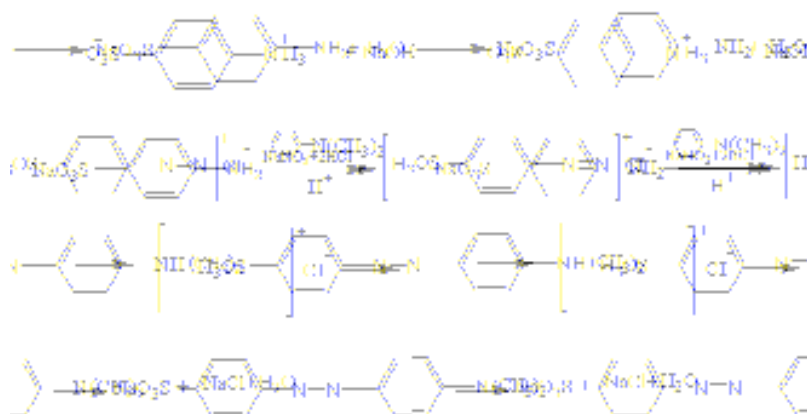
Азосочетание

Реакции азосоединений, протекающие без выделения азота: образование арилгидразинов и реакции азосочетания с фенолами и ароматическими аминами. Условия проведения и механизм реакции азосочетания. Влияние заместителей в диазо- и азокомпонентах на скорость реакции. Азокрасители, ауксохромные и хромофорные группы. Применение красителей в качестве индикаторов. Восстановление азосоединений.

Вопросы:

1. Из п-нитроанилина получить краситель: п-нитро-п-диметиламиноазобензол, п-сульфо-п-гидроксиазобензол
2. Приведите реакции азосочетания.
3. Из каких исходных соединений получают красители (написать схемы их получения):

8.3. Метилоранж



Реактивы и оборудование:

Сульфаниловая к-та - 0,5 г	Стаканы на 50-100мл
Диметиланилин - 0,3 мл	Стеклянная палочка
Нитрит натрия - 0,2 г	Вакуумный мини-фильтр
Едкий натр (раствор 2 н)- 2,5 мл.	
Соляная кислота (2 н) - 2,75 мл.	

Сульфаниловую кислоту растворяют в 1,5мл 2н раствора едкого натра и добавляют раствор 0,2 г азотистокислого натрия в 2,5 мл воды. Стакан помещают в лёд и приливают в него 1,5 мл 2н раствора соляной кислоты, предварительно охлажденной до 0°C.

Диметиланилин растворяют в 1,25 мл 2н раствора соляной кислоты и 1,25 мл воды. Полученный раствор добавляют к охлаждённому до 0°C раствору диазосоединения. Реакционную массу при перемешивании подщелачивают 1 мл 2н раствора щёлочи (едкого натра). При этом сразу же начинается выпадение осадка красителя. Его отделяют на вакуумном мини-фильтре и сушат на фильтре. При необходимости краситель можно перекристаллизовать

