

Ульяновский государственный университет  
Экологический факультет

Избранные главы органической химии

Методические указания  
для самостоятельной работы и выполнения лабораторного практикума для бакалавров  
направления подготовки 04.03.01 Химия

Ульяновск, 2019

**Рекомендовано к введению в образовательный процесс решением Ученого совета Института медицины, экологии и физической культуры Протокол № 9/209 от 15. 05. 2019 г**

Рецензент – к.х.н., доцент кафедры химии УлГПУ Кафиятуллина А.Г..

Избранные главы органической химии: Методические указания для самостоятельной работы и выполнения лабораторных работ по дисциплине для бакалавров направления подготовки 04.03.01 Химия/ Л.А. Михеева – Ульяновск: УлГУ, 2019. – 31 с.

Методическое пособие по дисциплине «Избранные главы органической химии» предназначено в помощь студентам, обучающимся по направлению подготовки 04.03.01 Химия, для самостоятельного изучения отдельных разделов курса. Методические указания включают в себя требования к результатам освоения дисциплины, тематический план дисциплины, описание лабораторных работ, список рекомендуемой литературы, контрольные вопросы к зачету.

## СОДЕРЖАНИЕ

1. ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ
2. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ОПОП
3. ПЕРЕЧЕНЬ ПЛАНИРУЕМЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ
4. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ
5. РАЗДЕЛЫ ДИСЦИПЛИНЫ И ВИДЫ УЧЕБНЫХ ЗАНЯТИЯ
6. ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН ДИСЦИПЛИНЫ
7. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ ПО ТЕМАМ КУРСА
8. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
9. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

## 1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

Цель освоения дисциплины:

- формирование системных знаний, которые необходимы студентам при рассмотрении физико-химической сущности и механизмов процессов, происходящих в природе и живом организме на молекулярном и клеточном уровнях.

- формирование умений выполнять в необходимых случаях расчеты параметров этих процессов, что позволит более глубоко понять функции отдельных систем организма, а также его взаимодействие с окружающей средой.

- освещение ключевых вопросов программы; материал лекций призван стимулировать студентов к последующей самостоятельной работе.

Задачи курса:

- освещение ключевых вопросов программы; материал лекций призван стимулировать студентов к последующей самостоятельной работе.

- достижение целей курса предусматривает постановку ряда целевых проблемных задач, в результате выполнения которых у студентов должны быть сформированы следующие знания и навыки:

1. Находить оптимальные условия для протекания химических процессов
2. Научить описывать химизм изучаемых в курсе химических процессов
3. Овладеть приемами и методиками решения конкретных задач из различных разделов органической химии;
4. Выявление взаимосвязи между отдельными химическими процессами.

## 2. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ОПОП:

Дисциплина «ИЗБРАННЫЕ ГЛАВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ» относится к циклу Б1. Дисциплины (модули) факультативные дисциплины. Дисциплина основывается на базовых знаниях отдельных дисциплин (физика, органическая химия, математика) и опирается на освоенные при изучении данных дисциплин знания и умения.

Дисциплина является предшествующей для следующих дисциплин: Итоговая Государственная Аттестация.

## 3. ПЕРЕЧЕНЬ ПЛАНИРУЕМЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ, СООТНЕСЕННЫХ С ПЛАНИРУЕМЫМИ РЕЗУЛЬТАТАМИ ОСВОЕНИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ПРОГРАММЫ

Изучение дисциплины «Избранные главы органической химии» в рамках освоения ОПОП 04.03.01 - Химия направлено на формирование у обучающихся следующих компетенций:

Код и наименование реализуемой компетенции	Перечень планируемых результатов обучения по дисциплине (модулю), соотнесенных с индикаторами достижения компетенций
ОПК-2 способность проводить экспериментальные работы разного уровня сложности и обрабатывать полученные результаты	<p><b>ЗНАТЬ:</b> стандартные методы получения, идентификации и исследования свойств веществ и материалов, правила обработки и оформления результатов работы, нормы ТБ.</p> <p><b>УМЕТЬ:</b> проводить многостадийный синтез</p> <p><b>ВЛАДЕТЬ:</b> навыками проведения эксперимента и методами обработки его результатов</p>
ПК-2 владеет базовыми навыками использования современной аппаратуры при проведении научных исследований	<p><b>ЗНАТЬ:</b> теоретические основы базовых химических дисциплин</p> <p><b>УМЕТЬ:</b> применять знания общих и специфических закономерностей различных областей химической науки при решении профессиональных задач</p> <p><b>ВЛАДЕТЬ:</b> навыками использования теоретических основ базовых химических дисциплин при решении конкретных химических и материаловедческих задач</p>

#### 4. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ

##### Основная литература:

1. Каминский, В. А. Органическая химия в 2 ч. Часть 1 : учебник для академического бакалавриата / В. А. Каминский. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2019. — 287 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-02906-2. — Текст : электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: <https://urait.ru/bcode/437748>
2. Каминский, В. А. Органическая химия в 2 ч. Часть 2 : учебник для академического бакалавриата / В. А. Каминский. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2019. — 314 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-02911-6. — Текст : электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: <https://urait.ru/bcode/437949>
3. Дрюк, В. Г. Органическая химия : учебное пособие для вузов / В. Г. Дрюк, В. Г. Карцев, В. П. Хиля. — 3-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 502 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-08940-0. — Текст : электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: <https://urait.ru/bcode/474456>

##### Дополнительная литература:

1. Дрюк, В. Г. Органическая химия : учебное пособие для вузов / В. Г. Дрюк, В. Г. Карцев, В. П. Хиля. — 3-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 502 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-08940-0. — Текст : электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: <https://urait.ru/bcode/474456>
2. Каминский, В. А. Органическая химия: тестовые задания, задачи, вопросы :

учебное пособие для вузов / В. А. Каминский. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 289 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-02896-6. — Текст : электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: <https://urait.ru/bcode/471776>

3. Тюкавкина, Н. А. Органическая химия : учебник / Н. А. Тюкавкина и др. ; под ред. Н. А. Тюкавкиной. - Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2015. - 640 с. - ISBN 978-5-9704-3292-1. - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970432921.html>

## **б) профессиональные базы данных, информационно-справочные системы**

### **1. Электронно-библиотечные системы:**

1.1. IPRbooks : электронно-библиотечная система : сайт / группа компаний Ай Пи Ар Медиа. - Саратов, [2021]. – URL: <http://www.iprbookshop.ru>. – Режим доступа: для зарегистрир. пользователей. - Текст : электронный.

1.2. ЮРАЙТ : электронно-библиотечная система : сайт / ООО Электронное издательство ЮРАЙТ. – Москва, [2021]. - URL: <https://urait.ru>. – Режим доступа: для зарегистрир. пользователей. - Текст : электронный.

1.3. Консультант студента : электронно-библиотечная система : сайт / ООО Политехресурс. – Москва, [2021]. – URL: <https://www.studentlibrary.ru/cgi-bin/mb4x>. – Режим доступа: для зарегистрир. пользователей. – Текст : электронный.

1.4. Консультант врача : электронно-библиотечная система : сайт / ООО Высшая школа организации и управления здравоохранением-Комплексный медицинский консалтинг. – Москва, [2021]. – URL: <https://www.rosmedlib.ru>. – Режим доступа: для зарегистрир. пользователей. – Текст : электронный.

1.5. Большая медицинская библиотека : электронно-библиотечная система : сайт / ООО Букап. – Томск, [2021]. – URL: <https://www.books-up.ru/ru/library/>. – Режим доступа: для зарегистрир. пользователей. – Текст : электронный.

1.6. Лань : электронно-библиотечная система : сайт / ООО ЭБС Лань. – Санкт-Петербург, [2021]. – URL: <https://e.lanbook.com>. – Режим доступа: для зарегистрир. пользователей. – Текст : электронный.

1.7. **Znanium.com** : электронно-библиотечная система : сайт / ООО Знаниум. - Москва, [2021]. - URL: <http://znanium.com> . – Режим доступа : для зарегистрир. пользователей. - Текст : электронный.

1.8. ClinicalCollection : коллекция для медицинских университетов, клиник, медицинских библиотек // EBSCOhost : [портал]. – URL: <http://web.b.ebscohost.com/ehost/search/advanced?vid=1&sid=9f57a3e1-1191-414b-8763-e97828f9f7e1%40sessionmgr102>. – Режим доступа: для авториз. пользователей. – Текст : электронный.

1.9. Русский язык как иностранный: электронно-образовательный ресурс для иностранных студентов : сайт / ООО Компания «Ай Пи Ар Медиа». – Саратов, [2021]. – URL: <https://ros-edu.ru>. – Режим доступа: для зарегистрир. пользователей. – Текст : электронный.

2. **КонсультантПлюс** [Электронный ресурс]: справочная правовая система. /ООО «Консультант Плюс» - Электрон. дан. - Москва :КонсультантПлюс, [2021].

**3. Базы данных периодических изданий:**

3.1. База данных периодических изданий: электронные журналы / ООО ИВИС. - Москва, [2021]. – URL: <https://dlib.eastview.com/browse/udb/12>. – Режим доступа : для авториз. пользователей. – Текст : электронный.

3.2. eLIBRARY.RU: научная электронная библиотека : сайт / ООО Научная Электронная Библиотека. – Москва, [2021]. – URL: <http://elibrary.ru>. – Режим доступа : для авториз. пользователей. – Текст : электронный

3.3. «Grebennikon» : электронная библиотека / ИД Гребенников. – Москва, [2021]. – URL: <https://id2.action-media.ru/Personal/Products>. – Режим доступа : для авториз. пользователей. – Текст : электронный.

4. **Национальная электронная библиотека** : электронная библиотека : федеральная государственная информационная система : сайт / Министерство культуры РФ ; РГБ. – Москва, [2021]. – URL: <https://нэб.рф>. – Режим доступа : для пользователей научной библиотеки. – Текст : электронный.

5. **SMARTImagebase** // EBSCOhost : [портал]. – URL: <https://ebco.smartimagebase.com/?TOKEN=EBSCO-1a2ff8c55aa76d8229047223a7d6dc9c&custid=s6895741>. – Режим доступа : для авториз. пользователей. – Изображение : электронные.

