

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Оренбургский государственный университет»

Е. А. Строганова, Е. А. Кунавина, Т. В. Левенец

# ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. УГЛЕВОДОРОДЫ

Практикум

Рекомендовано ученым советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет» для обучающихся по образовательным программам высшего образования по направлениям подготовки 06.03.01 Биология, 06.03.02 Почвоведение, 19.03.02 Продукты питания из растительного сырья, 19.03.03 Продукты питания животного происхождения, 20.03.01 Техносферная безопасность, 35.03.08 Водные биоресурсы и аквакультура, 06.05.01 Биоинженерия и биоинформатика

Оренбург

2019

УДК 547(075.8)  
ББК 24.23я73  
С 86

Рецензент – кандидат химических наук, доцент С.В. Бахарева

**Строганова, Е.А.**  
С 86 Органическая химия. Углеводороды [Электронный ресурс] :  
практикум / Е. А. Строганова, Е. А. Кунавина, Т. В. Левенец;  
Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург : ОГУ, 2019. – 111 с.  
ISBN 978-5-7410-2308-2

Практикум посвящен изучению качественного элементного анализа органических веществ, а также теоретических и практических аспектов базовых классов органических соединений - углеводов.

Приведены и описаны приборы, химическая посуда и оборудование, используемые для осуществления лабораторного практикума.

Настоящее издание может быть полезно для самостоятельной подготовки студентов к лабораторным и контрольным работам.

Практикум предназначен для обучающихся очной формы обучения по направлениям подготовки 06.03.01 Биология, 06.03.02 Почвоведение, 19.03.02 Продукты питания из растительного сырья, 19.03.03 Продукты питания животного происхождения, 20.03.01 Техносферная безопасность, 35.03.08 Водные биоресурсы и аквакультура, 06.05.01 Биоинженерия и биоинформатика.

УДК 547(075.8)  
ББК 24.23я73

ISBN 978-5-7410-2308-2

© Строганова Е. А.,  
Кунавина Е. А.,  
Левенец Т. В., 2019  
© ОГУ, 2019

## Содержание

1 Общие сведения о работе в лаборатории органической химии .....	7
1.1 Техника безопасности и организация рабочих мест при работе в химической лаборатории .....	7
1.1.1 Общие правила техники безопасности при работе в химической лаборатории.....	8
1.1.2 Правила безопасности при работе с химической посудой .....	10
1.1.3 Правила безопасности при работе с пробирками .....	11
1.1.4 Правила безопасности при работе с кислотами и щелочами .....	12
1.1.5 Правила безопасности при работе с металлическим натрием .....	13
1.1.6 Правила безопасности при работе с бромом.....	14
1.1.7 Меры безопасности при тушении локального пожара и горячей одежды.....	14
1.1.8 Правила безопасности при работе с легковоспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ).....	15
1.1.9 Оказание первой медицинской помощи при ожогах и отравлениях химическими веществами.....	16
1.1.10 Организация рабочего места в лаборатории, порядок выполнения студентами лабораторных работ и оформление рабочего журнала.....	19
1.2 Оснащение лаборатории органической химии .....	21
1.2.1 Химическая посуда .....	22
1.2.2 Лабораторное оборудование.....	32
2 Ознакомительный (малый) практикум. Получение, свойства и качественный анализ органических соединений .....	38
2.1 Лабораторная работа № 1. Качественный элементный анализ органических соединений.....	38
2.2 Лабораторная работа № 2. Предельные, непредельные и ароматические углеводороды.....	49
2.2.1 Алканы.....	49

2.2.2 Алкены.....	54
2.2.3 Алкины .....	61
2.2.4 Ароматические углеводороды .....	67
4 Тестовый самоконтроль .....	78
5 Задания и упражнения для самостоятельной работы .....	90
6 Задания для подготовки к контрольной работе по теме «Углеводороды» .....	94
7 Реакции к лабораторным работам.....	99
Приложение А Методики приготовления некоторых реактивов для проведения лабораторных работ по органической химии.....	104
Приложение Б Названия некоторых углеводородных радикалов.....	108
Список использованных источников .....	110

## Введение

«Качественный элементный анализ» и «Углеводороды» являются основополагающими разделами органической химии, овладение которыми способствует успешному освоению дальнейших тем.

Практикум состоит из шести глав. Первая глава содержит общие сведения по технике безопасности при работе в лаборатории органической химии, о наиболее часто используемых при работе с органическими веществами посуде, приборах и оборудовании. Приводятся рекомендации студентам по изучению учебного материала и оформлению результатов, полученных в ходе выполнения лабораторных работ.

Вторая глава включает качественный элементный анализ органических соединений, а также теоретические основы и лабораторные работы по предельным, непредельным и ароматическим углеводородам. В теоретическом блоке второй главы дается краткая характеристика отдельных классов углеводородов, рассматриваются наиболее типичные химические реакции, их механизмы. Практический блок лабораторных работ представлен описанием опытов, связанных с получением и изучением химических свойств органических соединений, включая качественные реакции.

Выполнение лабораторных работ занимает важнейшую составляющую часть в учебном процессе и помогает глубже понять и усвоить теоретические основы химической дисциплины, приобрести практические навыки применения полученных знаний. Ознакомительный практикум имеет целью помочь студенту увидеть в эксперименте проявление наиболее важных свойств, характерных для определенного класса органических соединений. Несмотря на несложное аппаратное оформление, студент должен научиться вдумчивому отношению к наблюдаемым явлениям, понимать их химическую сущность, уметь выразить ее через схемы протекающих реакций. На это нацеливают приводимые к опытам вопросы и задания, ответы на которые даются с учетом результатов эксперимента.

Последующие главы настоящего практикума посвящены закреплению полученных знаний, а также самоконтролю посредством выполнения тестов, заданий и упражнений.

В седьмой вспомогательной главе приведены схемы реакций, реализуемых в процессе осуществления лабораторного эксперимента. Данная глава служит ориентиром для правильного написания уравнений реакций и облегчает процесс самопроверки.

Текстовую часть издания дополняет графический материал, включающий иллюстрации и схемы приборов и оборудования, используемых при осуществлении лабораторных работ.

Учебное издание составлено с учетом рабочих программ курсов «Органическая химия» и «Химия» (с включенным разделом «Органическая химия») для студентов нехимических направлений подготовок. Практикум может быть полезен при организации самостоятельной работы обучающихся.

Материал настоящего издания предполагает наличие базовых знаний студента по общей и неорганической химии. При изучении этого курса также необходимы ключевые знания по математическим и физическим дисциплинам.

# 1 Общие сведения о работе в лаборатории органической химии

## 1.1 Техника безопасности и организация рабочих мест при работе в химической лаборатории

Почти все органические вещества, используемые в органической химии, в той или иной степени ядовиты, а многие из них – огнеопасны и взрывоопасны. Поэтому вопросам организации практической работы и соблюдению техники безопасности в лаборатории органической химии отводится чрезвычайно важное место. ***Помните: Практическая органическая химия при надлежащей работе вполне безопасное занятие, но, чтобы сделать ее таковой, необходимы внимание и осторожность, неукоснительное соблюдение всех мер предосторожности!*** Каждый работающий в лаборатории должен изучить настоящую инструкцию по технике безопасности, разработанную на основе общих «Правил по технике безопасности и производственной санитарии при работе в химических лабораториях учебных заведений». Кроме того, необходимо изучить правила пожарной безопасности и меры оказания первой помощи при несчастных случаях. Следует ознакомиться с имеющимися в лаборатории средствами пожаротушения и знать их местонахождение.

Перед началом работы в химической лаборатории каждый студент проходит инструктаж по технике безопасности, после чего оформляется соответствующая запись в специальном журнале с обязательной подписью студента и преподавателя, проведшего инструктаж.

### 1.1.1 Общие правила техники безопасности при работе в химической лаборатории

При работе в лаборатории органической химии следует соблюдать следующие правила техники безопасности:

1) работать в лаборатории следует только в строго отведенные время под контролем преподавателя, инженера-лаборанта или других сотрудников лаборатории. Категорически запрещается работать одному в лаборатории;

2) в лаборатории необходимо находиться в застегнутом лабораторном халате (лучше хлопчатобумажном). Это обеспечит некоторую индивидуальную защиту и позволит избежать загрязнения одежды. Лабораторные халаты следует регулярно стирать;

3) необходимо пользоваться защитными очками в следующих случаях:

- при работе с едкими веществами (с концентрированными растворами кислот и щелочей, твердыми щелочами и т.д.);

- при перегонке жидкостей при пониженном давлении и работе с вакуум-приборами;

- при работе со щелочными металлами;

- при определении температуры плавления в приборе с концентрированной серной кислотой;

- при работе с ампулами и изготовлении стеклянных капилляров;

4) необходимо соблюдать тишину в лаборатории и порядок на рабочем месте; нельзя отвлекаться от работы и отвлекать своих товарищей. Запрещается держать на лабораторном столе посторонние предметы (сумки, учебники и другие личные вещи); сумки и прочие предметы оставляют на специальном стеллаже, установленном при входе в лабораторию;

5) в лаборатории категорически запрещается принимать и хранить пищу, пить воду и курить;

6) необходимо держать все соединения и растворители подальше от рта,



кожи, глаз и одежды. Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус. Нюхать вещества следует осторожно, не поднося сосуд близко к лицу, а лишь направляя к себе пары или газы маховым движением кисти руки, при этом не следует делать полный вдох. Жидкие органические вещества и их растворы запрещается набирать в пипетки ртом, для этого следует пользоваться резиновой грушей или медицинскими шприцами, соединяемыми с пипеткой с помощью резинового шланга;

7) с вредными, едкими или токсичными веществами (бром, иод, твердые щелочи, концентрированные кислоты, галогениды фосфора, все галогенангидриды органических кислот, уксусный ангидрид, дымящая азотная кислота, концентрированный раствор аммиака, жидкий аммиак) необходимо работать в вытяжном шкафу и надевать защитные перчатки;

8) в процессе работы необходимо следить, чтобы вещества не попадали на кожу, так как многие из них вызывают раздражение и ожоги кожи и слизистых оболочек. При попадании веществ на кожу следует уведомить преподавателя и действовать в соответствии с правилами по оказанию первой медицинской помощи;

9) каждый должен знать, где в лаборатории находятся средства индивидуальной защиты (очки, перчатки, защитные маски, респираторы), аптечка для оказания первой медицинской помощи и средства тушения пожара (ящики с песком и совком, огнетушители, противопожарные одеяла, асбестовая ткань);

10) приступать к работе можно только после усвоения всей техники ее выполнения. При появлении каких-либо сомнений в технике эксперимента или в технике безопасности, прежде чем продолжать работу, проконсультируйтесь с преподавателем;

11) опыты в пробирках следует проводить с минимальными количествами веществ, указанными в описании опытов;

12) все склянки, в которых хранятся вещества, должны быть снабжены этикетками с соответствующими названиями. Запрещается пользоваться реактивами без этикеток;

13) запрещается сливать в раковину остатки кислот и щелочей, огнеопасных и взрывоопасных, а также сильно пахнущих веществ. Для слива этих веществ в вытяжном шкафу должны находиться специальные сосуды с плотно притертыми крышками и соответствующими этикетками («СЛИВ КИСЛОТ», «СЛИВ ЩЕЛОЧЕЙ», «СЛИВ ОРГАНИКИ»);

14) запрещается бросать в раковину стекла от разбитой посуды, бумагу и вату;

15) нельзя нагревать закрытую систему любого типа;

16) после завершения работы необходимо отключить газ, воду, вытяжные шкафы и электроэнергию.