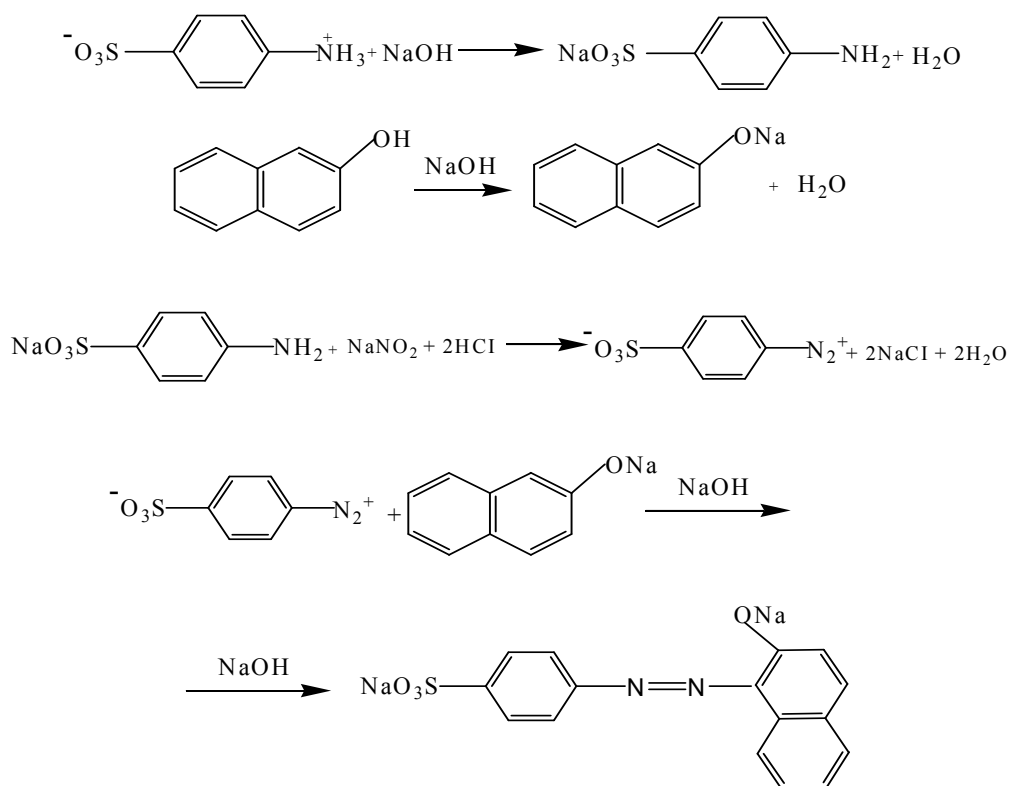
Ожидаемый выход: ~0,75 г

Вопросы:

Укажите возможные побочные реакции при синтезе.

Почему необходимо охлаждать реакционную смесь?

8.4. β-Нафтолоранж



Реактивы и оборудование:

β-Нафтол - 0,73 г
 Сульфаниловая к-та - 1,05 г
 Нитрит натрия - 0,4 г.
 Едкий натр (2н) - 12,5 мл
 Соляная к-та (2н) - 10,0 мл
 Лед
 Хлористый натрий - 2,5 г.

Стаканы на 100-150 мл - 4 шт.
 Нутч-фильтр
 Термометр
 Стеклянная палочка для перемешивания
 Электроплитка

В стакане растворяют при нагревании сульфаниловую кислоту в 2,5 мл едкого натра. Далее к полученному раствору приливают раствор нитрита натрия в 5 мл воды. Охладив смесь, постепенно приливают её при помешивании к соляной кислоте предварительно охлаждённой льдом. Сюда же быстро при перемешивании, приливают охлаждённый льдом раствор β-нафтола в 10 мл. едкого натра. Перемешивание продолжают 30 мин., а затем прибавляют насыщенный раствор хлористого натрия. Краситель выпадает в виде оранжево-жёлтых листочков. Его отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат на фильтре. Ожидаемый выход: 1,6 - 1,7 г.

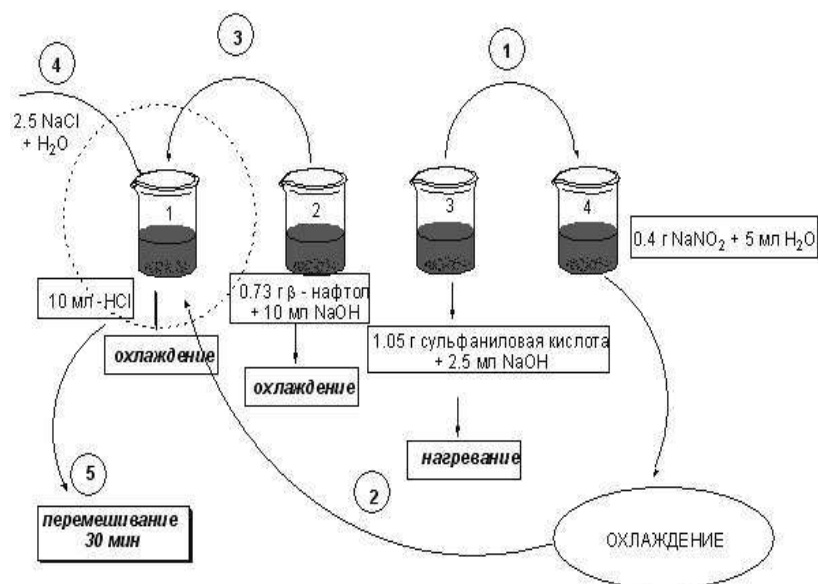


Схема последовательности проведения этапов синтеза β-нафтолоранжа

9. Аминирование

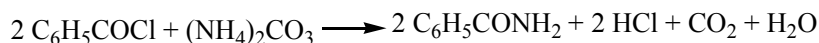
Агенты аминирования: аммиак, амиды щелочных металлов. Аминирование галогеналкилов, галогенариллов, галогензамещенных кислот, спиртов. Восстановительное аминирование альдегидов и кетонов.

Химические свойства аминов: основные и кислотные свойства, алкилирование, ацилирование, реакции с азотистой кислотой, окисление аминов, образование оснований Шиффа, разложение четвертичных аммониевых солей. Сравнение свойств аминов алифатического и ароматических рядов. Влияние бензольного ядра на свойства аминогруппы и влияние аминогруппы на свойства бензольного кольца.

Вопросы для самостоятельной работы:

1. Получить п-толуидин из толуола.
2. Для анилина напишите реакции: а) с уксусным ангидридом, б) с иодистым метилом, с) с нитритом натрия в кислой среде.

9.1. Бензамид



Реактивы и оборудование:

Хлористый бензоил - 2,5 г

Фарфоровая чашка

Карбонат аммония - 4,8 г

Водяная баня

Получение амида кислоты.