**6. Федеральные информационно-образовательные порталы:**

6.1. **Единое окно доступа к образовательным ресурсам**: федеральный портал / учредитель ФГАОУ ДПО ЦРГОП и ИТ. – URL: <http://window.edu.ru/>. – Текст : электронный.

6.2. **Российское образование** : федеральный портал / учредитель ФГАОУ ДПО ЦРГОП и ИТ. – URL: <http://www.edu.ru>. – Текст : электронный.

**7. Образовательные ресурсы УлГУ:**

7.1. Электронная библиотека УлГУ: модуль АБИС Мега-ПРО / ООО «Дата Экспресс». – URL: <http://lib.ulsu.ru/MegaPro/Web>. – Режим доступа: для пользователей научной библиотеки. – Текст : электронный.

**5. РАЗДЕЛЫ ДИСЦИПЛИНЫ И ВИДЫ УЧЕБНЫХ ЗАНЯТИЙ**

Название и разделов и тем	Всего	Виды учебных занятий					
		Аудиторные занятия			Занятия в интерактивной форме	Самостоятельная работа	Форма текущего контроля знаний
		лекции	практические занятия, семинары	лабораторная работа			
1	2	3	4	5	6	7	
<b>Всеместр</b>							
1. Основы	4	1		3		1	тест

стереохимии							
2. Одноядерные конденсированные арены	9	1		6		2	тест
3. Многоядерные арены	10	2		6		3	тест
4. Многоядерные арены с изолированными кольцами	15	1		10		4	тест
5. Галогенпроизводные алифатического ряда	16	2		10		4	тест
6. Галогенпроизводные ароматического ряда	16	2		10		4	тест
Итого	72	9		45		18	

## 6. ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН ДИСЦИПЛИНЫ

### Тема 1. Основы стереохимии

Способы изображения пространственного строения молекул с  $sp^3$ гибридизованным углеродом: клиновидные проекции, "лесопильные козлы", проекции Ньюмена. Конформации, конформеры. Заслоненная, заторможенная скошенная (*gauche*) конформации.

Асимметрический атом углерода. Хиральность, условия, необходимые для возникновения хиральности. Конфигурация, отличие от конформации. Оптическая изомерия, оптическая активность. Энантиомеры. Рацематы. Принцип R,S-номенклатуры. Определение порядка старшинства заместителей у хирального центра (правило Кана – Ингольда – Прелога). Абсолютная и относительная конфигурации. Проекционные формулы (Э.Фишер). Их построение, правила пользования ими (для соединений с одним асимметрическим атомом углерода). Способы разделения рацематов. Соединения с двумя хиральными центрами. Построение проекций Фишера. Диастереомеры. Мезоформы. Эритро и треономенклатура. Изображение молекулы данного соединения с помощью различных проекционных формул. Переход от одной проекционной формулы молекулы к другой. Представление об оптической изомерии соединений, не содержащих асимметрического атома углерода. Геометрическая изомерия соединений с двойной связью. цис-, транс-; Z-, E- и син-, анти- номенклатура.

### Тема 2. Одноядерные конденсированные арены

Концепция ароматичности. Ароматичность. Строение бензола. Формула Кекуле. Молекулярные орбитали бензола. Правило Хюккеля. Ароматические катионы и анионы.

Получение ароматических углеводородов в промышленности каталитический риформинг нефти, переработка коксового газа и каменноугольной смолы. Лабораторные



методы синтеза: реакция Вюрца–Фиттига, алкилирование аренов по Фриделю–Крафтсу, восстановление жирноароматических кетонов (реакция Кижнера–Вольфа, реакция Клемменсена), декарбоксилирование солей ароматических кислот (реакция Дюма), полимеризация алкинов, протолиз арилмагнийгалогенидов.

Свойства аренов. Каталитическое гидрирование аренов, восстановление аренов по Бёрчу, фотохимическое хлорирование бензола. Реакции замещения водорода в боковой цепи алкилбензолов на галоген. Окисление алкилбензолов и конденсированных ароматических углеводородов до карбоновых кислот, альдегидов и кетонов.

Классификация реакций ароматического электрофильного замещения. Общие представления о механизме реакций. Представление о  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексах. Структура переходного состояния. Аренониевые ионы в реакциях электрофильного замещения. Влияние природы заместителя на ориентацию и скорость реакции электрофильного замещения. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители. Согласованная и несогласованная ориентация двух или нескольких заместителей в ароматическом кольце.

Нитрование. Нитрующие агенты. Механизм реакции нитрования. Нитрование бензола и его замещенных. Галогенирование. Галогенирующие агенты. Механизм реакции галогенирования аренов и их производных.

Сульфирование. Сульфирующие агенты. Механизм реакции.

Алкилирование аренов по Фриделю–Крафтсу. Алкилирующие агенты. Механизм реакции.

Ацилирование аренов по Фриделю–Крафтсу. Ацилирующие агенты. Механизм реакции. Региоселективность ацилирования. Формилирование по Гаттерману–Коху и другие родственные реакции.

Общие представления о механизме нуклеофильного замещения.

Механизм отщепления-присоединения на примере превращения галогенбензолов в фенолы и ароматические амины. Методы генерирования и фиксации дегидробензола. Строение дегидробензола.

Механизм присоединения-отщепления  $S_NAr$ , примеры реакций и активирующее влияние электроноакцепторных заместителей. Анионные  $\sigma$ -комплексы Мейзенгеймера и их строение.

Механизм ароматического нуклеофильного замещения  $S_N1$  в реакциях гидролиза катиона арендиазония.

Механизм  $S_{RN}1$  в ароматическом ряду и область его применения. Инициирование ионрадикальной цепи.

### Тема 3. Конденсированные многоядерные арены

Конденсированные ароматические углеводороды: нафталин, фенантрен, антрацен, азулен и др.

Нитрование нафталина, бифенила и других аренов. Получение полинитросоединений. Механизм реакции.

Кинетический и термодинамический контроль в реакции сульфирования на примере фенола и нафталина. Обратимость реакции сульфирования. Превращения сульфогруппы.

Ацилирование. Восстановление, окисление.

Антрацен. Общая характеристика. Химические свойства: галогенирование, нитрование, сульфирование, восстановление, окисление.

Фенантрен. Общая характеристика. Химические свойства: галогенирование, нитрование, восстановление, окисление. Механизмы реакций.

#### **Тема 4 Многоядерные арены с изолированными кольцами**

Многоядерные арены с изолированными кольцами: группа дифенила.

Нитрование, сульфирование, галогенирование, алкилирование дифенила.

Фенилметаны. Нитрование, галогенирование, сульфирование, алкилирование. Механизмы реакций.

Радикальное галогенирование и окисление. Механизмы реакций.

С-Н кислотные свойства дифенил- и трифенилметанов.

#### **Тема 5 Галогенпроизводные алифатического ряда**

Классификация. Изомерия, номенклатура. Способы получения галогеналканов из спиртов, алканов, алкенов; замещением атома одного галогена атомом другого, хлорметилирование аренов.

Реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода в алкилгалогенидах как метод создания связи углерод-углерод, углерод-азот, углерод-кислород, углерод-сера, углерод-фосфор (получение алкилгалогенидов, спиртов, тиолов, простых эфиров, нитросоединений, аминов, нитрилов, сложных эфиров и др.). Классификация механизмов реакций нуклеофильного замещения. Основные характеристики  $S_N1$ ,  $S_N2$  реакций. Энергетический профиль реакций.

Реакции  $S_N2$  типа. Кинетика, стереохимия. Понятие о нуклеофильности. Влияние природы радикала и уходящей группы субстрата, природы нуклеофильного агента и растворителя на скорость  $S_N2$  реакций.

Метод межфазного переноса и его использование в органическом синтезе.

Реакции  $S_N1$  типа. Кинетика, стереохимия, зависимость  $S_N1$  процесса от природы радикала, уходящей группы, растворителя. Карбокатионы, факторы, определяющие их устойчивость. Перегруппировки карбокатионов. Методы генерирования карбокатионов.

#### **Тема 6. Галогенопроизводные ароматического ряда**

Общая характеристика галогенпроизводных ароматического ряда. Классификация. Способы получения. Строение, предельные структуры.

Химические свойства галогенпроизводных ароматического ряда. Реакции нуклеофильного замещения: взаимодействие с гидроксидом натрия и аммиаком. Механизм реакции отщепления-присоединения. Механизм реакции присоединения-отщепления. Реакции электрофильного замещения: галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование, ацилирование. Механизм реакции  $S_E$ .

### **7. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ ПО ТЕМАМ КУРСА**

- Основы стереохимии органических молекул. Понятие о симметрии молекул. Асимметрический центр. Хиральная молекула.
2. Оптическая активность. Энантиомеры. Проекционные формулы Фишера. Рацемические формы.
  3. L- и R,S - номенклатуры. Правила старшинства заместителей.
  4. Оптическая активность соединений с несколькими хиральными центрами. Диастереомеры, эритро- и трео-изомеры. Мезоформы.
  5. Оптическая активность соединений, не имеющих асимметрического центра.
  6. Цис-, транс-изомерия. E,Z – Номенклатура
  7. Электронное строение функциональных групп. Полярность ковалентной связи.
  8. Электронные эффекты; индуктивный эффект.
  9. Эффект сопряжения.
  10. Основные положения теории МО. Метод молекулярных орбиталей Хюккеля (МОХ).
  11. Потенциалы ионизации и родство к электрону органических молекул.
  12. Гибридизация орбиталей и форма органических молекул. Принцип наименьшего отталкивания электронных пар валентной оболочки.
  13. Классификация органических реакций и реагентов. Классификация органических реакций: по типу превращения, по образующимся продуктам, по типу разрыва связей, по характеру активирования, по характеру реагента.
  14. Электрофильные и нуклеофильные реагенты. Одноэлектронные реакции органических соединений
  15. Примеры реакций электрофильного ароматического замещения. Реакции галогенирования, нитрования, сульфирования, ацилирования, гидроксирования, алкилирования.
  17. Реакции в полизамещенных аренах. Согласованная и несогласованная ориентация заместителей. Реакции ипсо-замещения. Направленный синтез производных аренов.
  18. Реакции нуклеофильного замещения и элиминирования. Общая характеристика нуклеофилов и нуклеофилов.
  19. Механизм реакций моно- и бимолекулярного замещения.
  20. Влияние строения субстрата, уходящей группы, нуклеофильного реагента и природы растворителя на реакции  $SN_2$  и  $SN_1$ .
  21. Амбидентные нуклеофилы (нитрит-, цианид-, енолят-, сульфит- и гидросульфитионы) в реакциях нуклеофильного замещения.
  22. Стереохимия реакций нуклеофильного замещения. Механизм и стереохимия анхимерного содействия в реакциях нуклеофильного замещения.