### 1.1.2 Правила безопасности при работе с химической посудой

При работе с химической посудой следует соблюдать следующие правила техники безопасности:

1) в лабораториях используется только специальная (неповрежденная) химическая посуда;

2) все сосуды должны иметь четкую надпись, которую необходимо периодически обновлять;

3) использование собранного прибора без предварительной проверки его исправности не допускается;

4) оставлять действующий прибор без присмотра не разрешается;

5) при работе с водяными холодильниками необходимо постоянно контролировать непрерывность тока воды;

6) при перегонке веществ с температурой кипения выше 150 °С необходимо применять холодильник с воздушным охлаждением;

7) в тех случаях, когда реакция идет при нагревании реакционной смеси до кипения или при перегонке, следует пользоваться круглодонными

тонкостенными колбами. Толстостенную посуду нагревать нельзя. Для перегонки жидкостей используют специальные круглодонные колбы, например колбы Вюрца, Кляйзена, двух- или трехгорлые колбы (раздел 2);

8) плоскодонные колбы нельзя применять для работы в вакууме, а также для работы при температуре выше 100 °С. Для отсасывания в вакууме используют толстостенные колбы Бунзена;

9) нагревая жидкость в пробирке или колбе, сосуд нужно держать специальным держателем и отверстие должно быть направлено от работающего;

10) перенося сосуды с горячей жидкостью, нужно держать их двумя руками: одной за дно, другой - за горловину, используя при этом полотенце (во избежание ожога рук);

11) при закрывании тонкостенного сосуда пробкой следует держать его за верхнюю часть горла как можно ближе к пробке. Нагретый сосуд нельзя закрывать притертой пробкой до тех пор, пока он не охладится;

12) при переливании жидкостей нужно пользоваться воронкой, поставленной в кольцо штатива над сосудом-приемником переливаемой жидкости;

13) химическая посуда должна быть сухой и чистой, так как грязь может изменить ход реакции. Грязную посуду следует мыть сразу же после окончания работ. После тщательной очистки и мытья посуду высушивают в сушильном шкафу.

### 1.1.3 Правила безопасности при работе с пробирками

При работе с пробирками следует соблюдать следующие правила техники безопасности:

1) для опытов используют сухие пробирки. Нагревание пробирок следует проводить постепенно. Первоначально прогревают над пламенем горелки пробирку по всей длине в течение 1-2 минут, затем ту ее часть, где находится

реакционная смесь. Отверстие пробирки должно быть направлено в сторону от себя и соседа, так как при нагревании может произойти выбрасывание жидкости из пробирки. Особенно опасно попадание брызг жидкости в глаза, поэтому нельзя наклоняться над пробиркой и смотреть в ее открытое отверстие. При нагревании пробирку держат не в вертикальном, а в наклонном положении, так как в этом случае брызги ударяются о стенки и остаются в пробирке. При нагревании пробирки ледует периодически осторожно встряхивать ее содержимое;

2) нельзя близко подносить к открытому пламени отверстие пробирки с органическими веществами, так как большинство органических веществ являются легковоспламеняемыми. Особая осторожность необходима при работе с диэтиловым и петролейным эфиром, которые очень летучи и имеют низкие температуры вспышки. В этом случае для нагревания следует воспользоваться водяной баней;

3) при работе с прибором, имеющим газоотводную трубку, нужно следить, чтобы конец трубки был погружен в жидкость, через которую пробулькивает газ. Убирать горелку из-под пробирки с реакционной смесью можно только после удаления конца газоотводной трубки из жидкости. Если жидкость начинает подниматься по газоотводной трубке, следует сразу опустить пробирку, чтобы уровень жидкости в ней стал ниже конца газоотводной трубки, и продолжить нагревание, пока выделяющийся газ не вытолкнет жидкость из газоотводной трубки.

#### 1.1.4 Правила безопасности при работе с кислотами и щелочами

При работе с кислотами и щелочами следует соблюдать следующие правила техники безопасности:

1) неорганические (хлороводородная, азотная, серная), а также сильные органические кислоты при попадании на кожу вызывают химические ожоги.

Концентрированные кислоты могут выделять пары, вызывающие раздражение дыхательных путей. Все работы с концентрированными кислотами и щелочами проводят в вытяжном шкафу;

2) разбавлять концентрированные кислоты можно только в жаростойкой посуде путем приливания кислоты к воде, а не наоборот;

3) щелочи растворяют путем постепенного прибавления к воде небольших кусочков, которые берут пинцетом. Разлитые кислоты и щелочи засыпают песком и после этого производят уборку.

### 1.1.5 Правила безопасности при работе с металлическим натрием

При работе с металлическим натрием следует соблюдать следующие правила техники безопасности:

1) металлический натрий воспламеняется при соприкосновении с водой, кислотами, галогенопроизводными. В лаборатории нарезанный кусочками натрий хранят в толстостенных стеклянных или металлических банках под слоем керосина или вазелинового масла. Перед употреблением кусочки натрия «обсушивают» между листками фильтровальной бумаги и помещают только в сухую пробирку;

2) работу с металлическим натрием проводят обязательно вдали от воды или брызгающих водопроводных кранов;

3) категорически запрещается выбрасывать остатки натрия в раковину. Их уничтожают, растворяя в спирте. Загоревшийся натрий следует гасить сухим хлоридом натрия.

### 1.1.6 Правила безопасности при работе с бромом

При работе с бромом следует соблюдать следующие правила техники безопасности:

1) бром следует хранить только в толстостенной посуде из темного стекла с плотно притертыми пробками в ящике с песком, под тягой, отдельно от концентрированных кислот и щелочей;

2) все работы с бромом проводятся в вытяжном шкафу, в защитных очках и резиновых перчатках;

3) переносить склянки с бромом можно только в емкостях с песком.

### 1.1.7 Меры безопасности при тушении локального пожара и горящей одежды

В случае возникновения локального пожара и загорания одежды необходимо принять следующие меры:

1) при возникновении пожара нужно быстро убрать все горючие вещества подальше от места возгорания, отключить все электроприборы и прекратить активный доступ воздуха в лабораторию;

2) пламя следует тушить песком, асбестовой тканью или противопожарным одеялом. Тушение пламени водой может привести к расширению очага пожара. В случае более обширной площади возгорания следует пользоваться огнетушителем;

3) если на ком-либо загорится одежда, необходимо плотно накрыть загоревшуюся ткань противопожарным одеялом. При возгорании одежды нельзя бежать, так как это способствует распространению пламени.

### 1.1.8 Правила безопасности при работе с легковоспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ)

При работе с легковоспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ) следует соблюдать следующие правила техники безопасности:

1) органические растворители, особенно ЛВЖ, - один из главных источников опасности при работе в лаборатории, так как они легко воспламеняются, быстро горят и трудно гасятся. Пары многих органических жидкостей могут образовывать с воздухом взрывоопасные смеси. В зависимости от температуры вспышки в открытом тигле ЛВЖ разделяются на три группы: особо опасные (температура вспышки до минус 13 °С), постоянно опасные (от 13 °С до 27 °С) и опасные при повышенной температуре (от 27 °С до 66 °С). К первой группе относятся: ацетон, бензин, гексан, диэтиламин, диэтиловый эфир, петролейный эфир, тетрагидрофуран; ко второй - метиловый, этиловый, изопропиловый и *трет*-бутиловый спирты, гептан, диоксан, дихлорэтан, пиридин, толуол, триэтиламин, этилацетат; к третьей - бензилхлорид, бутиловый спирт, диметилсульфат, уксусный ангидрид, хлорбензол, циклогексанол;

2) нагревают ЛВЖ на масляных, песчаных, водяных банях в колбах с обратными холодильниками (но не в открытой посуде). Все работы с ЛВЖ должны проводиться под тягой, вдали от открытого огня. Диэтиловый эфир нагревают только с помощью горячей воды, предварительно нагретой вдали от рабочего места. Во избежание отравления нельзя вдыхать пары ЛВЖ. Отходы ЛВЖ собирают в специальные емкости для слива;

3) некоторые органические вещества, например эфиры - диэтиловый эфир, тетрагидрофуран, диоксан, при хранении на воздухе образуют пероксиды. Перед началом работы с этими веществами необходимо проверить их на отсутствие пероксидов. Для обнаружения пероксидов несколько миллилитров эфира или другого вещества встряхивают с равным по объему количеством 2 %-го раствора иодида калия, подкисленного разбавленной хлороводородной кислотой.

При наличии пероксидов эфирный слой окрашивается в бурый цвет, а добавление раствора крахмала дает сине-фиолетовое окрашивание;

4) категорически запрещается работать с растворителями, в которых обнаружены пероксиды;

5) растворители, способные при хранении образовывать пероксиды, нельзя перегонять досуха, даже если в них пероксиды не были обнаружены.