В фарфоровой чашке смешивают 4,8 г измельченного карбоната аммония с 2,5 г хлористого бензоила, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и нагревают на водяной бане под тягой при помешивании в течение 30 минут. Реакционная масса становится сухой. К ней приливают немного воды и нагревают на кипящей водяной бане.

Очистка от исходных веществ. Следы хлористого бензоила удаляют с водяным паром при нагревании смеси на кипящей водяной бане.

Выделение продукта из реакционной смеси. После охлаждения отфильтровывают выпавший бензамид.

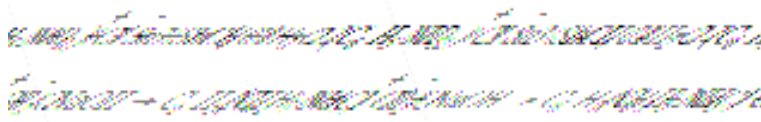
Ожидаемый выход: ~ 3 г

При необходимости продукт перекристаллизовывают из воды. Определяют температуру плавления.

Бензамид (амид бензойной кислоты) - бесцветное кристаллическое вещество, растворяется в эфире, горячем бензоле, этиловом спирте (17 г в 100 мл при 25 °С), в воде (0,58 г в 100 мл при 12°С; 9,35 г в 100 мл при 25 °С); температура плавления 130 °С.

10. Восстановление

10.1. Анилин



Реактивы и оборудование:

Нитробензол - 7,7 мл

Олово - 18 г

Соляная кислота -45 мл(d=1,17)

NaOH (30% раствор)

Воздушный холодильник

Плоскодонная литровая колба.

Делительная воронка

Колба Вюрца.

Установка для перегонки с паром

Установка для перегонки при атмосферном давлении.

В плоскодонную литровую колбу помещают олово, нитробензол и приливают 4-5 мл соляной кислоты. Соединяют колбу с обратным воздушным холодильником и энергично перемешивают ее содержимое круговыми движениями. Смесь начинает разогреваться. Когда температура перестанет повышаться, оставшееся количество кислоты добавляют небольшими порциями так, чтобы реакционная смесь все время оставалась горячей. В случае слишком бурной реакции (кипение), колбу охлаждают в водяной бане до прекращения кипения. После добавления примерно половинного количества кислоты, разогревание смеси прекращается и для завершения реакции (полное растворение олова) следует нагревать колбу на кипящей бане. Реакционную массу охлаждают и к еще теплomu раствору небольшими порциями добавляют раствор щелочи (разогревание) до сильно щелочной реакции (около 50-60 мл). Горячую массу подвергают перегонке с водяным паром до получения прозрачного дистиллята (около 200 мл).

В дистиллят насыпают NaCl до получения насыщенного раствора (растворимость анилина при этом уменьшается), и анилин извлекают диэтиловым эфиром в делительной воронке. Проводят три экстракции (по 30 мл диэтилового эфира), эфирные вытяжки объединяют, помещают в сухую колбу и сушат твердым едким натром.

Сухой экстракт переливают в колбу Вюрца, соответствующего объема(заполнение должно не превышать более чем на 2/3 объема) и собирают установку для перегонки. Эфир отгоняют на водяной бане. После отгонки основного количества остатки эфира удаляют на кипящей бане. Далее продолжают отгонку целевого продукта (анилина) на плитке, при этом перекрывают поступление воды в холодильник. По достижении температуры 180°С, анилин собирают в сухую, предварительно взвешенную колбу.

Температура кипения анилина 184°С

Ожидаемый выход: ~ 6 гр.

11. Окисление

Окислители: кислород воздуха, перманганат калия, хромовый ангидрид, бихромат калия и натрия, азотная кислота, гипохлориты, надкислоты, пероксид водорода, Представление о степени окисления в органических соединениях.

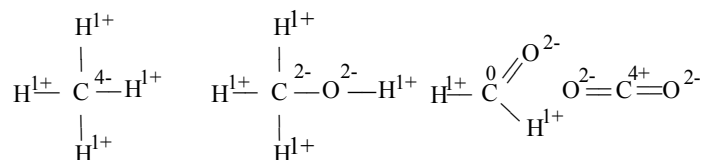
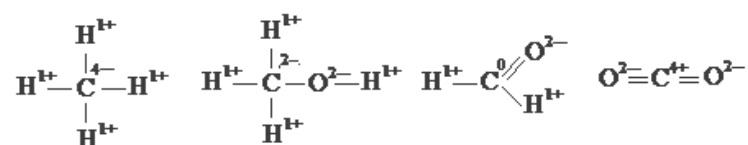
Окисление алканов, циклоалканов. Окисление алкенов по двойной связи и в аллильное положение. Озонолиз. Окисление бензола, алкилбензолов, нафталина, антрацена. Окисление спиртов, альдегидов.