## 8. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ (ВОПРОСЫ К ЗАЧЕТУ)

1. Химическая связь и взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений
2. Пространственное строение органических соединений.
3. Кислотные и основные свойства органических соединений.
4. Колебательная спектроскопия.

5. Электронная спектроскопия.
6. ЯМР-спектроскопия.
7. Строение, номенклатура, получение, реакционная способность алифатических алканов, алкены.
8. Строение, номенклатура, получение, реакционная способность диенов, алкинов
9. Строение, номенклатура, получение, реакционная способность ароматических углеводов.
10. Строение, номенклатура, получение, реакционная способность галогенуглеводородов. Реакции нуклеофильного замещения и элиминирования

## 9. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

### Лабораторная работа №1

### ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ:** определить качественный состав органического вещества.

**Реактивы и материалы:** неизвестное органическое вещество; оксид меди (II); безводный сульфат меди (II); известковая (или баритовая) вода; металлический натрий; 10%-ный раствор нитрата свинца; 2 н раствор гидроксида натрия; 0,5 н раствор нитропрусида натрия ( $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); сульфат железа (II); 1%-ный раствор хлорида (или сульфата) железа (III); концентрированная азотная кислота; 0,2 н раствор нитрата серебра; хлороформ; 1%-ный раствор перманганата калия; соляная кислота (1:3).

**Оборудование:** часовое стекло, пробирки, пробиркодержатель, газоотводная трубка с пробкой, кусочек ваты, спиртовка, стеклянная лопатка, скальпель, фильтровальная бумага, стеклянная воронка, фарфоровая ступка, пестик, медная проволока.

#### **Опыт 1. Определение углерода и водорода**

Получите у лаборанта вещество для анализа, запишите в рабочий журнал номер образца. Около 100 мг (две стеклянные лопатки) испытуемого твердого или 10–12 капель жидкого вещества хорошо перемешивают с 200 мг (четыре стеклянные лопатки) порошка оксида меди (II) на часовом стекле и помещают в сухую пробирку. Помещают в пробирку вату и насыпают на нее немного безводного сульфата меди. Закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Проверяют прибор на герметичность. Пробирку закрепляют в пробиркодержателе в горизонтальном положении, а конец газоотводной трубки вводят до дна в другую пробирку (4), содержащую 2–3 мл (высота 2–3 см) известковой (или баритовой) воды.

Смесь нагревают сначала осторожно, затем сильнее в течение 3–минут. После завершения опыта сначала вынимают конец газоотводной трубки из пробирки и прекращают нагревание.

#### **Вопросы и задания**

1. Опишите наблюдения.
2. Как проверить прибор на герметичность?
3. Во что превращается оксид меди (II) и какие наблюдения это подтверждают? Напишите уравнение реакции. Почему для окисления веществ, содержащих углерод и водород, в качестве окислителя используется  $\text{CuO}$ , а не оксид другого металла?

4. Почему изменяется цвет сульфата меди? О содержании какого элемента в исследуемом веществе это свидетельствует? Напишите уравнение реакции.

5. Что происходит с известковой (или баритовой) водой? Наличие какого элемента в исследуемом веществе это доказывает? Почему при продолжительном пропускании оксида углерода (IV) через известковую воду образовавшийся осадок растворяется? Напишите уравнения реакций.

## **Опыт 2. Определение азота, серы и галогенов**

*Опыт проводят в вытяжном шкафу!* Несколько кристаллов или капель исследуемого вещества помещают в сухую пробирку, держа ее наклонно, почти горизонтально, и кладут на середину пробирки кусочек очищенного от корки и высушенного фильтровальной бумагой металлического натрия величиной с четверть горошины.

Держа пробирку в пробиркодержателе, сначала нагревают натрий до его расплавления, затем поворачивают пробирку вертикально, чтобы капля горячего натрия скатилась на вещество (*Осторожно, вспышка!*). После чего нагревают смесь до красного каления. Конец горячей пробирки резко опускают в фарфоровую ступку с 3 мл дистиллированной воды, так чтобы она растрескалась и разбилась и ее содержимое перешло в воду (*Осторожно, может быть вспышка или легкий взрыв от не до конца прореагировавшего металлического натрия, поэтому эту операцию следует проводить в вытяжном шкафу с опущенной створкой или же работать в защитных очках или маске!*).

Черные кусочки плава хорошо измельчают пестиком, переливают содержимое ступки в пробирку, нагревают до кипения, отфильтровывают щелочную жидкость от кусочков угля и стекла через маленький складчатый фильтр. Фильтрат делят на три части для дальнейшего определения серы, азота и галогенов. Жидкость при этом должна быть бесцветной, желтая или коричневая ее окраска указывает на неполноту разрушения исходного вещества. В этом случае опыт надо повторять с новой порцией вещества.

### **Вопросы и задания**

Какие продукты могут получиться при сплавлении органического вещества с металлическим натрием? Составьте схему реакции.

### **Пробы на серу**

а) К 1 мл раствора нитрата свинца приливают раствор гидроксида натрия по каплям до растворения первоначально образующегося гидроксида свинца и затем добавляют несколько капель из первой части фильтрата (щелочной жидкости, полученной в первом опыте). Появление темно-коричневой окраски или образование черного осадка, ускоряющееся при нагревании, указывает на то, что исследуемое вещество содержало серу.

б) Для подтверждения вывода, сделанного после первой части опыта, проводят реакцию с нитропруссидом натрия. Для этого к 1 мл фильтрата добавляют 1–2 капли раствора нитропруссида натрия. При наличии иона  $S^{2-}$  смесь сразу или постепенно приобретает ярко-фиолетовую окраску.

### **Вопросы и задания**

1. О чем свидетельствует выпадение осадка (какого?) при взаимодействии с нитратом свинца? Напишите ионное уравнение реакции.
2. Что показывает реакция с нитропруссидом натрия?

### **Проба на азот**

Ко второй части фильтрата добавляют маленький кристаллик сульфата железа (II), кипятят смесь в течение 1–2 мин. Вносят каплю раствора  $\text{FeCl}_3$ , охлаждают, дают постоять 3–5 минут и подкисляют разбавленной соляной кислотой (5–6 капель). Образование синего осадка “берлинской лазури” указывает, что исходное вещество содержит азот. Если азота мало, то раствор после подкисления окрашивается в зеленый цвет, а синий осадок выделяется лишь спустя некоторое время.

### **Вопросы и задания**

При положительной пробе на азот напишите ионное уравнение реакции образования “берлинской лазури”.

### **Проба на галогены**

Третью часть фильтрата подкисляют концентрированной азотной кислотой. В случае наличия серы или азота этот кислый раствор кипятят в течение нескольких минут в вытяжном шкафу для окисления и удаления сероводорода и синильной кислоты, которые мешают последующей реакции. Остывший раствор делят на две части.

К одной части добавляют несколько капель раствора нитрата серебра. Образование тяжелого хлопьевидного осадка указывает на присутствие галогена. Хлорид серебра – белый (затем темнеющий на свету), бромид – желтоватый, а иодид – желтый осадок.

Для уточнения, присутствуют ли ионы брома или йода, к оставшейся части кислого раствора добавляют 1 мл хлороформа (или бензола) и затем при встряхивании 2–3 капли раствора перманганата калия. Когда смесь отстоится, отмечают окраску органического слоя. Фиолетовая окраска указывает на присутствие йода, оранжевая или желтая – брома. Однако избыток перманганата калия может обусловить фиолетовую окраску водного слоя, что не следует принимать за положительную реакцию на присутствие йода.

### **Вопросы и задания**

Напишите ионное уравнение реакции образования галогенида серебра.

### **Проба Бейльштейна на галогены**

Медную проволоку диаметром 1–2 мм с петлей на конце прокалывают в бесцветной части пламени спиртовки до прекращения окрашивания пламени. По охлаждении проволоки петлю опускают в раствор или набирают несколько крупинок исследуемого вещества и вносят в пламя спиртовки. В присутствии галогенов появляется окраска пламени вследствие образования летучих галогенидов меди.

Для очистки проволоку смачивают соляной кислотой и снова прокалывают. Следует сделать контрольный опыт, опуская проволоку в заведомо не содержащую галоген жидкость (дистиллированная вода, спирт).

### Вопросы и задания

1. Почему при прокаливании медная проволока темнеет?
2. О присутствии какого элемента свидетельствует окраска пламени (какая?)

По окончании работы полученные результаты проверьте у лаборанта.

В **выводе** укажите, в чем заключается принцип проведения качественного анализа органических соединений. На основании каких проб вы делаете вывод о элементном составе выданного вещества?

### Лабораторная работа №2 АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

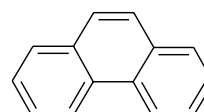
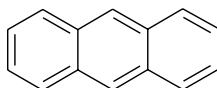
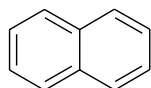
**Арены** (ароматические углеводороды) – углеводороды, в состав молекул которых входит особая группировка – бензольное кольцо  $C_6H_6$ . Общая формула простейших аренов –  $C_nH_{2n-6}$ . Ароматические углеводороды являются составной частью нефти любого месторождения, поскольку нефть представляет собой сложную смесь органических соединений, состоящих в основном из углеводородов. Углеводородная часть нефти представлена алканами, циклоалканами (нафтены), аренами, а также углеводородами смешанного строения.