### 1.1.9 Оказание первой медицинской помощи при ожогах и отравлениях химическими веществами

При ожогах и отравлениях химическими веществами следует поступать следующим образом:

1) о травмах, ожогах, отравлениях необходимо незамедлительно сообщить преподавателю и воспользоваться медикаментами, противоядиями и приспособлениями, находящимися в лабораторной аптечке;

2) при термических ожогах первой степени (краснота и припухлость) обожженное место надо обработать спиртовым раствором танина, 96 %-ным этиловым спиртом или раствором перманганата калия. При ожогах второй и третьей степени (пузыри и язвы) допустимы только обеззараживающие примочки из раствора перманганата калия, после чего необходимо обратиться к врачу;

3) при химических ожогах, возникших вследствие попадания на кожу разъедающего органического вещества, нужно быстро промыть пораженный участок кожи спиртом. Затем провести обработку, как при термическом ожоге;

4) при ожогах кислотами необходимо промыть пораженное место обильным количеством проточной воды, а затем 3 %-ным раствором гидрокарбоната натрия, после чего - снова водой;

5) при ожогах щелочами нужно промыть очаг поражения проточной водой, а затем разбавленным раствором борной или уксусной кислоты;



6) при попадании щелочи или кислоты в глаза необходимо промыть их проточной водой (от 3 мин до 5 мин), а затем раствором борной кислоты (в случае попадания щелочи) или гидрокарбоната натрия (в случае попадания кислоты), после чего обратиться к врачу;

7) при ожогах фенолом очаг поражения следует обработать 70 %-ным этиловым спиртом, а затем глицерином до исчезновения белых пятен на коже;

8) при вдыхании паров органических веществ нужно немедленно выйти на воздух;

9) при отравлении парами фенола категорически запрещается пить молоко;

10) при ожогах бромом его нужно смыть 96 %-ным спиртом или разбавленным раствором щелочи, после чего место поражения смазать мазью от ожогов и обратиться к врачу;

11) при отравлении парами брома необходимо несколько раз глубоко вдохнуть пары этилового спирта, а затем выпить молоко;

12) при попадании на кожу едких органических веществ, не растворимых в воде, их необходимо смыть большим количеством теплой воды с мылом или подходящего растворителя. После оказания первой помощи пострадавший должен быть направлен в медпункт;

13) при случайном попадании токсичного вещества внутрь рекомендуется вызвать рвоту, давая пострадавшему большое количество теплой воды с несколькими каплями нашатырного спирта. При первых симптомах отравления следует поставить в известность преподавателя, направить пострадавшего в медпункт или вызвать «Скорую помощь»;

14) при порезах рук стеклом, прежде всего, удаляют осколки стекла пинцетом или под сильной струей воды, останавливают кровотечение 3 %-ным раствором пероксида водорода, смазывают края раны 5 %-ным раствором иода и накладывают повязку. При капиллярном и венозном кровотечении на рану накладывают давящую повязку, при сильных кровотечениях - жгут;

15) при поражении электрическим током находящемуся в сознании

пострадавшему необходимо обеспечить покой и чистый воздух. При прекращении дыхания и сердечной деятельности следует применять искусственное дыхание и непрямой массаж сердца до прибытия «Скорой помощи»;

16) при загрязнении помещения ртутью из разбитого термометра необходимо провести демеркуризацию, т. е. механическую очистку от шариков ртути и химическую обработку кашицей хлорида железа(III), а затем тщательно промыть поверхность 20 %-ным раствором хлорида железа(III), мыльным раствором и чистой водой;

17) при острых отравлениях чрезвычайно важно оказать неотложную помощь, используя следующие основные принципы:

- вывести (или вынести) пострадавшего из зоны отравления на свежий воздух, удалить яд с кожи или слизистых оболочек, снять загрязненную одежду;

- восстановить нарушенные функции организма (искусственное дыхание, массаж сердца);

- попытаться вывести яд из организма (промывание желудка, рвотные средства, адсорбенты). Вызвать рвоту можно принятием теплого раствора поваренной соли (3 чайные ложки на стакан воды);

- применить соответствующие противоядия и медикаменты.

***Помните, что действие многих химических веществ проявляется не сразу, а по истечении некоторого времени!*** Даже если меры первой помощи оказались достаточно эффективными и симптомы отравления исчезли, это вовсе не означает, что здоровью пострадавшего не угрожает опасность. Поэтому в случае острого отравления ядовитыми веществами следует немедленно вызвать врача.

### 1.1.10 Организация рабочего места в лаборатории, порядок выполнения студентами лабораторных работ и оформление рабочего журнала

Для проведения лабораторных работ каждому студенту отводится определенное место в лаборатории, которое для него является постоянным на время прохождения всего практикума. Рабочее место студента должно быть укомплектовано необходимым набором химической посуды и простейшими приборами.

Рабочее место должно быть максимально свободным и чистым. На столе нужно иметь только необходимую химическую посуду и реактивы. Рядом – рабочий (лабораторный) журнал.

При проведении сложных синтезов, требующих специального оборудования (посуда на шлифах, различные насадки, мешалки, мотор, реостат) студент должен обратиться к лаборанту или преподавателю для получения всего необходимого.

Студент должен иметь при себе полотенце, мыло и салфетки для поддержания чистоты на рабочем месте.

Реактивы, необходимые для всего лабораторного практикума, должны храниться в специальных шкафах (лучше в отдельной комнате - препаратной). Все реактивы делятся на реактивы индивидуального пользования (выставляются на каждый рабочий лабораторный стол в специальные штативы инженером-лаборантом) и реактивы общего пользования. К последним относят концентрированные кислоты и щелочи, ядовитые и сильно пахнущие вещества и они обычно находятся в вытяжном шкафу и снабжены соответствующими этикетками. Переносить их на рабочее место строго воспрещается. Работать с ними нужно обязательно в вытяжном шкафу.

Следует пользоваться только своей химической посудой и приборами и ни в коем случае нельзя брать их без разрешения у своего одногруппника. Тем более не следует заимствовать отдельные элементы (колбу, термометр, холодильник) из уже собранной другим студентом установки.

*Приступать к выполнению лабораторных работ можно только после допуска преподавателем!*

Последовательность подготовки и выполнения лабораторной работы ознакомительного (малого) практикума приведена ниже.

Перед выполнением лабораторных работ студент внимательно знакомится с теоретической частью соответствующего раздела, с описанием лабораторной работы, ищет ответы на вопросы, приведенные в конце каждого опыта, и подготавливает рабочий (лабораторный) журнал для проведения эксперимента. Рабочий журнал предназначен для записи описания эксперимента, всех наблюдений за ходом эксперимента и полученных результатов, а также формулирования выводов на основании проделанной работы. Работу рекомендуется оформлять на развороте тетради, на двух страницах. Пример оформления журнала приведен в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Пример оформления рабочего журнала

Лабораторная работа № ... Название лабораторной работы				
Дата выполнения работы:				
Опыт № ... Название опыта				
Реактивы и оборудование	Ход работы	Уравнения реакций	Наблюдаемые явления	Выводы
1	2	3	4	5
Опыт № ... Название опыта				

В указанной таблице заполняются все графы, кроме двух последних - «наблюдаемые явления» и «выводы», которые студент заполняет после выполнения эксперимента. Перед выполнением лабораторной работы студент получает «допуск» у преподавателя. При этом выясняется подготовленность студента к практической работе. Кроме подготовки рабочего журнала и знания

методики выполнения работы студент должен ответить на контрольные вопросы, охватывающие соответствующий теоретический раздел органической химии, выполнить задания, примеры которых приводятся в конце описания каждого опыта.

Допуск к работе фиксируется соответствующей записью и подписью преподавателя в рабочем журнале, после чего студент приступает к выполнению эксперимента.

В ходе лабораторной работы студент фиксирует все наблюдения в журнале, в соответствующей графе. *Категорически не допускается вести записи на отдельных листках бумаги!*

Методики приготовления некоторых реактивов, используемых в ознакомительной части практикума приведены в приложении А.

После выполнения всех опытов студент заполняет графу выводы и выполняет все задания, которые предлагаются в каждом опыте на примере конкретных органических соединений, указанных преподавателем. Для выполнения заданий отводится место в журнале после таблицы. Выводы должны содержать обобщения наблюдаемых явлений и, как правило, подразумевают ответы на вопросы, приводимые к соответствующему опыту. После оформления журнала и выполнения задания студент получает «зачет» по лабораторной работе.

*Внимание! Не получив зачета по предыдущей работе, студенты не допускаются к выполнению следующей!*

## **1.2 Оснащение лаборатории органической химии**

Основные химические операции в лаборатории проводят на химическом столе, покрытом кислотоустойчивым пластиком или плиткой и снабженном подводом воды и электроэнергии. Химическая лаборатория должна быть оборудована шкафами (тягами) с приточновытяжной вентиляцией, в которых

проводят работы с вредными веществами, а также с легковоспламеняющимися жидкостями. Вытяжной шкаф, как и химический стол, оборудован подводом воды, электроэнергии и опускающимися стеклянными передними стенками.

Для выполнения эксперимента используется разнообразная химическая посуда общего и специального назначения, а также вспомогательные приборы. С посудой общего назначения (пробирки, стаканы, мерная посуда, простые воронки, колбы) студенты знакомились при изучении дисциплин «Общая и неорганическая химия» и «Аналитическая химия». Ниже уделено особое внимание основной посуде специального назначения, используемой для проведения органических реакций, выделения и очистки органических веществ.

### 1.2.1 Химическая посуда

Посуда, применяемая в лаборатории, бывает стеклянной, кварцевой и фарфоровой. Для изготовления химической посуды в основном применяют стекла с относительно малым коэффициентом линейного расширения, т. е. устойчивые к изменению температуры, а также действию агрессивных сред (кислот, щелочей).

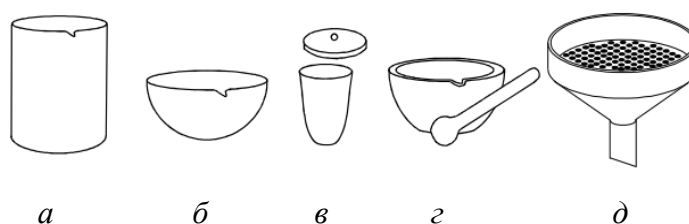
Наиболее известны стекла марок ХУ (химически устойчивое) и ТУ (термически устойчивое). Мерой термической устойчивости стекла служит максимальная разность (перепад) температур, которую оно выдерживает. Стекло марки ХУ выдерживает перепад температур от 60 °С до 80 °С и размягчается при температурах от 550 °С до 570 °С, марки ТУ - перепад 160 °С, размягчается при температурах от 650 °С до 700 °С. Наиболее термостойкое стекло «Пирекс» выдерживает перепад температур 250 °С; его недостаток - малая устойчивость к действию щелочей.

Основным недостатком стекла является хрупкость. Повреждение поверхности стекла ведет к снижению его стойкости к перепаду температур и механическому удару.

Нельзя пользоваться посудой, имеющей трещины. Стекло посуду нельзя чистить песком.

Максимально термостойкую посуду изготавливают из кварцевого стекла (термическая устойчивость 780 °С, температура размягчения 1650 °С). Кварцевое стекло инертно к действию большинства химических реагентов. Оно пропускает ультрафиолетовые лучи и незаменимо для проведения фотохимических реакций. Однако сложность изготовления обуславливает дороговизну изделий из кварца.

Фарфор обладает большей термической устойчивостью (в интервале температур от 1000 °С до 2000 °С) по сравнению со стеклом и кварцем и хорошей химической устойчивостью, поэтому фарфоровую посуду применяют для выпаривания растворов и прокаливания осадков. Из фарфора изготавливают шпатели, лопатки, ложки и другие (рисунок 1.1).



*а* – стакан; *б* – чашка для выпаривания; *в* – бюкс; *г* – ступка с пестиком; *д* – воронка Бюхнера

Рисунок 1.1 – Фарфоровая посуда

Наиболее употребительна в лаборатории стеклянная посуда. Она весьма разнообразна, что связано с многообразием экспериментальных задач.

**Пробирки.** Для проведения предварительных опытов и качественных проб часто используют пробирки. Они бывают различного диаметра и длины. Наливаемая в пробирку жидкость не должна занимать более трети ее объема. Содержимое пробирки нельзя перемешивать, закрывая ее отверстие пальцем. При нагревании пробирку медленно вращают во избежание бурного вскипания и выплескивания содержимого. При длительном нагревании ее целесообразно держать не в руке, а в пробиркодержателе в наклонном положении.