Существует большой выбор соединений, применяемых в качестве окислителей: перманганат калия, хромовый ангидрид, азотная кислота, перекись водорода, озон, йодная кислота, оксид серебра (реактив Толленса), оксид меди (реактив Феллинга) и другие. Направление и интенсивность действия окислителя на органические соединения зависит от характера окисляемого вещества, природы окислителя, температуры, pH среды и т.д. Окисление проводится в большинстве случаев в водной или уксуснокислой среде. При определении коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций удобно пользоваться формальным понятием степени окисления атомов, входящих в состав соединения.

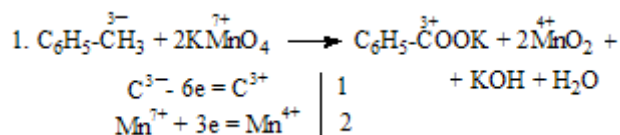
Под степенью окисления атома подразумевают заряд, которым обладал бы атом, если бы электронная пара ковалентной связи была бы полностью смещена к более электроотрицательному атому, участвующему в образовании этой связи.

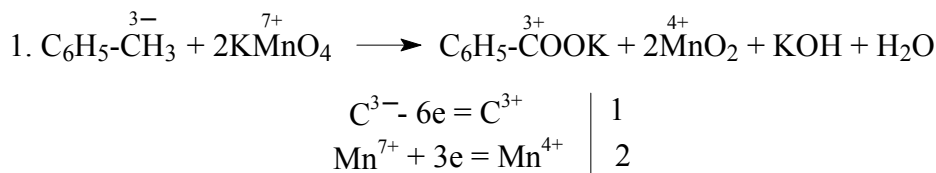
При определении степени окисления связи между атомами одного и того же элемента в расчет не принимаются. Поэтому численно степень окисления может быть не равна валентности элемента. В молекулах сумма степени окисления всех атомов равна нулю. Понятие о степени окисления является сугубо формальным и не отражает действительного состояния атомов в молекуле.

Степень окисления атома углерода в органических соединениях изменяется в пределах от -4 до +4. Так, например, степень окисления атома углерода в метане 4-, в метиловом спирте 2-, в муравьином альдегиде 0, в двуокиси углерода 4+

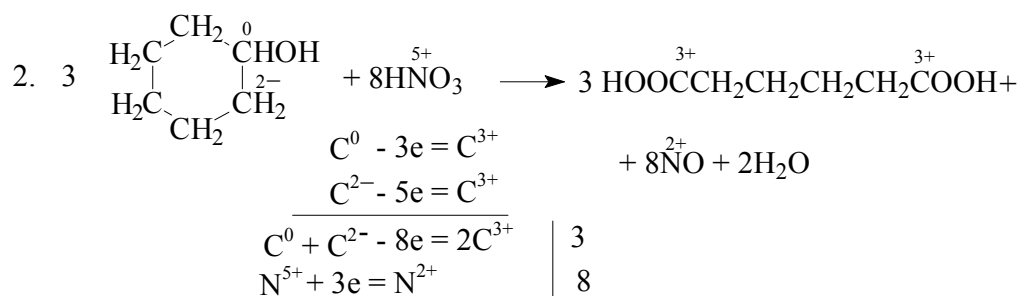
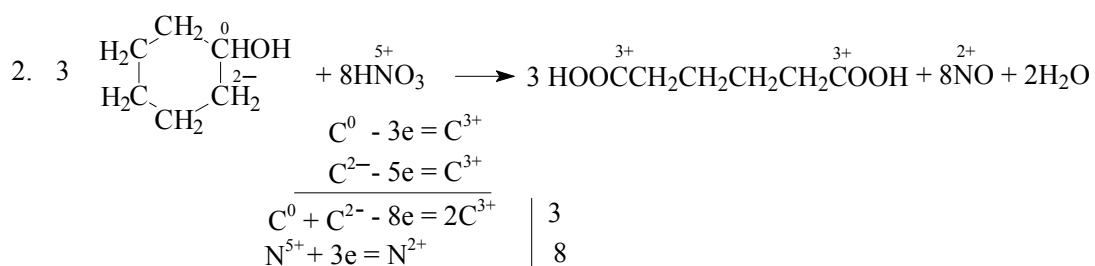


При составлении схемы окислительно-восстановительной реакции, прежде всего, следует определить, как изменяется степень окисления атомов, участвующих в реакции. Расчет стехиометрического соотношения реагентов в окислительно-восстановительных реакциях с участием органических соединений может быть проиллюстрирован следующими примерами





Окисление перманганатом калия. Наиболее часто применяемым окислителем органических соединений является перманганат калия, окислительная способность которого зависит от условий проведения реакции. Для окисления применяют водные растворы перманганата калия в нейтральной, кислой или щелочной средах.