#### **Содержание аренов в нефтях.**

Общее содержание аренов в нефтях составляет 10-20 % масс., а в ароматических нефтях их содержание доходит до 35%. Наиболее богаты аренами молодые нефти. Для всех нефтей характерно увеличение доли аренов, по мере увеличения температуры выкипания нефтяных фракций.

В нефтях ароматические углеводороды представлены моноциклическими и полициклическими структурами. Содержание моноциклических производных ряда бензола в бензиновых фракциях колеблется от 5 до 25 % в зависимости от месторождения исходной нефти. В этих фракциях присутствуют все метилзамещённые изомеры бензола до  $C_{10}$  включительно. Толуол, м-ксилол и 1,2,4-триметилбензол представляют основные компоненты нефти.

В керосиновых и газойлевых фракциях содержится от 15 до 35 % аренов. Кроме гомологов бензола здесь обнаружены нафталин, бифенил, бифенилэтан и их метилпроизводные. Нафталин присутствует в очень небольших количествах, подтверждая общую закономерность, в соответствии с которой первые члены гомологических рядов всегда находятся в нефтях в меньших концентрациях по сравнению с вышестоящими гомологами. В более высококипящих фракциях присутствуют полициклические арены, такие как антрацен, фенантрен, пирен, флуорен, хризен, перилен и их алкильные (главным образом, метильные)



производные. Гомологи фенантрена присутствуют в значительно большем

количестве, чем гомологи антрацена, что согласуется с относительным содержанием этих структур в растительных и животных тканях.

нафталин

антрацен

фенантрен

Арены являются ценным сырьём для нефтехимического синтеза, при производстве синтетических каучуков, пластмасс, синтетических волокон, анилино-красочных и взрывчатых веществ, фармацевтических препаратов. Наибольшее значение имеют бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, нафталин.

#### ***Получение аренов в промышленности.***

В промышленности ароматические углеводороды получают из нефтяного сырья в процессах пиролиза и каталитического риформинга. Пиролиз (высокотемпературный крекинг) проводится при температурах 700- 900 °С и атмосферном давлении. В качестве сырья для этого процесса применяют этан-пропановые и бутановые фракции, выделяемые из попутного газа, и низкооктановые прямогонные бензины. Основным целевым продуктом процесса пиролиза является этилен и одновременно получают и другие газообразные алкены и жидкие продукты, которые содержат от 40 до 60% ароматических углеводородов, таких как бензол, толуол, ксилолы, стирол, нафталин и др. Названные углеводороды выделяются и используются в химической промышленности.

Каталитический риформинг проводится при температуре 450-500 °С под давлением водородосодержащего газа (содержание  $H_2$  75-90%, давление 2-4 МПа). В процессе используются оксидные катализаторы ( $Cr_2O_3$  на  $Al_2O_3$ ). Другим вариантом каталитического риформинга служит платформинг, при котором катализатором служит платина, нанесенная на окись алюминия. В качестве сырья для каталитического риформинга используют низкооктановые прямогонные бензины фракция 60-180 °С. Цель процесса – повышение октанового числа бензинов, а также получение индивидуальных ароматических углеводородов: бензола, толуола, ксилолов.

***Приборы, оборудование, химическая посуда:*** пробирки, лопаточка, воздушный холодильник, водяная баня, штатив для пробирок, держатель для пробирок, пипетки, часовые стекла, спиртовка, стаканчики, пробка с прямой газоотводной трубкой, фарфоровая чашка, ступка, стеклянные палочки.

***Реактивы:*** бензоат натрия, натронная известь, толуол, бензол, о-ксилол, нитробензол, бромная вода, хлороформ, железные опилки, хлорид алюминия безводный, нитрат натрия, серная кислота (конц.), азотная кислота (конц.), вода (холодная), 1%-ный раствор перманганата калия, лакмусовая бумажка

*Опыт 1. Получение бензола*

В ступке тщательно разотрите 2–3 г бензоата натрия с 4–5 г натронной извести. Смесь поместите в сухую пробирку, закройте пробкой с газоотводной трубкой, согнутой под прямым углом. Пробирку горизонтально закрепите в лапке штатива, нижний конец трубки опустите в пробирку-приемник, охлаждаемую ледяной водой. Пробирку со смесью нагрейте пламенем спиртовки, прогревая сначала всю пробирку, а затем сильно нагревая пробирку, заполненную смесью, до почернения последней. Образующийся бензол



собирается в приемнике и обнаруживается по характерному запаху и горючести. Стеклянную палочку опустите в приемник и смочите образовавшимся отгоном, а затем поднесите к пламени спиртовки. Бензол загорается коптящим пламенем.

К исходной смеси добавляют 1–2 капли концентрированной соляной кислоты. Опишите наблюдаемые явления.

Напишите уравнение реакции получения бензола. Какое агрегатное состояние имеет бензол? Сделайте вывод о растворимости бензола в воде и органических растворителях. Опишите наблюдаемое явление при взаимодействии с соляной кислотой продуктов реакции в пробирке, в которой получали бензол. Напишите уравнение реакции.

### **Опыт 2. Бромирование бензола** (опыт проводят в вытяжном шкафу!)

В две сухие пробирки поместите по 1 мл бензола. В первую добавьте столько же мл бромной воды и встряхните, а во вторую пробирку добавьте 1 мл бромной воды и железные опилки. При этом железо, соединяясь с бромом, образует бромид железа, являющийся катализатором. Смесь также энергично встряхните. Признаком реакции бромирования является исчезновение окраски брома и выделение дымящегося на воздухе бромоводорода. Если реакция идет медленно, то пробирку можно нагреть на кипящей водяной бане. В первой пробирке окраска брома не исчезает, а переходит из нижнего водного слоя в верхний бензольный слой, что объясняется лучшей растворимостью брома в бензоле по сравнению с водой. Во второй пробирке наблюдается постепенное обесцвечивание желтого цвета раствора.

Напишите уравнение реакции бромирования бензола и рассмотрите ее механизм. Образование каких изомеров возможно при бромировании бензола?

### **Опыт 3. Бромирование толуола** (опыт проводят в вытяжном шкафу!)

Бромирование толуола проводят аналогично бромированию бензола. В две сухие пробирки поместите по 1 мл толуола. В первую добавьте столько же капель бромной воды и встряхните, а во вторую пробирку добавьте 1 мл бромной воды и железные опилки. Смесь также энергично встряхните. Признаком реакции бромирования является исчезновение окраски брома и выделение дымящегося на воздухе бромоводорода. В первой пробирке окраска брома не исчезает, а переходит из нижнего водного слоя в верхний толуольный слой, что объясняется лучшей растворимостью брома в толуоле по сравнению с водой. Во второй пробирке наблюдается постепенное обесцвечивание желтого цвета раствора.

Напишите уравнение реакции бромирования толуола и рассмотрите ее механизм. Образование каких изомеров возможно при бромировании толуола?

### **Опыт 4. Получение нитробензола** (опыт проводят в вытяжном шкафу!)

В сухую пробирку внесите 1 мл концентрированной азотной кислоты и 2 мл концентрированной серной кислоты. Смесь охладите, поместив в стакан с холодной водой. Затем при встряхивании добавьте в несколько приемов 1 мл бензола, продолжая осторожно встряхивать и охлаждать пробирку. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой и для завершения реакции нагрейте на водяной бане до 50–55°C в течение 5–10 мин, систематически встряхивая содержимое пробирки. Приготовьте стакан с 10 мл дистиллированной воды. Перенесите содержимое пробирки в стакан. При этом нитробензол всплывает в виде маслянистой жидкости с запахом горького миндаля.

Напишите уравнение реакции нитрования бензола. Какова роль серной кислоты?

#### **Опыт 5. Нитрование нитробензола**

В пробирку с 2 мл концентрированной серной кислоты присыпьте 1 г тонкорастертого нитрата натрия. Смесь нагрейте на водяной бане до 60–70°C и постепенно при встряхивании добавьте 1 мл нитробензола. После 10-минутного нагревания на кипящей водяной бане при встряхивании содержимое вылейте в ледяную воду. При этом выделяются кристаллы м-динитробензола желтого цвета.

Объясните, почему нитрование нитробензола проводят в более жестких условиях по сравнению с бензолом. Напишите уравнение реакции.

#### **Опыт 6. Нитрование толуола**

В пробирке приготовьте нитрующую смесь, прибавляя постепенно к 2 мл концентрированной азотной кислоты 3 мл концентрированной серной кислоты. В пробирку с 2 мл толуола при встряхивании и охлаждении по каплям добавьте полученную нитрующую смесь. Температура при этом не должна превышать 60°C. Затем смесь закройте пробкой с вертикальной трубкой и для завершения реакции нагрейте на водяной бане, часто всряхивая. Через 10 мин содержимое пробирки вылейте в стакан с холодной водой. На дне стакана выделяются маслянистые капли смеси изомеров нитротолуола.

Образование каких изомеров возможно при нитровании толуола? Напишите уравнение реакции.

#### **Опыт 7. Сульфирование бензола и его гомологов**

В три пробирки поместите по 1 мл соответственно бензола, толуола и о-ксилола и добавьте в каждую пробирку по 2 мл концентрированной серной кислоты. Закройте пробирки пробками с трубками и нагрейте на водяной бане (60–80°C) при частом и сильном встряхивании. Углеводороды сначала образуют с кислотой эмульсию, а затем постепенно растворяются. Отметьте различие во времени, потребовавшемся для полного растворения различных углеводородов при одинаковом режиме нагревания и встряхивания.

Пробирки охладите и вылейте содержимое каждой пробирки в стаканчики с 20 мл воды. Сульфоновые кислоты хорошо растворяются в воде. Отсутствие слоя углеводорода над водой свидетельствует, что прошло полное сульфирование углеводорода. Во всех ли стаканах произошло растворение реакционной смеси. Напишите уравнения сульфирования аренов. Какие производные получаются? В какое положение идет замещение на сульфогруппу в толуоле и нафталине? Расположите в ряд по увеличению реакционной способности в реакции сульфирования бензол, толуол и нафталин. Почему сульфопроизводные аренов растворимы в воде? По какому признаку можно судить о полном сульфировании продуктов?