Градуированные и центрифужные пробирки нельзя нагревать на открытом пламени.

**Химические стаканы.** Вспомогательные работы преимущественно с водными растворами и редко - с органическими растворителями обычно проводят в химических стаканах. В них также проводят химические реакции при температурах не выше 100 °С при условии, что реакционная смесь не требует защиты от доступа воздуха и влаги.

Стаканы бывают высокие и низкие, с носиком и без него, вместимостью 50 мл, 100 мл, 250 мл, 400 мл, 600 мл, 1 л и 2 л. Стаканы обычно изготавливают тонкостенными. Их можно нагревать, подкладывая под дно асбестовую сетку с диаметром асбестового круга, чуть большим диаметра стакана. Стаканы, как и другую тонкостенную посуду, нельзя сразу после нагревания ставить на холодную поверхность.

Большие стаканы с содержимым, как и любую большую и тяжелую посуду, переносят, обязательно поддерживая рукой дно.

**Колбы.** В химической лаборатории используют плоскодонные и круглодонные колбы.

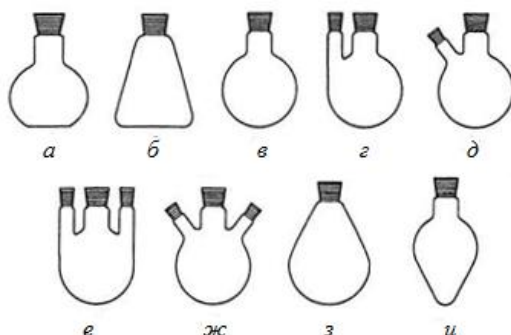
Плоскодонные колбы предназначены в основном для сбора и хранения жидкостей, а также проведения простых химических реакций, преимущественно не связанных с нагреванием. Они бывают круглыми и коническими (колбы Эрленмейера) (рисунок 1.2, а, б).

Круглодонные колбы используют для проведения реакций при повышенной температуре и работы в вакууме. Они широко употребляются в практике и потому более разнообразны, чем плоскодонные.

Круглодонные колбы подразделяются на широко- и узкогорлые, длинно- и короткогорлые. Колбы могут быть не только одногорлыми, но и двух-, трех- и четырехгорлыми. Разновидностью круглодонных колб являются яйцевидные и грушевидные колбы (рисунок 1.2, в - и). Грушевидные колбы удобны для работ, связанных с нагреванием: их широкое дно прогревается более равномерно. Яйцевидные колбы пригодны для концентрирования в них растворов: концентрат



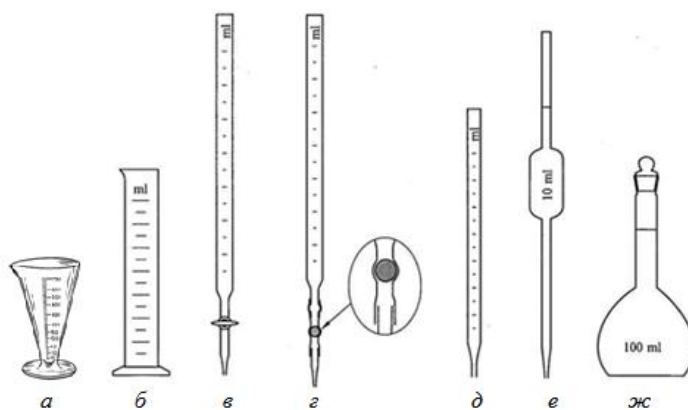
собирается в небольшом объеме внизу колбы.



*a* – плоскодонная; *б* – коническая Эрленмейера; *в* – круглодонная; *г, д* – двухгорлые;  
*е, ж* – трехгорлые; *з* – грушевидная; *и* – яйцевидная

Рисунок 1.2 - Колбы

**Мерная посуда.** Для измерения объема жидкости используют градуированную посуду: мензурки, мерные цилиндры, мерные колбы, пипетки, бюретки (рисунок 1.3).



*a* – мензурка; *б* – мерный цилиндр; *в* – бюретка с краном; *г* – бюретка с шариком;  
*д* – пипетка градуированная; *е* – пипетка Мора; *жс* – мерная колба

Рисунок 1.3 – Мерная посуда

Вся мерная посуда бывает различной вместимости и применяется для грубого или точного отмеривания объемов жидкостей, приготовления растворов с точной концентрацией компонентов. Для работы с летучими жидкостями

используют мерную посуду с притертыми пробками. Цилиндры и мензурки служат для грубого отмеривания жидкостей.

Следует помнить, что мерную посуду нельзя нагревать: она теряет при этом точность.

**Воронки.** В химической лаборатории используют конические, делительные и капельные воронки.

Конические воронки из стекла предназначены для переливания жидкостей из одного сосуда в другой или фильтрования. Для фильтрования в конических воронках эффективно использовать складчатые фильтры (рисунок 1.4). Для сыпучих тел используют воронки с широким носиком.

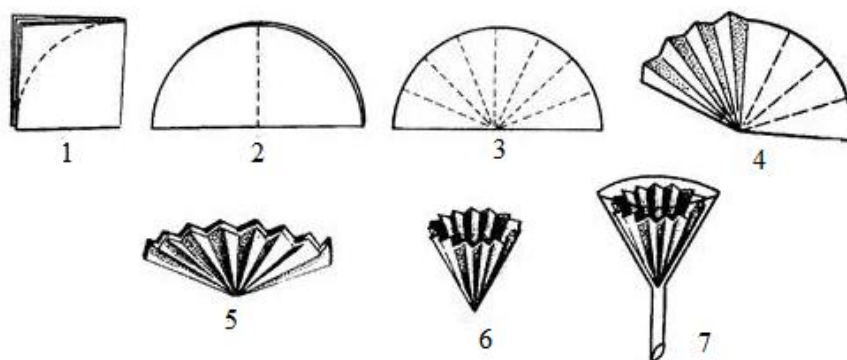
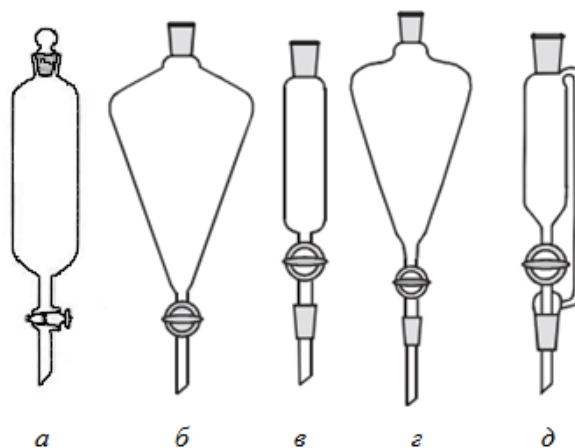


Рисунок 1.4 – Инструкция по изготовлению складчатого фильтра

Делительные воронки (рисунок 1.5, а, б) применяют для разделения несмешивающихся жидкостей и проведения экстракции. Делительная воронка представляет собой емкость цилиндрической или яйцевидной формы, в нижней части которой имеется отводная трубка с краном. Отводная трубка бывает обычно короткой, а кран располагается примерно посередине нее, что позволяет достаточно четко разделить две несмешивающиеся фазы. Горло воронки всегда закрывают притертой пробкой. Вместимость делительных воронок от 50 мл до 2 - 3 л.

Капельные воронки (рисунок 1.5, в, г) служат для регулируемого (непрерывного или периодического) приливания жидкости к реакционной смеси в

ходе проведения реакции. Они представляют собой цилиндрические или конические емкости с муфтой сферху, а также краном и керном снизу. Капельные воронки похожи на делительные воронки, но их различное назначение обуславливает некоторые конструктивные особенности. У капельных воронок отводная трубка обычно длиннее, чем у делительных, а кран располагается под самым резервуаром. Их максимальный объем не превышает 500 мл. Жидкость из обычной капельной воронки вытекает лишь при открытой горловине. В том случае, когда находящуюся в воронке жидкость необходимо изолировать от контакта с внешней средой (т. е. когда горло воронки должно быть закрыто пробкой), используют капельные воронки с трубкой для выравнивания давления. Краны делительных и капельных воронок не взаимозаменяемы. Поэтому нельзя путать краны от разных воронок, что случается при мытье посуды. Обычно керн и муфта крана воронки помечены одинаковыми цифрами несмываемой краской. Перед началом работы кран воронки обрабатывают консистентной смазкой, затем в воронку наливают воду или подходящий органический растворитель для проверки герметичности крана.

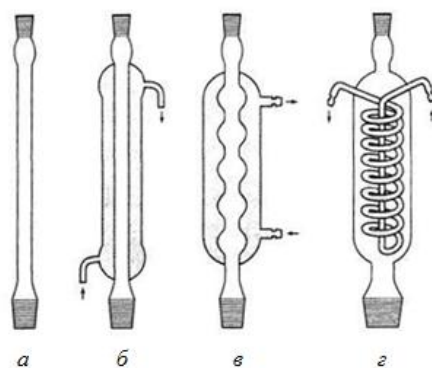


*а, б*-делительные; *в, г* – капельные; *д* – капельная с трубкой для выравнивания давления

Рисунок 1.5 – Воронки

**Холодильники.** Для конденсации паров жидкости предназначены холодильники (рисунок 1.6). Они бывают прямые и обратные. Если

сконденсированные пары надо возвращать в зону реакции, применяют обратные (восходящие) холодильники. При перегонке, когда требуется удалить из нагреваемой колбы и собрать конденсированное вещество в отдельный приемник, используют прямые (нисходящие) холодильники.



*а* – воздушный; *б* – Либиха; *в* – шариковый; *г* – с охлаждающей спиралью (Димрота)

Рисунок 1.6 – Холодильники

Воздушные холодильники (прямые и обратные) представляют собой достаточно длинную стеклянную трубку (рисунок 1.6, *а*). С помощью воздушных холодильников эффективно конденсируются пары жидкостей, кипящих выше 140 °С.

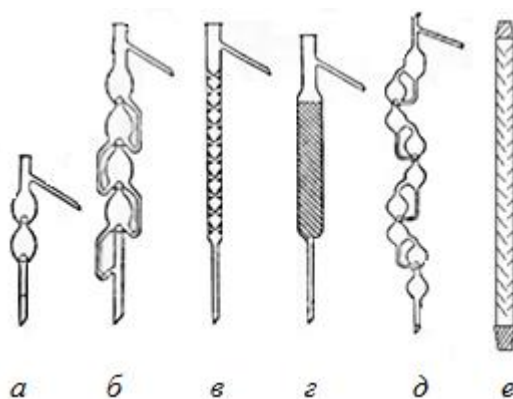
Водяные холодильники имеют охлаждающую «рубашку», заполненную водой. Их используют для конденсации паров низкокипящих жидкостей.