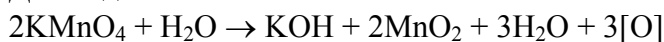


окисление в кислой среде. Наиболее сильно окислительные свойства перманганата калия выражены в кислой среде. Чаще всего реакцию ведут в присутствии серной кислоты. Для подсчета количества окислителя можно использовать следующее уравнение



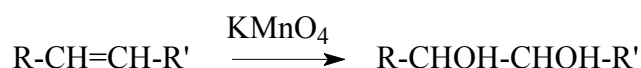
Окисление в нейтральной или щелочной среде. Один из наиболее общепринятых методов окисления органических соединений – окисление в щелочной среде, которую создает образующаяся во время реакции едкое кали, а в некоторых случаях – специально добавленная щелочь. Нейтральная реакция среды достигается нейтрализацией едкого кали.

Для подсчета количества окислителя можно использовать следующее уравнение



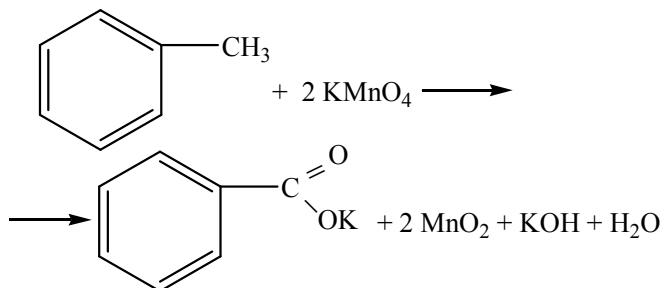
При действии марганцевокислого калия на этиленовые углеводороды в нейтральном или щелочном разбавленном водном растворе образуются

α -гликоли.



Эта реакция была открыта Е.Е.Вагнером. При проведении реакции в кислом растворе происходит окислительное расщепление, и в зависимости от строения непредельного соединения получают кислоты и/или кетоны.

Марганцовокислый калий применяют для окисления боковых цепей ароматических и гетероциклических соединений до карбоксильной группы.



Карбоновые кислоты выделяют, подкисляя, образующийся после окисления щелочной раствор.

Окисление соединениями хрома (VI). В лаборатории часто применяют для окисления хромовый ангидрид и бихроматы калия либо натрия.

Хромовый ангидрид обычно растворяют в уксусной кислоте, бихроматы – в разбавленной серной кислоте. В качестве растворителя для органических соединений рекомендуется ледяная уксусная кислота. Окисление проводят как на холоду, так и при нагревании. Изменение окраски реакционной смеси желто-оранжевой на зеленую указывает на окончание реакции. Для подсчета количества окислителя можно использовать следующее уравнение



Окисление азотной кислотой. Для окисления применяют азотную кислоту различной концентрации (10-65%). Жидкие органические соединения окисляют без растворителя, твердые – в растворителях, устойчивых к действию азотной кислоты (уксусная кислота, хлорбензол).

Для подсчета количества окислителя в ряде случаев можно принять, что азотная кислота действует по следующему уравнению

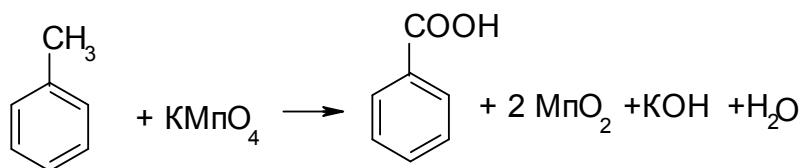


Азотная кислота обладает сильными окислительными свойствами и применяется главным образом для получения карбоновых кислот. Боковая цепь у гомологов бензола легко окисляется при кипячении с разбавленной HNO_3 . При наличии нескольких боковых цепей азотная кислота большей частью окисляет только одну алкильную группу, например из о-ксилола образуется о-толуиловая кислота.

Вопросы для самостоятельной работы:

1. При озонлизе какого алкена образуется ацетон и уксусный альдегид?
2. Из какого спирта окислением можно получить метилбутанон?
3. Получите ацетон из этилена.

11.1. Бензойная кислота



Реактивы и оборудование:

Толуол - 2 г (2,3 мл)
Перманганат калия - 6,8 г

Круглодонная колба на 250 мл
Водяной холодильник;
Стакан
Вакуумный мини-фильтр

Окисление. В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, кипятят в течение 3 часов на песчаной бане 2,3 мл толуола с 140 мл воды и 6,8 г мелко растёртого перманганата калия. Для равномерного кипения реакционной смеси в колбу бросают несколько “кипелок”.