#### **Опыт 8. Алкилирование бензола (опыт проводят в вытяжном шкафу!)**

В пробирку налейте 1 мл бензола, добавьте 0,5 г хлорида алюминия, затем при встряхивании к смеси прилейте 1 мл хлороформа. Пробирку закройте пробкой с трубкой и слегка нагрейте. При этом начинается энергичная реакция с выделением хлороводорода. Смесь окрашивается в красно-бурый цвет. Выпадает масло – продукт реакции.

Напишите уравнение реакции. Объясните ее механизм. Какова роль хлорида алюминия при алкилировании?

### Опыт 9. Окисление ароматических углеводов

Поместите в две пробирки по 2 мл раствора перманганата калия розового цвета и по 1 мл разбавленной серной кислоты. Затем в первую пробирку добавьте 1 мл бензола, во вторую – столько же толуола. Пробирки закройте пробками со вставленными вертикально стеклянными трубками и нагрейте на водяной бане. Одна из пробирок быстро меняет окраску, окраска в другой пробирке не изменяется.

Напишите уравнение наблюдаемой реакции. Объясните причину различного отношения бензола и толуола к перманганату калия.

### Опыт 10. Горение бензола

Каплю бензола на стеклянной палочке внесите в пламя горелки. Бензол при этом воспламеняется и горит сильно коптящим пламенем. Сравните с горением метана. Составьте уравнение горения бензола на воздухе. Отметьте характер горения и сравните с горением метана.

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Сделайте вывод о растворимости брома в воде и бензоле. Где лучше? Почему? С чем можно сравнить химическое отношение бензола к бромоводороду – с алканами или с алкенами?

2. Происходит ли на холоду реакция бензола с раствором перманганата калия? Объясните разное отношение к окислителям ациклических и ароматических углеводов.

3. Возможно ли протекание реакции бензола, толуола и нафталина с раствором брома в четыреххлористом углероде? Напишите уравнения соответствующих реакций. Зачем добавляют восстановленное железо? Сделайте выводы о бромировании аренов с присутствием железа без него. Какой из них бромится легче, почему? Напишите уравнения бромирования бензола и толуола в присутствии железа и без него.

4. Сравните химическое отношение бензола к бромоводороду с алканами или алкенами?

5. Какие гомологи бензола получатся при каталитической ароматизации следующих предельных углеводов? Напишите реакцию, условия ее протекания, назовите полученные арены: а) гептана; б) этилдипропилметана; в) октана; г) 2,5-диметилгексана; д) 2-метилгексана; е) 3-метилгексана; ж) 2,3-диметилгексана; з) 2,4-диметилгексана; и) 2,3,4-триметилгексана; к) 2,3,5-триметилгексана; л) 4-метилгептана; м) 2-метилгептана; н) 3-метилгептана; о) 2,3-диметилгептана.

6. Известно, что бензольное кольцо может быть образовано в результате тримеризации ацетилена. Получение каких гомологов бензола можно ожидать при подобной циклотримеризации следующих алкинов? Напишите реакцию и назовите полученный гомолог бензола: а) метилацетилена; б) этилацетилена; в) диметилацетилена; г) диэтилацетилена; д) фенилацетилена; е) дифенилацетилена; ж) изопропилацетилена; з) 1-бутина; и) 2-бутина; к) 3-гексина; л) пропина; м) 3-метил-1-бутина; н) диизопропилацетилена; о) пропилацетилена.

7. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь галогенпроизводных? а) бромбензола и бромистого изопропила; б) хлористого бензила и хлористого этила; в) п-бромтолуола и бромистого этила; г) хлорбензола и изобутилхлорида; д) м-бромтолуола и пропилацетилена; е) о-бромтолуола и бромистого

бутила; ж) бромбензола и бромистого бензила; з) бромбензола и бромистого бутила и) хлорбензола и хлористого этила; к) 3-бромгексана и бромбензола; л) 3-хлор-1-пропена и хлорбензола; м) п-бромтолуола и метилбромида; н) хлористого этила и м-хлортолуола; о) 1-бром-1-фенилэтана и бромистого этила.

8. Напишите следующие реакции алкилирования. Укажите условия реакции, отразите роль катализатора в образовании электрофила и механизм реакции. Учтите особенность реакции алкилирования, связанную с изомеризацией алкил-катиона.

- а) бензол + этилхлорид (катализатор – хлорид алюминия)
- б) бензол + изобутилбромид (катализатор – бромид алюминия)
- в) бензол + изопропиловый спирт (катализатор – серная кислота)
- г) бензол + пропилен (катализатор – протонная кислота)
- д) бензол + 1-метил-2-хлорбутан (катализатор – хлорид алюминия)
- е) бензол + изобутилен (катализатор – протонная кислота)
- ж) бензол + пропиленхлорид (катализатор – хлорид алюминия)
- з) бензол + пропиловый спирт (катализатор – протонная кислота)
- и) бензол + 1-бутен (катализатор – протонная кислота)
- к) бензол + изобутиловый спирт (катализатор – протонная кислота)
- л) бензол + втор-бутилхлорид (катализатор – хлорид алюминия)
- м) бензол + втор-бутиловый спирт (катализатор – протонная кислота)
- н) бензол + циклогексилбромид (катализатор – кислота Льюиса)
- о) бензол + циклогексанол (катализатор – протонная кислота).

9. Напишите следующие реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре, отразите условия реакций, роль катализатора в образовании электрофила и механизм реакции: а) нитрование толуола; б) нитрование этилбензола; в) хлорирование бензола; г) бромирование бензола; д) ацетилирование бензола по Фриделю-Крафтсу; е) бромирование толуола; ж) сульфирование бензола; з) сульфирование толуола; и) бензоилирование бензола по Фриделю-Крафтсу; к) ацетилирование толуола по Фриделю-Крафтсу; л) нитрование кумола; м) сульфирование кумола; н) иодирование бензола по Тронову-Новикову; о) иодирование толуола по Тронову-Новикову.

10. а) Анализируемое вещество имеет молекулярную массу 134. Если подвергнуть его окислению бихроматом калия, то получается п-бензолдикарбоновая кислота (терефталевая). Если же окислить его более слабым окислителем, то получается п-метилбензойная кислота. Определите возможные структурные формулы исследуемого вещества.

б) Какое строение имеет углеводород состава  $C_9H_{12}$ , если при его бромировании в присутствии железа получается только одно монобромпроизводное?

в) Вещество А с молекулярной массой 120 реагирует с водородом в присутствии платины, образуя вещество Б с молекулярной массой 126. Озонирование и озонидное расщепление вещества А приводит к образованию метилглиоксаля. Каково строение веществ А и Б?

г) Каково строение вещества состава  $C_8H_{10}$ , которое дает при окислении двухосновную ароматическую кислоту, а при мононитровании только один изомер?

д) Вещество состава  $C_8H_9Cl$  было подвергнуто хлорированию на свету при нагревании. При этом получилось вещество состава  $C_8H_8Cl_2$ . При окислении исходного вещества получилась п-хлорбензойная кислота. Определите строение исходного вещества и напишите все реакции.

е) Каково строение углеводорода  $C_9H_8$ , если известно, что он не дает осадка с аммиачным раствором оксида серебра, обесцвечивает раствор брома, дает при гидратации по Кучерову кетон, а при окислении – бензойную кислоту?

ж) Углеводород состава  $C_8H_6$  при окислении образует бензойную кислоту, обесцвечивает раствор брома, дает осадок с аммиачным раствором хлорида одновалентной меди, при гидратации в присутствии сульфата ртути переходит в кетон. Определите строение углеводорода, дайте ему название и напишите все реакции.

з) Вещество состава  $C_{10}H_{14}$  было подвергнуто окислению. Получился один из изомеров двухосновной ароматической кислоты. При нитровании вещества  $C_{10}H_{14}$  нитрующей смесью получился один изомер моонитропроизводного. Каковы структурные формулы исходного вещества, двухосновной кислоты и моонитропроизводного? Все реакции напишите.

### Лабораторная работа №3

#### МНОГОЯДЕРНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

*Приборы, оборудование, химическая посуда:* пробирки, водяная баня, штатив для пробирок, держатель для пробирок, пипетки, стаканы химические на 50 мл, пробка с прямой газоотводной трубкой, стеклянные палочки, спиртовка, фарфоровая чашка, кусочки белой хлопчатобумажной ткани.

*Реактивы:* нафталин, концентрированная азотная кислота, концентрированная серная кислота, концентрированный и 10%-ный растворы гидроксида натрия, 2%-ный и 1%-ный растворы перманганата калия, этиловый спирт,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолы, 3%-ный раствор хлорида железа (III), 5%-ный раствор карбоната натрия, хлороформ, иодистый метил, раствор конго красного (1 г конго красного, 1 г карбоната натрия и 10 г сульфата натрия в 400 мл воды), разбавленная соляная кислота 1:1, антрацен, ледяная укусовая кислота, 20%-ный раствор нитрата аммония, оксид хрома (VI), цинковая пыль.

#### Опыт 1. Нитрование нафталина

В пробирку внесите 1 г нафталина; добавьте 4 мл концентрированной азотной кислоты. Смесь нагрейте на кипящей водяной бане в течение 5–10 мин до полного растворения нафталина, а затем вылейте в стаканчик с 10 мл холодной воды. При этом выделяются желтые шарики  $\alpha$ -нитронафталина.

Напишите уравнение реакции.

#### Опыт 2. Сульфирование нафталина

##### 2.1. Получение $\beta$ -нафталинсульфоновой кислоты

В пробирку поместите 1 г нафталина и нагрейте его до плавления. После остывания добавьте к затвердевшему нафталину 2 мл концентрированной серной кислоты. Осторожно нагрейте пробирку над пламенем спиртовки, постоянно встряхивая до достижения полной однородности смеси. Охладите смесь до комнатной температуры, добавьте к ней 2–3 мл воды и снова слегка нагрейте. При охлаждении выделяются

кристаллы  $\beta$ -нафталинсульфоновой кислоты. В избытке воды кислота полностью растворяется.