Наиболее распространенный водяной холодильник - холодильник Либиха, применяемый чаще как прямой, но иногда и как обратный (рисунок 1.6, *б*). Более полная конденсация паров достигается в обратных водяных холодильниках с увеличенной поверхностью контакта между парами и охлаждающей водой. К таким холодильникам относятся шариковый холодильник и холодильник Димрота с внутренним водяным охлаждением (рисунок 1.6, *в*, *г*).

Вода в водяные холодильники подается через нижний тубус, в противном случае она не заполнит охлаждающую «рубашку».

**Дефлегматоры** – оборудование, используемое в промышленности и

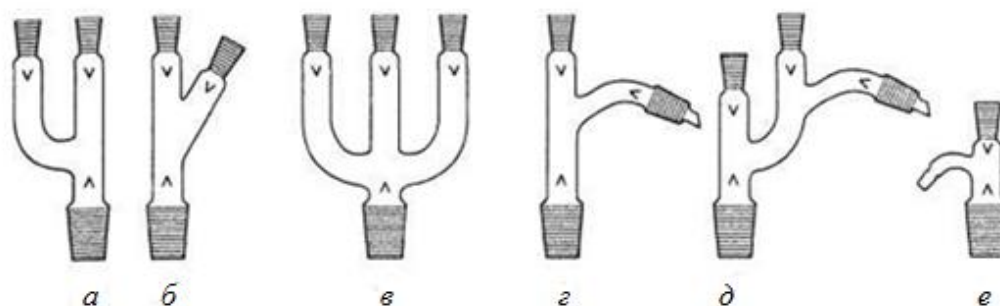
лабораторной практике для частичной или полной конденсации паров жидкостей, разделяемых перегонкой или ректификацией (рисунок 1.7, *a - e*). Основное назначение дефлегматоров – частичная конденсация паров, выходящих из ректификационной колонны и возврат конденсата (флегмы) в колонну для более полного разделения смеси на отдельные фракции.



*a, б* – шариковые; *в* – елочный; *г* – с насадкой; *д* – Арбузова, *е* – елочный без отвода

Рисунок 1.7 – Дефлегматоры

**Насадки.** Функции прибора могут быть значительно расширены за счет использования разнообразных по конструкции насадок (рисунок 1.8, *a - e*). Так, на основе одnogорлой колбы можно сконструировать более многофункциональный прибор, используя двух- или трехрогие *форштоссы* различной конфигурации.



*a, б* – двухрогие форштоссы; *в* – трехрогий форштосс; *г* – насадка Вюрца;

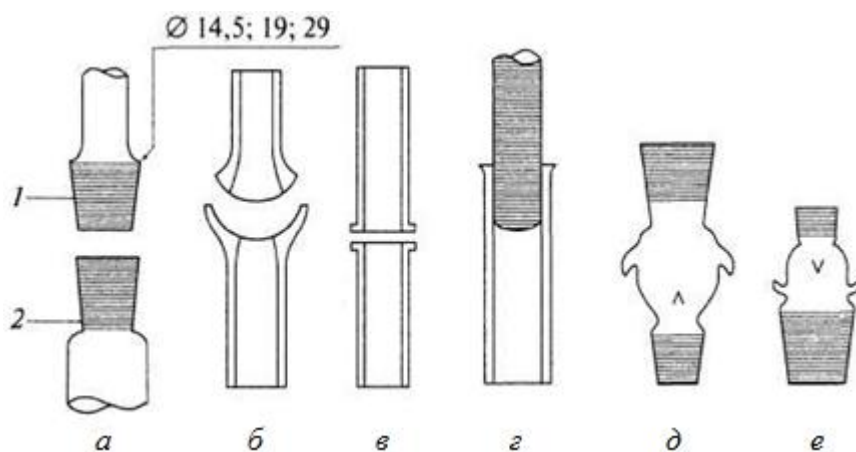
*д* - насадка Кляйзена; *е* – насадка с отводом

Рисунок 1.8– Насадки

**Шлифы и посуда на шлифах.** Под термином «шлиф» понимают равномерно отшлифованную поверхность стекла. Две притертые друг к другу поверхности представляют собой соединение на шлифах, которое чаще всего бывает коническим (конические шлифы).

Для сборки сложной химической аппаратуры из унифицированных деталей используют так называемые нормальные конические шлифы (КШ) (рисунок 1.9, *а*). Различают внешние (керн) и внутренние (муфта) шлифы. Кроме того, применяют сферические, плоские и цилиндрические шлифы (рисунок 1.9, *б, в, г*).

Размер шлифа определяется величиной большего диаметра, выраженной в миллиметрах. Наиболее распространены шлифы размера 14,5 (КШ 14,5) и 29 мм (КШ 29). Для сборки прибора из стеклянной посуды с различными шлифами применяют соответствующие переходы (рисунок 1.9, *д, е*). Преимущество соединения частей прибора с помощью шлифов заключается в удобстве и скорости сборки. При этом устраняется необходимость применения резиновых или корковых пробок, которые могут разрушаться под действием химических реагентов.



*а* – конический шлиф (1 – керн, 2 – муфта); *б* – сферический шлиф; *в* – плоский шлиф;  
*г* – цилиндрический шлиф; *д, е* – переходы

Рисунок 1.9 - Соединения на шлифах

Преимущество соединения частей прибора с помощью шлифов заключается в удобстве и скорости сборки. При этом устраняется необходимость применения резиновых или корковых пробок, которые могут разрушаться под действием химических реагентов.

В большинстве случаев шлифы можно соединять «сухими» (без смазки). Легкий толчок и поворот при сборке обеспечивает закрепляющий эффект за счет трения. Для закрепления двух частей прибора при необходимости можно использовать пластиковые хомутики или резинки, которые закрепляются на специальных усиках, как правило, расположенных рядом со шлифами. Сухие шлифы обеспечивают хорошее уплотнение, тем не менее, жидкость проникает на поверхность матового стекла, а некоторые растворы (особенно водный раствор щелочи) вызывают необратимое разъедание обеих частей шлифа. В этом случае происходит «заедание» шлифов (пришлифованные поверхности не разъединяются). Для разъединения можно осторожно постучать по муфте деревянной палочкой или куском толстого резинового шланга. Заедания шлифов можно избежать, если на поверхность шлифов нанести тонкий слой смазки (углеводородной марки апиэзон или силиконовой). Однако, это не всегда допустимо, так как смазка может растворяться в содержимом сосуда. Шлифы также смазывают, чтобы они не пропускали воздух или чтобы их части могли поворачиваться друг относительно друга.

При хранении шлифованной посудой между шлифами прокладывают небольшие полоски бумаги.

**Уход за посудой.** Стеклопосуда должна быть всегда хорошо вымыта и, если необходимо, высушена. От этого зависит успех эксперимента и зачастую безопасность работы.

Мытье посуды необходимо проводить сразу после окончания эксперимента. Хорошо вымытой считается посуда, со стенок которой вода при ополаскивании стекает равномерно, не оставляя на поверхности капель. Для выбора способа мытья посуды нужно знать свойства загрязняющих ее веществ. Водорастворимые вещества отмывают водой, растворами мыла или моющего порошка. При этом

предварительно надо убедиться, что оставшиеся в посуде вещества не реагируют с моющим средством. Нерастворимые в воде вещества удаляют подходящим органическим растворителем. Растворитель после мытья посуды собирают, очищают и вновь используют. Труднорастворимые загрязнения удаляют с помощью щеток и ершей. Проволочный кончик ерша либо изгибают в дугу, либо надевают на него кусочек резинового шланга. Ерши и щетки применяют только при работе с водными растворами. Хорошие результаты дает мытье хромовой смесью, которую применяют лишь после удаления остатков органических веществ. В зависимости от степени загрязнения посуду выдерживают в хромовой смеси от нескольких минут до нескольких часов. Отмытую посуду тщательно ополаскивают обычной, а затем дистиллированной водой и сушат.

При сушке посуды в сушильном шкафу ее раскладывают на листах фильтровальной бумаги, доводят температуру шкафа до 110 °С - 140 °С и выдерживают до высыхания. Нельзя помещать мокрую холодную посуду в нагретый сушильный шкаф, особенно если там уже лежит горячая посуда. Категорически запрещается сушить посуду в пламени горелки или на электроплитке.

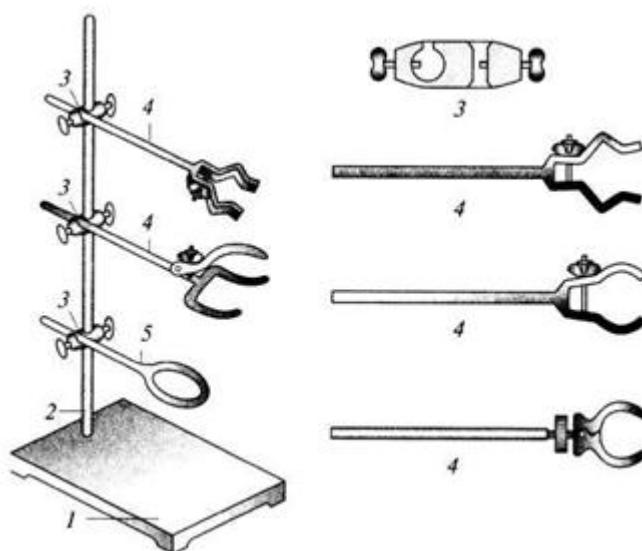
### 1.2.2 Лабораторное оборудование

Для проведения химических операций используют различное лабораторное оборудование, инструменты и принадлежности.

**Лабораторный штатив Бунзена.** Штатив представляет собой железный стержень, ввинченный в массивное чугунное основание прямоугольной формы. На этом стержне укрепляют различные приспособления для сборки приборов (рисунок 1.10). Муфты служат для крепления лапок и колец на штативе. Они имеют два отверстия с прорезями, расположенные во взаимно перпендикулярных плоскостях. Одно отверстие служит для закрепления муфты на штативе, а во



второе вкладывают лапки или кольца, закрепляя их винтами. Муфты надевают так, чтобы прорезь на отверстии для штатива была обращена к работающему, а прорезь второго отверстия - вверх. Лапки служат для закрепления на штативе частей прибора, например колбы.



1 – основание; 2 – стержень; 3 – муфта; 4 – лапки

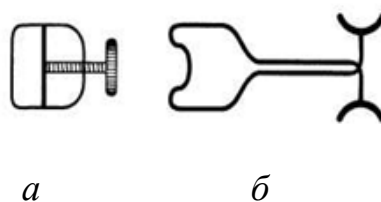
Рисунок 1.10 - Лабораторный штатив с принадлежностями

Внутри они имеют прокладки (резиновые, кожаные или из корковой пробки), которые амортизируют сжимающее действие и предохраняют стеклянную посуду от непосредственного соприкосновения с металлом. По мере износа прокладки заменяют на новые. Кольцо можно использовать по-разному. Например, на него можно положить асбестовую сетку, на которую ставятся плоскодонная колба или стакан для нагревания. Кольцо можно использовать для укрепления конической воронки и т. п.