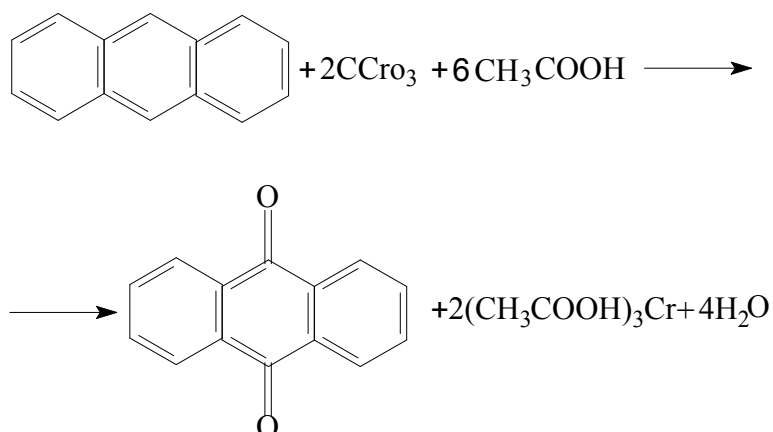
Выделение продукта. После окончания реакции бесцветный раствор (если не произошло обесцвечивания, то к раствору добавляют 1-2 мл спирта или 0,2-0,3 г щавелевой кислоты при нагревании) охлаждают, выпавший оксид марганца (IV) отфильтровывают и дважды промывают теплой водой (по 5 мл). Фильтрат упаривают до объема 25-40 мл, подкисляют концентрированной соляной кислотой до кислой реакции и охлаждают. При этом осаждается бензойная кислота. Осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды и сушат.

Ожидаемый выход: ~ 2 г

Очистка и идентификация. Полученную бензойную кислоту перекристаллизовывают из минимального количества воды, высушивают на воздухе и определяют температуру плавления.

Температура плавления 120-121°C.

11.2. Антрахинон



Реактивы и оборудование:

Антрацен - 0,25 г	Круглодонная колба на 100 мл;
Оксид хрома (VI) - 1,25 г	Обратный водяной холодильник
Уксусная кислота (ледяная) - 25 мл	Двурогий форштос
	Капельная воронка
	Стакан вместимостью 50 мл
	Вакуумный мини-фильтр

Окисление. Технический антрацен растворяют в кипящей ледяной уксусной кислоте, раствор фильтруют. Фильтрат помещают в круглодонную колбу, снабженную двурогим форштосом и обратным холодильником. Затем в прямой тубус форштоса ставят капельную воронку и к горячему раствору осторожно по каплям прибавляют раствор 1,25 г хромового ангидрида в 5 мл 60 %-ной уксусной кислоты. Реакционную смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение двух часов.

Выделение продукта. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь разбавляют 30 мл воды. Через час выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции и сушат на воздухе.

Ожидаемый выход: ~0,21 г

Полученный сырой антрахинон перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты либо очищают возгонкой. Температура плавления антрахинона

285 °С. Антрахинон - кристаллическое вещество в виде светло-желтых ромбов, не растворим в воде, трудно растворим в спирте, эфире, хорошо - в анилине, горячем толуоле, концентрированной серной кислоте.

12. Реакции конденсации и гидридного обмена

Альдольно-кетоновая конденсация. Условия и механизм реакции. Сложноэфирная конденсация Кляйзена.

Конденсация ароматических альдегидов с алифатическими альдегидами, кетонами, сложными эфирами и ангидридами кислот (реакция Перкина). Механизм реакции.

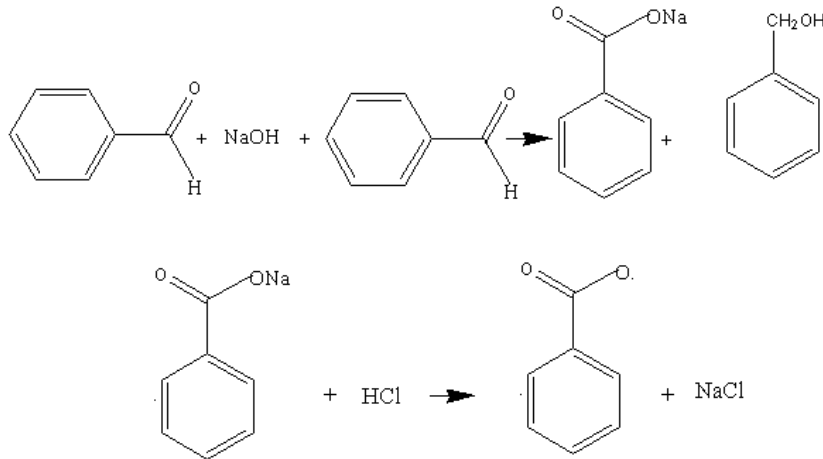
Конденсация ароматических альдегидов с ароматическими аминами и фенолами.

Реакции гидридного обмена. Механизм реакции Канниццаро.

Вопросы:

1. Написать механизм реакции конденсации: а) ацетальдегида и формальдегида, б) пропионового альдегида, в) ацетона и формальдегида.
2. Написать реакцию конденсации этилацетата с получением ацетоуксусного эфира.
3. Показать кетонное и кислотное расщепление на примере алкилзамещенных ацетоуксусного эфира.
4. Рассмотреть реакцию бензоиновой конденсации.
5. Рассмотреть конденсацию формальдегида, триметилуксусного альдегида в присутствии оснований.
6. Схемы конденсации фталевого ангидрида с фенолами (резорцин, фенол).
7. Возможна ли кетоновая конденсация у диметилуксусного альдегида?