Напишите уравнение реакции сульфирования нафталина.

## **2.2. Получение $\alpha$ -нафталинсульфоновой кислоты**

В пробирку поместите 1 г нафталина и 2 мл концентрированной серной кислоты и нагрейте на кипящей водяной бане в течение 10–15 мин. Смесь при этом встряхивают, возгоняющийся нафталин сбрасывают со стенок обратно в жидкость. После растворения нафталина смесь охлаждают и к ней осторожно добавляют 2–3 мл воды. Наблюдается полное растворение  $\alpha$ -нафталинсульфоновой кислоты.

Напишите уравнение реакции сульфирования нафталина. Объясните влияние температуры реакции на место вступления сульфогруппы в ароматическое кольцо нафталина.

### **Опыт 3. Окисление нафталина**

В пробирку поместите 1 г нафталина, 2–3 мл 2%-ного раствора перманганата калия, добавьте 1 мл воды и 2 мл концентрированного раствора гидроксида натрия. Закройте пробирку пробкой с прямой газоотводной трубкой. Нагрейте пробирку в пламени спиртовки, а затем продолжите нагревание на кипящей водяной бане. Отметьте исчезновение розовато-фиолетовой окраски раствора и появление темного осадка. Если окраска перманганата калия полностью не исчезает, прибавьте несколько капель этилового спирта до обесцвечивания. Отфильтруйте бурый осадок оксида марганца (IV), фильтрат перенесите в фарфоровую чашку и упарьте на водяной бане. В фарфоровой чашке выпадает в осадок кристаллический продукт реакции.

Напишите уравнение реакции окисления нафталина.

### **Опыт 4. $\alpha$ - и $\beta$ -Нафтолы**

#### **Опыт 4.1. Окисление $\alpha$ - и $\beta$ -нафтолов**

В двух пробирках растворите по 0,2 г  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов в 3 мл раствора карбоната натрия. Постепенно при встряхивании прибавьте по каплям 1%-ный раствор перманганата калия до обесцвечивания.

Напишите уравнения реакций окисления нафтолов.

#### **Опыт 4.2. Взаимодействие $\alpha$ - и $\beta$ -нафтолов с хлоридом железа (III)**

Кристаллики  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов при нагревании растворите в двух пробирках с 1–2 мл спирта. К полученным растворам прибавьте по капле раствора хлорида железа (III). В пробирке с  $\alpha$ -нафтолом появляется фиолетовое окрашивание, а с  $\beta$ -нафтолом – темно-зеленое. Чем объясняется появление интенсивного окрашивания растворов? Напишите уравнения реакций.

#### **Опыт 4.3. Образование нафтолятов**

В пробирки поместите по 0,1 г  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов и смешайте с водой. Заметного растворения не происходит. К смеси добавьте 10%-ный раствор гидроксида натрия. При этом наблюдается растворение осадка.

Напишите уравнение реакции взаимодействия гидроксида натрия с нафтолами. Какие свойства проявляет нафтол в этой реакции?

#### **Опыт 4.4. Алкилирование $\beta$ -нафтола**

К раствору 0,5 г  $\beta$ -нафтола в 2,5 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия прибавьте 1,5 мл иодистого метила. Смесь нагрейте в пробирке с обратным холодильником в течение 20 мин на водяной бане. Затем смесь охладите, добавьте воды. Выпадает масло, которое при трении стеклянной палочкой о стенки пробирки кристаллизуется. Метилловый эфир  $\beta$ -нафтола обладает приятным запахом.

Напишите уравнение реакции.

#### **Опыт 4.5. Качественная реакция на $\beta$ -нафтол**

В пробирке растворите 0,1 г  $\beta$ -нафтола в 2 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия и прибавьте 0,5 мл хлороформа. Смесь сильно встряхните. При этом раствор сначала окрашивается в синий цвет, затем в зеленый и, наконец, в коричневый.

#### **Опыт 5. Субстантивное (прямое) крашение**

В стакан на 50 мл налейте раствор конго красного и поместите кусочек хлопчатобумажной ткани. Смесь нагрейте до кипения. Окрашенную в красный цвет ткань промойте водой, а затем погрузите в стакан с разбавленной кислотой. Ткань окрашивается в синий цвет. При погружении ткани в раствор карбоната натрия снова появляется красная окраска. Объясните полученные результаты.

#### **Опыт 6. Антрацен**

##### *Опыт 6.1. Нитрование антрацена*

Небольшое количество антрацена растворите при нагревании в 3–4 мл ледяной уксусной кислоты. К полученному теплomu раствору осторожно прилейте 1 мл 20%-ного раствора нитрата аммония в концентрированной серной кислоте. Смесь перемешайте. Образуется ярко-желтый осадок нитроантрацена. Если осадок плохо выделяется, то вылейте смесь в холодную воду.

Напишите уравнение реакции нитрования антрацена.

##### **Опыт 6.2. Окисление антрацена**

В пробирке растворите 0,1 г антрацена в 3 мл ледяной уксусной кислоты. К раствору прибавьте 2 мл оксида хрома (VI) в ледяной уксусной кислоте. Вначале реакция идет бурно. Когда реакция замедляется, смесь нагрейте в течение 5 мин и вылейте в стакан с водой. Выделяется желтый осадок антрахинона. Осадок отфильтруйте и оставьте до следующего опыта.

Напишите уравнение реакции окисления антрацена.

##### **Опыт 6.3. Восстановление антрахинона**

В пробирку поместите 0,1 г полученного антрахинона, 3 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия, немного цинковой пыли и смесь нагрейте до кипения. Появляется красная окраска антрагидрохинона. При взбалтывании раствора цвет исчезает, так как происходит окисление антрагидрохинона до антрахинона кислородом воздуха. При добавлении цинковой пыли вновь появляется красное окрашивание.

Напишите уравнение реакции восстановления антрахинона.

#### **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ**

1. Напишите способы получения нафталина с указанием условий реакций.
2. Опишите механизм реакции электрофильного замещения в многоядерных аренах на примере нафталина с хлором, азотной кислотой.
3. Опишите реакции присоединения в многоядерных аренах на примере нафталина.

4. Опишите реакции окисления в многоядерных аренах на примере нафталина и его гомологов.
5. Опишите направляющее действие заместителей в нафталиновом ядре на протекание реакций замещения в производных нафталина.
6. Напишите способы получения антрацена с указанием условий реакций.
7. Опишите химические свойства антрацена с указанием условий реакций.
8. Какие продукты образуются при окислении антрацена?
9. Опишите электронное строение, способы получения и химические свойства фенантрена.
10. Опишите электронное строение, способы получения и химические свойства дифенила.
11. Опишите электронное строение, способы получения и химические свойства дифенилметана.

#### Лабораторная работа №4

#### ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА

*Приборы, оборудование, химическая посуда:* пробирки, пробка с газоотводной трубкой, штатив для пробирок, спиртовка, держатель для пробирок, пипетки, лопаточка для соли, стакан со смесью воды и льда, стеклянные палочки, воронки, предметные стекла, микроскоп, водяная баня, фарфоровая чашка, асбестовая сетка.

*Реактивы:* хлорид натрия (крист.), этанол (96%), серная кислота (конц.), 10%-ный раствор гидроксида натрия, 20%-ный раствор азотной кислоты, 1%-ный раствор нитрата серебра, 4%-ный раствор нитрата серебра в этиловом спирте, 5%-ный раствор аммиака, бромид калия, иод, 1%-ный раствор перманганата калия, аммиачный раствор гидроксида серебра, медная проволока, соляная кислота, 10%-ный раствор резорцина, хлороформ, четыреххлористый углерод, этилбромид, этилиодид, трет-бутилбромид (или другие галогениды), раствор иода в иодиде калия (60 г иодида калия растворяют в 60 мл воды и добавляют 20 г иода, после чего добавляют воду до 1 л), вода (дист), вода (лед), подсолнечное масло.

##### Опыт 1. Получение хлорэтана

Хлорэтан (этилхлорид) – газ, сгущающийся при небольшом охлаждении в жидкость (т. кип. 12,4 °С). Применяется для местной анестезии: при испарении поглощает большое количество теплоты, вызывая сильное охлаждение участка кожи.

В пробирку поместите 0,2 г хлорида натрия, прилейте 2 мл этанола и 1 мл концентрированной серной кислоты. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой и осторожно нагрейте на слабом пламени спиртовки (жидкость вспенивается). Подождите выделяющийся хлорэтан у отверстия газоотводной трубки. Он загорается, образуя колечко зеленого цвета (образование хлорэтана начинается не сразу).

Напишите все уравнения реакций.

##### Опыт 2. Получение бромэтана

В первую пробирку налейте 1,5 мл этанола и 1 мл воды. Добавьте по каплям при встряхивании и охлаждении 1,5 мл концентрированной серной кислоты. Разогретую смесь охладите до комнатной температуры, добавьте в нее 1,5 г растертого в порошок



бромиды калия. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Конец газоотводной трубки опустите во вторую пробирку, содержащую 1 мл воды с кусочком льда и помещенную в стаканчик со смесью воды и льда (снега).

Реакционную смесь осторожно нагревайте до кипения, прогревая сначала верхний слой. Постепенно кристаллы бромида калия растворяются, а во второй пробирке собираются бесцветные тяжелые капли бромэтана. Перегонку ведите до исчезновения кристаллов бромида калия. Охлаждение приемника при перегонке необходимо для предотвращения испарения бромэтана, так как он имеет низкую температуру кипения (+38,4°C).

Пипеткой удалите из второй пробирки верхний водный слой. Для обнаружения брома и соответственно идентификации бромэтана внесите каплю бромэтана в пламя спиртовки стеклянной палочкой. Пламя окрашивается в зеленый цвет. Для обнаружения брома в бромэтане можно использовать пробу Бейльштейна.