**Металлические зажимы.** При необходимости регулирования процесса подачи газов и жидкостей с помощью резиновых шлангов на них надевают зажимы.

Сдавливая шланг, зажим препятствует прохождению по нему жидкости или газа. Наиболее распространены винтовой зажим Гофмана (рисунок 1.11, а) и

пружинный зажим Мора (рисунок 1.11, б). Зажимом Мора пользуются при частом прерывании подачи вещества по шлангу. Он особенно удобен, когда подачу вещества надо быстро прекратить (например, при титровании). Зажим Гофмана заворачивается и разворачивается медленнее, и его применяют, когда он должен длительное время находиться в одном состоянии (открытом или закрытом). Незаменим он при необходимости постепенного изменения тока жидкости или газа.



*а* – винтовой (Гофмана); *б* – пружинный (Мора)

Рисунок 1.11 – Зажимы

**Подъемные столики.** Для конструирования сложных приборов с разноуровневым расположением деталей удобно использовать подъемные столики. Практически они выполняют те же функции, что и штатив Бунзена, но в отличие от последнего позволяют более плавно регулировать высоту подъема прибора или отдельных его частей.

**Соединительные шланги.** Для гибкого соединения различных частей лабораторных установок, подачи жидкостей, газов, их отвода и многих других целей служат разнообразные шланги. Наиболее употребительны резиновые шланги диаметром 5 мм и 7 мм (толщина стенок 2 мм). Вакуумные и полувакуумные шланги отличаются большей толщиной стенок, что исключает пережимание при создании внутри шланга разрежения. Наиболее ходовые вакуумные шланги имеют внутренний диаметр 2 мм, 4 мм, 6 мм и 8 мм. У полувакуумных шлангов стенки тоньше, чем у вакуумных. Полувакуумные шланги предназначены для работы в неглубоком вакууме, создаваемом водоструйным насосом (от 10 мм рт. ст. до 20 мм рт. ст.), вакуумные шланги можно использовать для работы в глубоком вакууме (до 10 мм рт. ст.). Резиновые шланги соединяют между собой с помощью

отрезков стеклянных трубок подходящего диаметра (концы трубок должны быть обязательно оплавлены). Чтобы надеть резиновый шланг на конец стеклянной трубки, конец трубки смачивают водой или вазелиновым маслом. Шланг надевают вращательным движением, «ввинчивая» трубку в шланг. При этом стеклянную трубку нужно держать максимально близко к концу, на который надевается шланг, иначе можно сломать трубку и порезаться осколками стекла.

При необходимости разделить или, наоборот, объединить газовые или жидкостные потоки используют стеклянные переходы - тройники Y- или T-образной форм. Удобно, когда стеклянные переходы имеют на концах утолщения (оливы) для предохранения от самопроизвольного соскакивания шланга. Такие переходы особенно пригодны для работы под давлением. В последнее время в лабораторную практику все шире входят полимерные шланги: полиамидные, полихлорвиниловые, полиэтиленовые и силиконовые. Полимерные шланги обладают большей химической устойчивостью, чем резиновые. Это свойство особенно ценно, так как резиновые шланги быстро разрушаются при пропускании через них таких газов, как хлор, оксид серы (IV), хлороводород, аммиак, кислород.

**Пробки.** В химической лаборатории используют резиновые, стеклянные, полиэтиленовые и корковые пробки. Пробки в зависимости от диаметра различаются по номерам. Номер соответствует диаметру горловины посуды, выраженному в миллиметрах.

*Резиновые пробки* нельзя мыть хромовой смесью и большинством органических растворителей, они сильно подвержены разрушающему действию нитрующей смеси и галогенов, легко набухают в парах многих органических растворителей. Все это ограничивает их применение. Резиновые пробки перед употреблением нужно вымыть водой и высушить на воздухе, потому что при хранении их присыпают тальком.

*Корковые пробки* сравнительно устойчивы к действию органических растворителей, но мало устойчивы к действию кислот и щелочей.

*Полиэтиленовые пробки* широко применяют в последнее время в связи с их

устойчивостью к агрессивным средам.

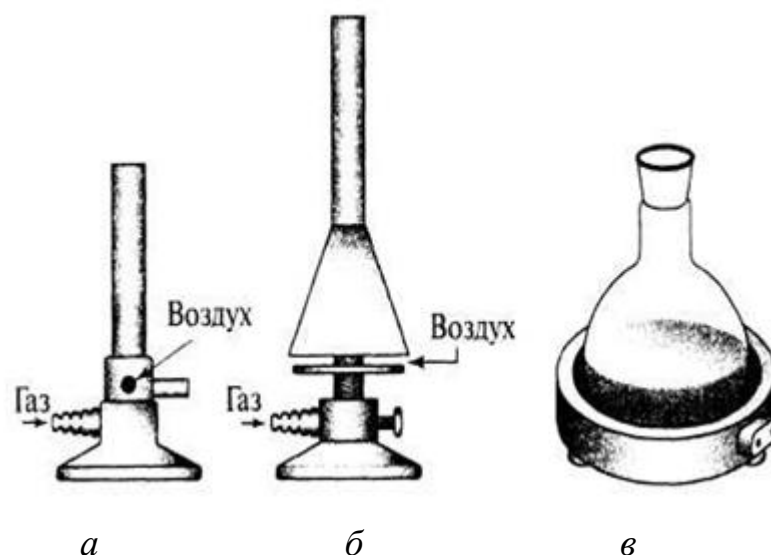
При сборке приборов постоянно возникает необходимость в пропускании через пробку стеклянной трубки, термометра. Для этого в пробках просверливают отверстия с помощью специальных сверл. Сверла представляют собой металлические трубки, один конец которых снабжен ручкой, а второй заточен. Для высверливания отверстия пробку кладут меньшим основанием на плоскую поверхность, слегка нажимая на сверло, предварительно смазанное вазелиновым маслом или глицерином, вращают его в одном направлении. Сверло должно входить строго перпендикулярно к поверхности пробки, а его диаметр должен быть несколько меньше диаметра трубки, которую предстоит вставить в полученное отверстие. Это обеспечит герметичность соединения.

**Нагревательные приборы.** Выбор нагревательного прибора зависит от целей и задач эксперимента. *Газовые горелки* являются одним из основных видов нагревательных приборов в лаборатории, хотя в последнее время переходят на электронагревательные приборы как более пожаробезопасные. Наибольшее распространение имеют горелка Бунзена (рисунок 1.12, а) и горелка Теклю (рисунок 1.12, б).

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

*Колбонагреватели* представляют собой разновидность электроплиток (рисунок 1.12, в). Наиболее удобны мягкие колбонагреватели, представляющие собой кусок токопроводящей ткани, сшитый в виде мешка по размеру колбы. Они обеспечивают равномерный нагрев.

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



*a* – горелка Бунзена; *б* – горелка Теклю; *в* – колбагреватель;

Рисунок 1.12 – Нагревательные приборы

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

## **2 Ознакомительный (малый) практикум. Получение, свойства и качественный анализ органических соединений**

### **2.1 Лабораторная работа № 1. Качественный элементный анализ органических соединений**

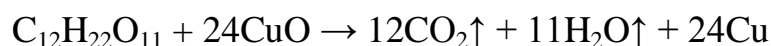
Принадлежность органических веществ к определенным классам соединений и их строение можно установить с помощью элементного и функционального анализов.

Качественный элементный анализ позволяет определить, из каких элементов построены молекулы вещества, какие функциональные группы присутствуют в соединении и установить его простейшую формулу. Наиболее часто в состав органических веществ, помимо углерода и водорода, входят кислород, сера, азот и галогены. При выполнении элементного анализа органическое соединение разлагают таким образом, чтобы исследуемые элементы перешли в состав неорганических веществ. При этом углерод переходит в элементный углерод или оксид углерода (IV), водород - в воду, азот - в цианид-ион, аммиак или молекулярный азот, сера - в сульфид. Дальнейшее определение элемента проводят обычными методами аналитической химии.

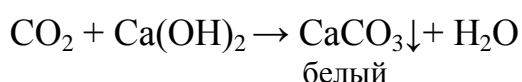
Первой пробой на обнаружение углерода в неизвестном органическом веществе является его прокалывание или обугливание под действием водоотнимающих веществ, например, концентрированной серной кислоты.

Некоторые органические вещества не обугливаются обычным путем. Например, спирты и эфиры испаряются раньше, чем успевают обуглиться; мочевины и фталевый ангидрид возгоняются до обугливания. В таких веществах обнаружить углерод можно при прокалывании их в присутствии оксида меди(II).

Органическое вещество окисляется оксидом меди. При этом углерод превращается в углекислый газ, а водород - в воду:

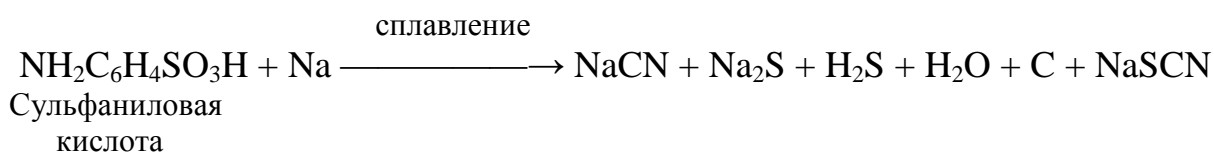


Выделяющиеся в процессе прокаливания пузырьки газа ( $\text{CO}_2$ ) вызывают помутнение известковой (или баритовой) воды вследствие образования белого осадка  $\text{CaCO}_3$  (или  $\text{BaCO}_3$ ):

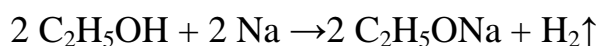


Выделяющаяся в процессе реакции вода окрашивает сульфат меди(II) в синий цвет в результате образования кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

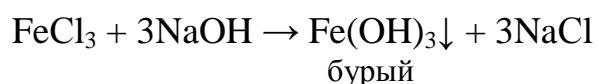
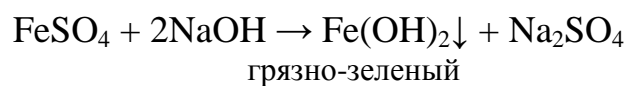
Метод обнаружения в составе органического соединения элемента азота основан на том, что при сплавлении органического вещества, содержащего азот, с металлическим натрием происходит разложение вещества с образованием цианида натрия. Схематически эту реакцию можно представить следующим образом:



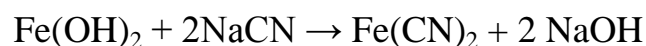
Избыток непрореагировавшего натрия удаляют этиловым спиртом:



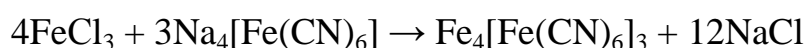
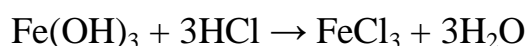
Для обнаружения цианида натрия используют реакцию получения берлинской лазури, имеющей ярко-синюю окраску. Для этого добавляют раствор сульфата железа(II) и хлорида железа(III), что приводит к образованию в щелочной среде гидроксидов железа(II) и (III) по реакциям:



В случае избытка цианида натрия в растворе будет образовываться гексацианоферрат(II) натрия:



После подкисления реакционной смеси соляной кислотой смесь осадков гидроксидов железа(II) и (III) растворяется, и появляется синяя окраска (берлинская лазурь), а затем выпадает синий осадок. Берлинская лазурь образуется при взаимодействии гексацианоферрата(II) натрия с ионами трехвалентного железа, которые появляются только в кислой среде. В щелочной среде обычно содержится недиссоциированный гидроксид железа(III):



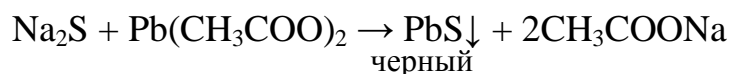
Если берлинской лазури мало, то раствор окрашивается в зеленый цвет, переходящий в синий при длительном хранении.