12.1. Реакция Канницаро



Реактивы и оборудование:

Бензойный альдегид - 21,2 мл
 Едкий натр - 14 г
 Диэтиловый эфир - 40мл

Толстостенная цилиндрическая
 емкость - 150мл
 Делительная воронка.
 Установка для перегонки
 при атмосферном давлении.

В толстостенную цилиндрическую склянку ёмкостью 150 мл наливают 21,2 мл бензойного альдегида и охлаждённый раствор щелочи (14 г NaOH в 11,3 мл воды).

Склянку плотно закрывают пробкой и энергично встряхивают до образования стойкой эмульсии. Смесь оставляют стоять до следующего дня.

На следующий день в склянку наливают 100 мл воды и встряхивают до полного растворения твёрдой массы. Для извлечения бензилового спирта и не прореагировавшего бензальдегида раствор дважды обрабатывают в делительной воронке эфиром (по 20 мл) и эфирные вытяжки объединяют. Не- прореагировавший бензойный альдегид удаляют из эфирного раствора встряхиванием в делительной воронке с 10 мл 40 %-го раствора гидросульфита натрия. Обработку гидросульфитом натрия проводят два раза. Так как в растворе бисульфита натрия часто содержится сернистая кислота, то эфирный экстракт необходимо промыть 10% раствором соды. После этого его сушат в течение 3-4 часов безводным сернокислым натрием или поташем (6-7 г) и отогнав эфир на водяной бане с холодильником Либиха, перегоняют бензиловый спирт, предварительно выпустив воду из холодильника. Температура кипения бензилового спирта 205,5 °С

Ожидаемый выход ~ 7-8 г

Водный раствор натриевой соли подкисляют соляной кислотой (конц.1:1) до явно кислой реакции. Выпавшие кристаллы бензойной кислоты отделяют на воронке Бюхнера, сушат на воздухе и определяют температуру плавления.

Температура плавления бензойной кислоты –121°С,

Ожидаемый выход: ~8 г

При изучении курса органической химии студентами химико-технологических специальностей, а также при подготовке курсовых работ по органической химии, выполняемых во время большого лабораторного практикума будут полезны следующие литературные источники.

Библиографический список

1. Петров А.А, Бальян Х.В., Трощенко К.Г. Органическая химия. СПб.: Иван Федоров, 2005.
2. Травень В.Ф. Органическая химия. Т.1 и 2. М.: Академкнига, 2005.
3. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. М.: Дрофа, 2005. Стереотип 2005.
4. Реутов А.П., Курц К.П., Бутин К.П.. Органическая химия в 4 томах. Для студентов вузов по направлению и специализации. Химия, М.: Бином, 2004
5. Потехин В. М., Потехин В.В. Основы теоретической химии процессов органических веществ и нефтепереработки. Учебник для вузов. СПб.:Химиздат, 2005.
6. Березин Б.Д., Березин Д.Б.. Курс современной органической химии. Учебное пособие для вузов, 2-е изд. М: Высшая школа, 2003.
7. Белобородов В.Л, Зурабян С.Э., Лузин А.П., Тюкавкина Н.А. Органическая химия. Учебник для вузов , 3-е изд. Стереотип, в 2 кн., М.: Дрофа. 2004.
8. Левитина Т.П. Справочник по органической химии. Учебное пособие, СПб: Паритет, 2002.
9. Грандберг И. И. Органическая химия. Учебник для студентов вузов, обучающихся по агрономическим специальностям. 5-е изд. М. : Стереотип-Дрофа,2002.
10. Тюкавкина Н.А. Органическая химия,2-е изд. М.: Медицина, 2002.
11. Слесарев В. И., Основы химии живого. Учебник для вузов: М. Химиздат,2004.
12. Кери Ф., Сандберг Р.Углубленный курс органической химии, 2-а тома, М: Химия,1981,
13. Гауптман З., Грефс Ю., Ремане Х., Органическая химия, М.: Химия 1979,
14. Робертс Дж., Касерио М., Основы органической химии, 2-а тома, М: Мир, 1978
15. Сайкс П., Механизмы реакций в органической химии М.: Химия, 1973.
16. Терней А. Современная органическая химия. Т. 1 и 2. М.: Химия, 1981.

Приложение

Оформление отчета по выполненным лабораторным работам

Перед началом выполнения лабораторной работы студент должен ознакомиться с формой отчета и правильно его оформить.

Студенты заполняют все необходимые пункты отчета, приводят справочные данные по исходным соединениям и продуктам синтеза и другие сведения. После проверки преподавателем правильности заполнения пунктов 1-9 отчета, собеседованием по проведенным расчетам и методике выполнения работы и подписи преподавателя, студент приступает к выполнению работы.

Оформление отчета.