Напишите все уравнения реакций.

### **Опыт 3. Проба Бейльштейна**

При прокаливании органического галогеносодержащего вещества с оксидом меди (II) происходит его окисление. Углерод превращается в оксид углерода (IV), водород – в воду, галогены (кроме фтора) – в летучие галогениды меди (II), окрашивающие пламя в ярко-зеленый цвет (*проба Бейльштейна*). Реакция высокочувствительна. Однако ее нельзя использовать для обнаружения галогенов в соединениях, имеющих одновременно азотсодержащие заместители, так как они тоже окрашивают пламя. Пробу Бейльштейна используют при проверке подлинности галогеносодержащих лекарственных средств.

Медную проволоку длиной 10 см одним концом закрепляют в пробке, а на другом ее конце делают петлю. Держа в руке пробку, прокалите петлю в пламени горелки до прекращения окрашивания пламени и образования на поверхности проволоки черного налета оксида меди (II).

Остывшую петлю смочите полученным в предыдущем опыте бромэтаном, и введите в пламя спиртовки. Сначала пламя становится светящимся (сгорает углерод), а затем появляется интенсивное зеленое окрашивание.

По завершении реакции для очистки проволоки смочите ее соляной кислотой и прокалите. Проведите пробу Бейльштейна с хлороформом.

### **Опыт 4. Получение 1,2-дибромэтана**

В пробирку, помещенную в стакан с холодной водой, налейте 2 мл воды и внесите пипеткой 2–3 капли брома (*Тяга!*). Затем пропустите в пробирку этилен, получаемый при нагревании 1 мл этилового спирта и 3 мл концентрированной серной кислоты (см. опыт «получение этилена»). Бурая окраска брома постепенно исчезает. По окончании реакции на дне пробирки образуется бесцветная маслянистая жидкость – 1,2-дибромэтан. Каплю полученного продукта внесите в пламя спиртовки стеклянной палочкой. В какой цвет окрашивается пламя?

Напишите уравнения всех реакций. По какому механизму идет реакция получения 1,2-дибромэтана?

### **Опыт 5. Гидролиз галогеноалканов**

Исходными соединениями могут служить бром- и иодэтаны, хлоро-, бром- и иодобутаны и т. п. Эту реакцию используют для количественного определения галогена в лекарственных веществах.

### **Опыт 5.1 Щелочной гидролиз алкилгалогенидов**

Получите у преподавателя 2 образца исследуемых галогеналканов. В первую пробирку налейте 0,5 мл исследуемого галогеналкана и 2–3 раза промойте его водой. Для этого в пробирку добавьте 2–3 мл дистиллированной воды, взболтайте и после отстаивания и расслоения слейте большую часть воды. К остатку в пробирке снова прилейте воду и повторите промывание. Эта процедура необходима для удаления возможной примеси галогенид-иона.

К промытому галогеналкану добавьте 2 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия и встряхните содержимое пробирки. Осторожно, при частом взбалтывании, нагрейте смесь до начала кипения. Во избежание быстрого испарения галогеносодержащего соединения смесь нужно нагревать медленно, сначала прогревая верхний слой жидкости (кипятить нельзя, так как алкилгалогенид может испариться!).

После остывания и отстаивания смеси слейте часть водно-щелочного слоя во вторую пробирку. Подкислите содержимое второй пробирки 20%-ным раствором азотной кислоты до кислой реакции по лакмусу и добавьте несколько капель 1%-ного раствора нитрата серебра. Образуется осадок, количество которого зависит от реакционной способности галогеналкана. По цвету осадка можно судить о природе галогена.

Проделайте опыт с каждым из исследуемых соединений. Напишите уравнения реакций щелочного гидролиза взятых алкилгалогенидов. По какому механизму идет реакция? Зависит ли скорость реакции замещения галогена от природы галогена?

### **Опыт 5.2. Взаимодействие алкилгалогенидов со спиртовым раствором нитрата серебра**

Для опыта используйте несколько алкилгалогенидов, предварительно промытых водой. В сухие пробирки налейте по 1 мл насыщенного спиртового раствора нитрата серебра и добавьте по 1 капле промытых водой алкилгалогенидов. Смесь в каждой пробирке встряхните. Выпадает ли осадок на холоде? Затем нагрейте пробирки в кипящей водяной бане в течение 1 мин. Охладите пробирки и сравните количества выпавших осадков  $\text{AgHal}$ . Чем больше выпадает осадка, тем выше подвижность галогена в исходном алкилгалогениде.

Напишите уравнения реакций алкилгалогенидов, взятых для опыта, с нитратом серебра.

### **Опыт 6. Свойства хлороформа**

#### **Опыт 6.1. Растворимость хлороформа в воде**

В пробирку налейте 1 мл хлороформа и 1 мл воды. Закройте пробирку пробкой и энергично встряхните. Через некоторое время образуются два слоя.

#### **Опыт 6.2. Экстракция хлороформом**

Налейте в пробирку 2 мл хлороформа и добавьте несколько капель раствора иода в иодиде калия, встряхните пробирку. Нижний слой окрашивается в розовый цвет. Хлороформ хорошо растворяет иод; при встряхивании иод переходит из водного слоя в хлороформ, окрашивая его в розовый цвет.

### **Опыт 6.3. Гидролиз хлороформа**

В пробирку налейте 1 мл хлороформа и 3 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия. Осторожно при встряхивании нагрейте смесь до кипения, затем охладите. В условиях опыта хлороформ гидролизуется с образованием ионов хлора и муравьиной кислоты (в щелочной среде получается формиат натрия). Для обнаружения ионов хлора отлейте в пробирку  $\frac{1}{3}$  гидролизата, подкислите его 20%-ным раствором азотной кислоты и добавьте несколько капель 1%-ного раствора нитрата серебра.

Напишите уравнения реакций гидролиза хлороформа в щелочной среде и взаимодействия хлора с нитратом серебра.

Муравьиная кислота легко окисляется, так как содержит в молекуле альдегидную группу. Это свойство лежит в основе обнаружения ее в растворе. Остаток щелочного гидролизата хлороформа разделите на две части. К одной прилейте свежеприготовленный аммиачный раствор гидроксида серебра, а к другой – несколько капель 1%-ного раствора перманганата калия. В первой пробирке выпадает металлическое серебро, во второй – раствор окрашивается в зеленый цвет.

Напишите уравнения реакций и подберите коэффициенты.

### **Опыт 7. Получение и свойства иодоформа**

При встряхивании растворите в пробирке 0,5 г иода в 1 мл спирта. К спиртовому раствору иода добавьте 5 мл воды (иод при этом выпадает в осадок), затем при встряхивании прилейте по каплям 10%-ный раствор гидроксида натрия до тех пор, пока не исчезнет бурый цвет иода и реакционная смесь не приобретет светло-желтую окраску. Избыток щелочи недопустим, так как щелочь гидролизует иодоформ. Для ускорения реакции пробирку осторожно нагрейте в водяной бане (температура в бане 70–80°C). При охлаждении выпадает обильный осадок иодоформа в виде светло-желтых кристаллов со специфическим запахом. Осадок иодоформа отфильтруйте, отожмите в фильтровальной бумаге и очистите перекристаллизацией из этилового спирта. Для этого кристаллы перенесите в пробирку, налейте около 1 мл спирта и нагрейте пробирку в водяной бане до полного растворения осадка. После охлаждения в ледяной воде выпавшие кристаллы иодоформа отфильтруйте и промойте небольшим количеством воды. Каплю водной взвеси кристаллов иодоформа перенесите на предметное стекло и рассмотрите кристаллы под микроскопом. Они имеют форму правильных шестиугольников или звездочек.

Напишите уравнение реакции получения иодоформа. Проведите гидролиз полученного иодоформа 10%-ным раствором гидроксида натрия и качественные реакции с гидролизатом, описанные в опыте 6. Напишите уравнений реакций. Какой из галоформов (хлороформ или иодоформ) наиболее легко гидролизуется в щелочной среде?

### **Опыт 8. Цветная реакция на галоформы**

В две пробирки налейте по 1 мл 10%-ного раствора резорцина и по 5 капель 10%-ного раствора гидроксида натрия. В первую пробирку добавьте 5 капель хлороформа, во вторую – 2 капли иодоформа. Смеси нагрейте. Появляется окрашивание.

### **Опыт 9. Свойства четыреххлористого углерода**

Четыреххлористый углерод широко используется как растворитель жиров, масел, смол, каучука. Ценным свойством, отличающим его от большинства органических растворителей, является негорючесть. На этом основано применение его в огнетушителях для тушения пожаров.

А) В пробирку налейте 1 мл  $CCl_4$  и добавьте 1 каплю подсолнечного масла или другого жира. Смесь стряхните. Что наблюдается?

Б) В фарфоровую чашку налейте 2 мл этилового спирта, поставьте на асбестовую сетку и подожгите. Погасите «пожар» четыреххлористым углеродом.

В) В пробирку налейте несколько капель  $CCl_4$  и 2–3 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия, осторожно нагрейте смесь 1–2 мин до начинающегося кипения (при взбалтывании реакционной смеси). Затем смесь охладите, слейте щелочную жидкость в другую пробирку, подкислите ее 20%-ным раствором азотной кислоты и добавьте несколько капель 1%-ного раствора нитрата серебра.

Сравните результаты этого опыта с результатами, полученными при щелочном гидролизе галоформов. Сделайте вывод о подвижности хлора в молекуле четыреххлористого углерода.

### Контрольные вопросы и задания

1. Предложите схемы синтеза следующих соединений, исходя из изопропилового спирта: изопропилиодид; 2,2-дибромпропан; 2,2-дихлор-1-метилциклопропан;

2. Получите бромистый изопропил, исходя из следующих соединений: пропан; пропиловый спирт; изопропиловый спирт и метилацетилен.

3. Из бензола получите: хлорбензол; бензилхлорид; фторбензол и п-бромтолуол.

4. Используя в качестве основного исходного продукта 1-бутен, предложите схемы синтезов следующих веществ: 1-бромбутан; 2,2-дихлорбутан; 3-бром-1-бутен; п-втор-бутилиодбензол.