Принцип метода обнаружения элемента серы в составе органического соединения заключается в том, что при сплавлении металлического натрия с изучаемым органическим веществом происходит его разложение, и выделяющаяся сера образует с натрием соответствующий сульфид.

Далее сульфид-ион  $\text{S}^{2-}$  обнаруживают в водном растворе обычными качественными реакциями.

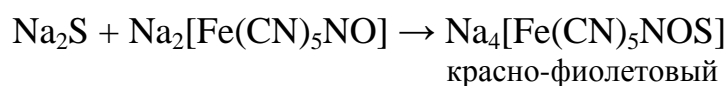


При добавлении ацетата свинца к анализируемому раствору образуется черный осадок сульфида свинца:



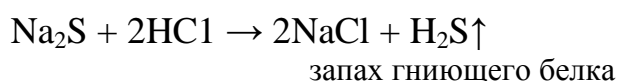
Если образуется черный или бурый коллоидный раствор, то его нагревают, и образование осадка ускоряется.

Добавление к анализируемому раствору 2 %-ного раствора нитропруссид натрия  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  приводит к появлению интенсивного красно-фиолетового окрашивания раствора, которое постепенно переходит в бурое:

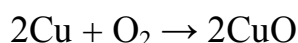


Эта реакция значительно чувствительнее реакции с ацетатом свинца.

Если к раствору, полученному после разложения органического серусодержащего вещества, добавить 10 %-ную соляную кислоту, то появляется запах сероводорода:



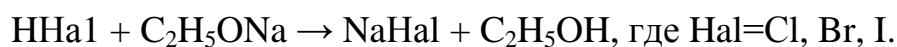
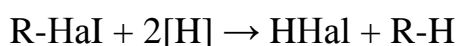
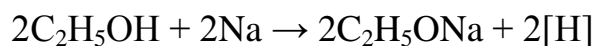
Для качественного обнаружения галогенов в составе органического вещества часто пользуются пробой Бейльштейна. Эта реакция основана на том, что галогенпроизводные при прокаливании с медью дают летучие галогениды меди, окрашивающие пламя в зеленый цвет:



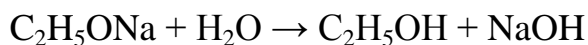
Проба очень чувствительна, но не позволяет определить природу галогена. Нельзя также с ее помощью открыть фтор, так как фториды меди нелетучи. Пробу Бельштейна дают некоторые вещества, не содержащие галоген: мочевины, некоторые производные пиридина, вещества, образующие при нагревании оксид углерода(II) (например, муравьиная кислота).

Обнаружение галогена в органическом веществе можно также проводить по методу Степанова. В основе метода лежит действие металлического натрия на спиртовой раствор органического вещества.

При этом происходит восстановление вещества водородом в момент выделения и отщепление галогена в виде галогенид-аниона:



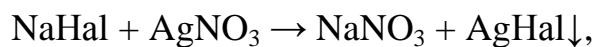
После окончания выделения водорода и полного растворения натрия к реакционной смеси добавляют дистиллированную воду. Избыток алкоголята натрия реагирует с водой с образованием гидроксида натрия:



В воде также растворяется галогенид натрия, плохо растворимый в этиловом спирте. В полученном растворе галогенид-ионы открывают качественной реакцией с нитратом серебра.

Необходимо отметить, что в присутствии щелочи нельзя обнаружить галогенид-ион реакцией с нитратом серебра, так как при его добавлении будет образовываться бурый осадок гидроксида серебра. Поэтому полученный щелочной раствор подкисляют концентрированной азотной кислотой и к кислому

раствору добавляют раствор нитрата серебра. Наблюдают выпадение осадка галогенида серебра:



где Hal=Cl, Br, I.

Необходимо помнить, что при выполнении опыта нельзя брать избыток галогенсодержащего органического вещества, так это вещество, не прореагировавшее с водородом, при разбавлении реакционной смеси водой может давать стойкую белую эмульсию, которая в дальнейшем будет маскировать появление белого осадка хлорида серебра при проведении качественной реакции с нитратом серебра.

#### *Опыт №1 Обнаружение углерода пробой на обугливание*

*Реактивы и оборудование:* сахар (или мука, крахмал), бумага, 1 %-ный раствор серной кислоты, концентрированная серная кислота; фарфоровые чашки, шпатели, держатели, пробирки на 25 мл, стеклянные палочки.

#### *Ход работы:*

1) в фарфоровую чашку (тигель) насыпают немного муки, крахмала или сахара (от 0,1 г до 1,2 г), устанавливают чашку на электроплитку с асбестовой сеткой. Сначала осторожно нагревают чашку, затем прокалывают исследуемое вещество до почернения;

2) на листочке фильтровальной бумаги (целлюлозе) при помощи стеклянной палочки делают надпись 1 %-ным раствором серной кислоты. После высыхания такая надпись будет невидна. После нагревания бумаги над пламенем газовой горелки или над электрической плиткой надпись, сделанная серной кислотой, проявляется в виде черных полос;

#### *Вопросы и задания*

1 Какой качественный признак наличия в составе органического соединения

элемента углерода наблюдается в проведенных реакциях? Какое вещество черного цвета при этом образуется?

2 На чем основано действие концентрированной серной кислоты при проведении качественных реакций на углерод?

3 Запишите уравнения проведенных реакций, считая  $(C_6H_{10}O_5)_n$  брутто-формулой целлюлозы и муки, а  $C_{12}H_{22}O_{11}$  – сахара.

*Опыт №2 Обнаружение углерода и водорода окислением вещества оксидом меди(II)*

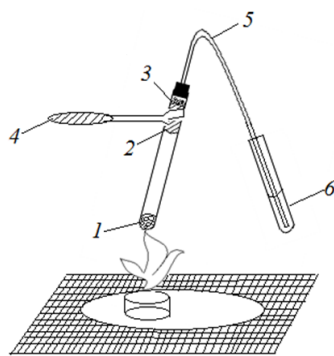
*Реактивы и оборудование:* сахар (предварительно просушенный), оксид меди(II) - порошок, известковая (или баритовая) вода - насыщенный раствор гидроксида кальция или бария, безводный сульфат меди(II) - свежепрокаленный; изогнутые газоотводные трубки с пробками для пробирок, держатели для пробирок, вата.

*Ход работы:*

1) в сухую пробирку насыпают порошок оксида меди(II) (около 1 г) и 0,2 г сахарозы. Избыток оксида меди необходим для того, чтобы органическое вещество полностью было окислено. Смесь перемешивают и сверху добавляют дополнительно около 1 г оксида меди;

2) в верхнюю часть пробирки помещают маленький комочек ваты, на который насыпают немного обезвоженного сульфата меди(II). Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой;

3) пробирку закрепляют в пробиркодержателе с небольшим наклоном в сторону пробки. Свободный конец газоотводной трубки опускают в пробирку с известковой (баритовой) водой. Сначала прогревают всю пробирку, а потом сильно нагревают часть пробирки с реакционной смесью (рисунок 2.1).



1 – оксид меди(II) с сахаром; 2 – ватный тампон; 3 – обезвоженный сульфат меди(II);  
4 – пробиркодержатель; 5 – газоотводная трубка; 6 – известковая или баритовая вода

Рисунок 2.1 – Прибор для обнаружения углерода и водорода в органических соединениях

### *Вопросы и задания*

1. Зачем при проведении качественной реакции на наличие углерода и водорода добавляют оксид меди(II)?

2. Каким образом обнаруживают наличие углерода и водорода в органическом веществе при прокаливании с оксидом меди(II)? Запишите уравнение реакции прокалывания сахарозы ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ).

3. Какую роль при качественном анализе выполняет безводный сульфат меди(II)? Какой элемент, и каким образом обнаруживают с помощью этого реагента? Запишите уравнение соответствующей реакции.

4. Какие качественные признаки наличия углерода в органическом веществе наблюдаются в проводимом эксперименте? Напишите уравнения соответствующих реакций.

*Опыт №3 Обнаружение азота сплавлением вещества с металлическим натрием.*

*Реактивы и оборудование:* сульфаниловая кислота (или другое азотсодержащее органическое вещество – мочеви́на, анилин, ацетамид, яичный белок и др.), металлический натрий, 5 %-ный раствор сульфата железа(II), 1 %-ный раствор хлорида железа(III),

10 %-ная соляная кислота, этиловый спирт, индикаторная бумага; пробирки, держатели для пробирок, пинцет, скальпель, фильтровальная бумага, пипетки.

***Опыт проводят в вытяжном шкафу, в защитных очках!***

*Ход работы:*

1) в сухую пробирку вносят несколько кристаллов сульфаниловой кислоты  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  (или другого азотсодержащего органического вещества) и небольшой кусочек металлического натрия (величиной с небольшую горошину), предварительно очищенного от корки и не содержащего остатки керосина. Смесь осторожно нагревают в пламени горелки. Разложение вещества сопровождается вспышкой. После вспышки пробирку нагревают до красного каления еще одну - две минуты. Необходимо отметить, что натрий должен плавиться вместе с органическим веществом, иначе не будет образовываться цианид натрия, и опыт окажется неудачным;

2) после охлаждения пробирки на воздухе в нее добавляют от 3 до 5 капель этилового спирта для удаления остатков металлического натрия. Затем в пробирку приливают 1,5 мл дистиллированной воды и нагревают ее до полного растворения плава при помешивании стеклянной палочкой. Если органическое вещество разложилось частично, то жидкость будет окрашена в бурый или черный цвет. В этом случае плавление исследуемого вещества с металлическим натрием необходимо повторить;

3) после растворения плава в воде полученную жидкость переливают в другую пробирку, отфильтровывая ее через воронку с маленьким складчатым фильтром. Полученный фильтрат разливают в четыре пробирки: первую из них используют для проведения качественной реакции на азот, три другие – для обнаружения серы в опыте №4;

4) к фильтрату в пробирке №1 добавляют от 2 до 3 капель 5 %-ного раствора сульфата железа(II) и 1 каплю 1 %-ного раствора хлорида железа(III). При этом наблюдают выпадение осадков гидроксидов железа(II) и (III). Содержимое пробирки перемешивают и подкисляют 10 %-ной соляной кислотой (несколько капель до кислой реакции по индикаторной бумаге).