В пункте 1,а) приводятся стехиометрические уравнения реакций, приводящие к получению целевого продукта, отразив все исходные вещества и образующиеся продукты. Температурные условия, применяемый катализатор и другие сведения приводят, как правило, над стрелкой, связывающей левую и правую часть уравнения реакции. Побочные, выделяющиеся в результате реакции, продукты можно приводит под стрелкой со знаком (-).

В пункте 1,б) приводят уравнения возможных побочных реакций, могущие протекать в проводимых условиях получения целевого продукта.

В пункте 2 даются соответствующие характеристики приготавливаемого вещества (молекулярная масса, температура плавления, плотность). Эти сведения можно найти в соответствующей справочной литературе.

В пункте 3 приводятся особые свойства исходных и получаемых веществ. Это может быть растворимость, например, в воде, летучесть вещества и др.

В пункте 4 должны быть приведены все указанные характеристики всех, используемых в данной лабораторной работе, веществ. Плотность указывают только для жидких веществ. Заполняя соответствующие графы этого пункта, необходимо учитывать, для какой концентрации вещества приведены соответствующие характеристики.

В пункте 5 приводятся сведения, характеризующие количественные соотношения веществ и продуктов реакции, характеризующие проводимый синтез. Заполнение пункта 5 начинают с заполнения граф, связанных с исходными количественными характеристиками веществ, используемых при выполнении работы. Эти данные приведены в методической части выполняемой работы в разделе "Реактивы". В графе "Название" приводят формулы всех, используемых в работе, веществ.

Далее, в графе "Количество веществ, взятых для синтеза" заполняют раздел "По руководству", внося для каждого вещества количество веществ в граммах или миллилитрах. Используя показатели плотности, массу веществ в граммах пересчитывают в объемы. Это важно для жидких веществ.

Заполняя графы "В пересчете на хим. чистое вещество" приводят количества вещества в граммах, далее определяют количество молей, взятых для синтеза веществ. Сопоставляя количество молей веществ, взятых по руководству и по стехиометрическому уравнению, определяют, какое из них будет находиться в недостатке?

Вещество, содержащееся в недостатке, и будет определять количественный выход целевого вещества. Относительно его определяют также избыток других веществ как в граммах также и в процентах.

В пункте 6 приводят расчетные данные, характеризующие теоретический выход веществ по уравнению реакции, а также сведения об ожидаемом практическом выходе приготавливаемого вещества.

В пункте 7. Отражают основные этапы выполняемой работы.

Приготовление исходной реакционной смеси, указать какие реагенты используются в данной работе, проведение синтеза, выделение и очистка получаемых продуктов.

В пункте 8 приводят эскизы применяемых установок. Рисунки используемых приборов должны быть нарисованы аккуратно, отражая особенности всех установок.

В пункте 9. Описание хода синтеза приводится в соответствующих методиках, изложенных в «Лабораторном практикуме по органической химии», авторы: Крутов С.М., Пономарев Д.А., Ковалев В.Е., Федорова Э.И., Издательство «Герда», 2007 г., 184с.

В пункте 10 и 11 приводят характеристики веществ, полученных в результате выполненной лабораторной работы: агрегатное состояние, цветность, запах, в случае кристаллов обращают внимание на форму кристаллов и др.

После приемки преподавателем полученных студентом веществ и занесения соответствующих записей в специальном кафедральном журнале работа считается выполненной и зачтенной, что подтверждается подписью преподавателя на лабораторной работе.

ОТЧЕТ №

студент _____ факультет _____ курс _____ группа _____

1. Уравнения реакций:

а) главные реакции:

б) побочные реакции:

2. Свойства приготавливаемого вещества по литературным данным: мол. масса _____
т.пл. С° _____, т. кип. С° _____, плотность г/мл, показатель преломления _____

3. Особые свойства получаемого препарата, промежуточных продуктов и исходных веществ

4. Свойства исходных веществ, применяемых при синтезе:

№	Формула	Мол. масса	Т.пл.	Т.кип.	Плотность	Содержание, %	Примечание

5. Таблица расчета количеств веществ, необходимых для синтеза:

№	Название	Количество веществ, взятых для синтеза				Количество веществ по уравнению		Избыток		Примечание
		По руководству		В пересчете на хим. чистое вещество		г	в молях	г	в %	
		в г	в мл	в г	в молях					

6. Теоретический выход

Ожидаемый выход (по руководству)

7. Главные этапы синтеза:

8. Схема прибора:

9. Описание хода синтеза:

10. Разрешение преподавателя на проведение синтеза:
" _____ " _____ 200__ года.

11. Очистка сырого продукта (методами кристаллизации, перегонки др. Методы)

12. Выход чистого продукта в г _____, в % от теоретического количества _____

Характеристика полученного вещества в) т.пл. _____ т. кип. _____,

агрегатное состояние, цветность, запах, в случае кристаллов обращают внимание на форму кристаллов и др.

Работа выполнена

Преподаватель