5. Предложите схемы синтеза следующих соединений, исходя из изопропилового спирта: аллилбромид; 1-хлор-2-пропанол; 2-фенил-2-хлорпропан.

6. Имея в качестве исходного продукта пропиловый спирт синтезируйте: аллилхлорид; 1-бром-2-фенилпропан; 2-бромпропен.

7. Из бензола получите: бромбензол; бензотрихлорид; иодбензол, о- и п-хлортолуолы.

8. Используя в качестве основного исходного продукта 1-бутен, предложите схемы синтезов следующих веществ: 2,2-дибромбутан; 3-хлор-1-бутен; п-втор.бутилбромбензол; 3,4-дибром-3,4-диметилгексан.

9. Напишите схемы синтеза бромэтана из следующих соединений: этана; этилена; этанола. Какой из этих методов предпочтителен для использования в лаборатории?

10. Предложите схемы получения из циклогексанола следующих соединений: иодциклогексан; 3-бромциклогексен; 2-хлорциклогексанол.

11. Предложите схемы синтезов для осуществления приведенных ниже превращений и укажите условия проведения реакций:

а) метан  $\rightarrow$  хлороформ  $\rightarrow$  четыреххлористый углерод

б) этан  $\rightarrow$  хлорэтан  $\rightarrow$  йодэтан

в) дивинил  $\rightarrow$  1,4-дибром-2-хлорбутан; 1-бром-2,3-дихлорбутан

г) 2-бромпропан → 2,3-дибром-2,3-диметилбутан

д) бензол → 1-фенил-1-хлорпропан

е) 1-пентанол → 1,2-дибромпентан

ж) бензол → 3,4-дихлорбензойная кислота

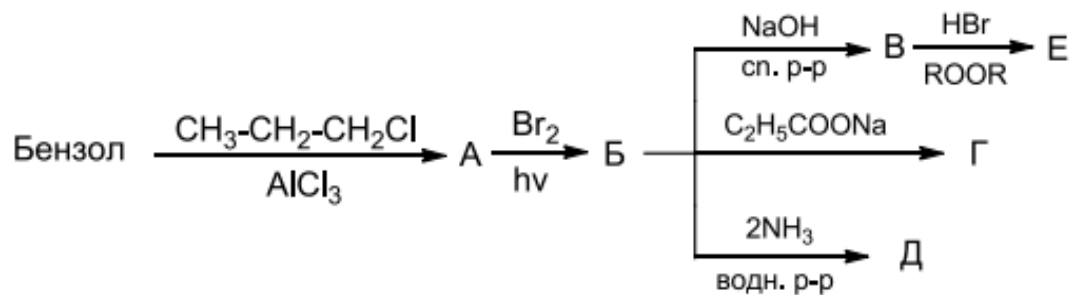
з) 1-бромбутан → 2-хлорбутан

и) бензол → все изомерные нитробензолхлориды

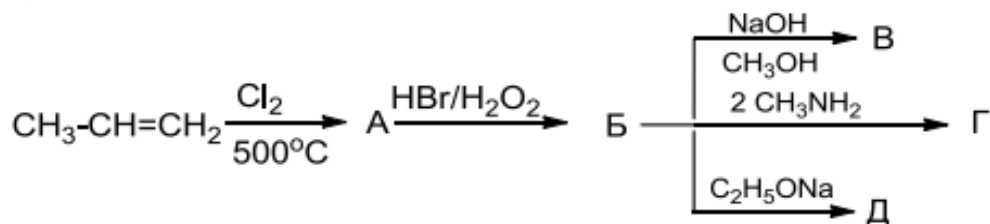
к) 1-йодбутан → 2,2-дибромбутан

12. Осуществите следующие превращения. Назовите продукты, образующиеся в каждой реакции.

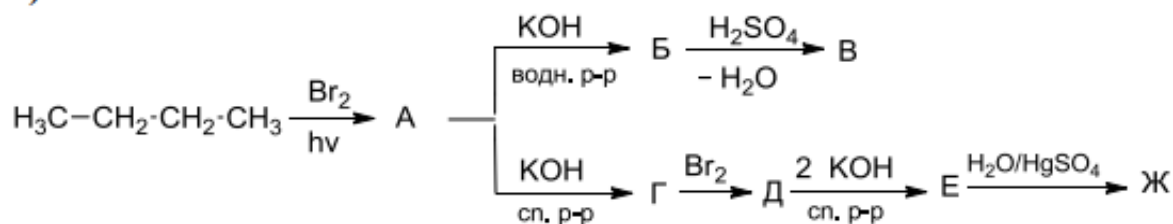
а)



б)



в)



## Лабораторная работа 5

### ФЕНОЛЫ

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ:** изучить некоторые физические и химические свойства фенолов. Оценить взаимное влияние гидроксильной группы и бензольного ядра. Получить лабораторным способом салициловую кислоту. Отметить качественные реакции на фенолы.

**Реактивы и материалы:** фенол, пирокатехин, резорцин; гидрохинон, пирагаллол, β-нафтол; ацетилсалициловая кислота; концентрированные кислоты: азотная, хлороводородная и серная; 2 н раствор гидроксида натрия; 10%-ный раствор брома в

четырёххлористом углероде; бромная вода; 40%-ный раствор формальдегида; 1%-ный раствор хлорида железа (III); 5%-ный раствор бромата калия; этанол; 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина; синяя лакмусовая бумага. Оборудование: набор пробирок, пробка с газоотводной трубкой, спиртовка, водяная баня, предметное стекло, фарфоровая чашка.

Обратите внимание! При работе с фенолом нельзя допускать его попадания на кожу, он вызывает ожоги. Если это случилось, необходимо промыть пораженное место обильно теплой водой. После выполнения опытов содержимое всех пробирок выливают только в специальный слив. Хорошо промойте пробирки.

Опыт 1. Сульфирование фенола В двух пробирках смешивают несколько кристаллов фенола с 2–3 каплями концентрированной серной кислоты и встряхивают их до растворения. Одну из пробирок нагревают на кипящей водяной бане 2–3 минуты. Содержимое пробирок выливают в пробирки с 2 мл холодной воды (осторожно!).

Вопросы и задания

1. Опишите наблюдаемые явления. Объясните происходящее. Составьте уравнение реакции.

2. В какое положение идет замещение на сульфогруппу? К какому типу относится данная реакция?

Опыт 2. Нитрование фенола Готовят нитрующий реагент, смешивая 0,5 мл концентрированной азотной кислоты с таким же объемом воды. В другой пробирке растворяют несколько кристаллов фенола в 0,5 мл воды. Разбавленную азотную кислоту по каплям при встряхивании и охлаждении приливают к раствору фенола. Добавляют в пробирку еще 0,5 мл воды и закрывают ее пробкой с газоотводной трубкой. Осторожно нагревая содержимое пробирки до кипения, перегоняют часть жидкости с о-нитрофенолом в сухую чистую пробирку (не допускайте перебрасывания жидкости!). о-нитрофенол при охлаждении образует желтые кристаллы с характерным запахом горького миндаля. В реакционной пробирке остается п-изомер.

Вопросы и задания

1. Составьте уравнение реакции нитрования фенола.

2. Почему возможно разделение изомеров нитрофенолов? Чем это объясняется?

3. Сравните условия нитрования фенола и бензола. ==

Опыт 3. Получение фенолоформальдегидных смол В пробирку помещают несколько кристаллов фенола и 1 мл раствора формальдегида. Смесь нагревают до растворения фенола. Через 3 минуты к раствору добавляют 5 капель концентрированной соляной кислоты и продолжают нагревание до расслоения смеси. Пробирку помещают в стакан с холодной водой. После образования четкой границы между слоями сливают воду и быстро выливают смолу на предметное стекло. Испытывают образовавшуюся смолу на растворимость в спирте. Небольшое количество смолы нагревают в фарфоровой чашке до затвердевания. Испытывают растворимость в спирте затвердевшей смолы.

Вопросы и задания

1. Какое строение полимера – линейное или сетчатое – имеет смола? Как называется полученная смола? Напишите схему ее образования.

2. Какой тип реакции лежит в основе получения смолы?

3. Какова растворимость в спирте полученной смолы до и после затвердевания?

Опыт 4. Получение п-хинона В пробирку наливают 2 мл раствора бромата калия, прибавляют 1–2 капли раствора серной кислоты и 2 стеклянные лопатки гидрохинона. Содержимое пробирки нагревают до 50°C, при этом гидрохинон переходит в раствор. Температура самопроизвольно повышается до 70–75°C, реакционная смесь темнеет. Через 10–15 минут цвет массы изменяется, после чего ее охлаждают холодной водой.

Вопросы и задания

1. Составьте уравнение реакции. Укажите тип реакции. Какого цвета полученный продукт?

Опыт 4. Реакции фенолов с хлоридом железа (III) В пробирку с 0,5 мл раствора фенола добавляют 2–3 капли раствора хлорида железа (III). Аналогичные опыты приводят с водными растворами пирокатехина, резорцина, гидрохинона, пирагаллола.

Вопросы и задания

1. Отметьте окраски полученных растворов.

2. Может ли указанная реакция быть качественной на фенолы?

Опыт 5. Гидролиз ацетилсалициловой кислоты

В двух пробирках растворяют несколько кристаллов ацетилсалициловой кислоты в 1 мл воды. Одну из них осторожно доводят до кипения и кипятят в течение 1–2 минут. К растворам в обеих пробирках добавляют 2–3 капли раствора хлорида железа (III).

Вопросы и задания

1. Объясните изменения окраски при добавлении раствора хлорида железа (III).

2. Напишите уравнение реакции. К какому типу относится данная реакция? В общем выводе о работе ответьте на следующие вопросы

1. Сравните химические свойства и реакционную способность спиртов и фенолов.

2. Какие типы реакций характерны для фенолов? Каково взаимное влияние групп в феноле?

3. Каково отношение фенолов к окислителям?

4. Какие реакции можно считать качественными на фенолы?