### *Вопросы и задания*

1. В какую форму переходит азот в водный раствор после разложения органического вещества с металлическим натрием? Какие химические реакции лежат в основе метода обнаружения азота в органическом веществе? Запишите уравнения этих реакций.

2. Чем обусловлена синяя окраска реакционной смеси после проведения качественных реакций?

3. В каких случаях не наблюдается окрашивания в синий цвет реакционной смеси после сплавления с металлическим натрием азотсодержащего органического вещества и проведения качественных реакций?

4. Какие меры предосторожности следует соблюдать при работе с металлическим натрием?

### *Опыт №4 Определение серы сплавлением органического вещества с металлическим натрием*

*Реактивы и оборудование:* сульфаниловая кислота (или любое другое серусодержащее органическое вещество – тиомочевина, *n*-толуолсульфокислота и др.), металлический натрий, 2 %-ный раствор ацетата свинца, 2 %-ный раствор нитропрусида натрия (свежеприготовленный), 10 %-ная соляная кислота, уксусная кислота, этиловый спирт; пробирки, держатели для пробирок, пинцет, скальпель, фильтровальная бумага, пипетки.

#### ***Опыт проводят в вытяжном шкафу, в защитных очках!***

Если в опыте используется сульфаниловая кислота, содержащая и серу, и азот, то разложение этого вещества проводится в опыте №3, а качественные реакции на серу проводят с использованием трех пробирок с водным фильтратом (смотри опыт №3). Если исследуется только серусодержащее вещество, то его сплавление с натрием проводят так, как описано в опыте №3, а полученный водный фильтрат разливают в три пробирки. Дальнейший ход работы:

1) в первую пробирку с фильтратом добавляют несколько капель уксусной

кислоты, а затем приливают 0,5 мл 2%-ного раствора ацетата свинца. Закрепляют пробирку в пробиркодержателе и осторожно нагревают;

2) во вторую пробирку с фильтратом приливают 0,5 мл 2 %-ного раствора нитропруссид натрия  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ ;

3) в третью пробирку с раствором добавляют 10 %-ную соляную кислоту, отмечают запах газа из пробирки.

#### *Вопросы и задания*

1. В какую форму переходит сера в процессе сплавления с металлическим натрием?

2. Какие химические реакции лежат в основе методов обнаружения серы в органическом веществе? Напишите эти химические реакции.

#### *Опыт №5. Определение галогенов в органических веществах*

*Реактивы и оборудование:* полихлорвиниловая пленка или крошка, медная проволока, 10 %-ный раствор нитрата серебра, дистиллированная вода, спирт, пробирки.

##### *1) Реакция Бейльштейна на галогены*

Петлю медной проволоки прокаливают в пламени горелки до прекращения окрашивания пламени и образования на поверхности черного налета оксида меди(II). После охлаждения проволоки на острый конец ее помещают небольшой кусочек полихлорвиниловой пленки и вносят ее в край несветящегося пламени. Если в соединении присутствует галоген, пламя окрашивается в зеленый, голубовато-зеленый или сине-зеленый цвет.

Проводят контрольный опыт, опуская прокаленную медную проволоку в дистиллированную воду или спирт. Происходит ли окрашивание пламени?

##### *2) Открытие галогенов нитратом серебра*

В сухую жаростойкую пробирку, снабженную газоотводной трубкой, укрепленной в пробирке, помещают полихлорвиниловую пленку или крошку. Свободный конец газоотводной трубки погружают в 10 %-ный раствор нитрата серебра. Затем пробирку нагревают до полного разложения полихлорвинила. Образование белого



хлопьевидного (темнеющего на свету) осадка галогенида серебра указывает на наличие галогена в пробе.

### *Вопросы и задания*

1. Назовите методы обнаружения галогенов в органических соединениях.
2. На чем основан метод обнаружения галогенов в органических веществах пробой Бельштейна? Почему этим методом нельзя обнаружить фтор? Какие вещества, кроме галогенпроизводных, могут показывать положительную пробу Бельштейна?

## **2.2 Лабораторная работа № 2. Предельные, непредельные и ароматические углеводороды**

### 2.2.1 Алканы

Алканы или предельные (насыщенные, парафиновые) углеводороды - это органические соединения, состоящие из углерода и водорода и содержащие только ординарные ( $\sigma$ -связи).

Основными источниками алканов в природе являются нефти, природные и попутные нефтяные газы. Состав нефтей сильно варьируется в зависимости от месторождения и, как правило, включает более 1000 индивидуальных углеводородов. Содержание алканов в различных нефтях колеблется от 2 % до 50 % и более. В настоящее время имеются сведения, что алканы в нефтях имеют преимущественно нормальное строение и образуют непрерывный гомологический ряд, простирающийся от  $C_1$  до  $C_{40}$ . Как правило, максимум объемного содержания приходится на *n*-гексан (1,8 %) и *n*-гептан (2,3 %), а затем содержание постепенно снижается с ростом числа атомов углерода в цепи алкана. В нефти могут присутствовать и всевозможные изомеры алканов, в основном с одним

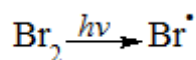
разветвлением. Природный газ содержит, главным образом, метан, а попутный нефтяной газ, кроме того, - низкомолекулярные летучие алканы (этан, пропан, бутан, изобутан).

Из природных источников алканы выделяют фракционированием. Основные лабораторные методы получения алканов - реакция Вюрца, синтеза по Кольбе, Дюма.

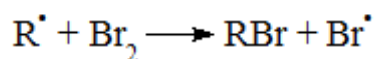
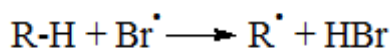
Слабые межмолекулярные взаимодействия в алканах обуславливают высокую летучесть и испаряемость низших алканов, очень низкую температуру плавления.

Высокая прочность  $\sigma$ -связей в алканах является причиной их химической инертности. Для предельных углеводородов характерны реакции с высокой энергией активации, требующие нагревания или облучения УФ-светом с высокой частотой электромагнитных волн. Такие реакции протекают через гомолитический разрыв  $\sigma$ -связей с образованием промежуточных частиц – радикалов (приложение Б). Результатом таких реакций является образование новых  $\sigma$ -связей. Таким образом, наиболее типичными реакциями для алканов являются реакции радикального замещения ( $S_R$ ). Механизм реакций радикального замещения носит цепной характер, включает три стадии и на примере одной их типичных реакций  $S_R$  - галогенирования – выглядит следующим образом.

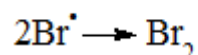
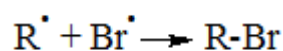
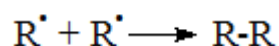
I Стадия – иницирование или зарождение цепи:



II Стадия – рост цепи:



III Стадия – обрыв цепи:



Направление реакции замещения определяется устойчивостью промежуточных органических радикалов, условиями протекания реакции и активностью реагента. Чем более активный реагент и более жесткие условия, тем меньше селективность реакции радикального замещения.

Для идентификации и количественного определения газообразных и жидких углеводородов чаще применяют физические методы – газовая хроматография и масс-спектрометрия. Химические методы имеют второстепенное значение. Обычно качественный анализ основан на инертности алканов по отношению ко многим химическим реагентам и способности их вступать в определенных условиях в реакции  $S_R$ .

#### *Опыт №1 Получение метана и его химические свойства*

*Реактивы и оборудование:* смесь для получения метана - безводный ацетат натрия и прокаленная натронная известь (NaOH, CaO) в соотношении 1 : 2, разбавленный раствор перманганата калия, 5 %-ный раствор карбоната натрия, бромная вода (насыщенная), известковая вода; пробки с прямой и изогнутой газоотводной трубкой, крышки от тиглей, пробирки, штатив с лапкой, пробка с газоотводной трубкой, кристаллизатор на 500 мл.

#### *Получение и горение метана.*

В сухую пробирку на 1/3 часть насыпают смесь для получения метана и

закрывают пробкой с газоотводной трубкой. В штатив ставят две пробирки. В первую наливают 3 мл разбавленного раствора перманганата калия и 1 мл 5 %-ного раствора карбоната натрия, во вторую – 3 мл насыщенной бромной воды. Пробирку закрепляют в лапке штатива с небольшим наклоном в сторону пробки таким образом, чтобы смесь расположилась на стенке пробирки ближе к отверстию. Равномерно прогревают всю пробирку, а затем сильно нагревают ту ее часть, где находится основная часть смеси. Сначала вытесняется воздух из пробирки, затем выделяется метан. Поджигают у конца трубки выделяющийся метан, который горит несветящимся голубоватым пламенем.

*Отношение метана к водному раствору перманганата калия и бромной воде.* Газоотводную трубку с выделяющимся метаном вводят в пробирку с водным раствором перманганата калия и пропускают газ в течение 1 мин. Затем ту же процедуру повторяют с бромной водой.

*Горение метана.* Собирают метан, выделяющийся из газоотводной трубки в пробирку методом вытеснения (рисунок 2.2). Для этого гасят горелку, охлаждают смесь в пробирке, затем заменяют пробку с прямой газоотводной трубкой на пробку с изогнутой газоотводной трубкой. Снова нагревают реакцию смесь. После того, как начнется выделяться метан, конец газоотводной трубки погружают в воду в стакане. Чистую пробирку наполняют до краев водой, закрывают отверстие пальцем, переворачивают вверх дном и вносят в кристаллизатор. Подведя под пробирку в воде конец газоотводной трубки, собирают метан. Закончив наполнение пробирки метаном, сначала вынимают газоотводную трубку из кристаллизатора, а затем отставляют горелку (в противном случае вода пойдет в горячую пробирку со смесью и она лопнет). Поджигают в пробирке метан, который горит несветящимся голубоватым пламенем. Отмечают, образуется ли сажа на фарфоровой крышке от тигля при внесении ее в пламя. По окончании горения в пробирку быстро приливают 1 мл известковой воды.

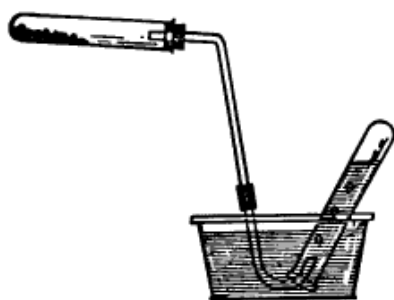


Рисунок 2.2 – Прибор для сбора газа методом вытеснения воды

### *Вопросы и задания*

1. Напишите уравнение реакции получения метана. Как называется такой метод получения алканов?
2. Какими еще методами можно получить метан и его гомологи в промышленных и лабораторных условиях?
3. Происходят ли какие-нибудь изменения в пробирках с бромной водой и перманганатом калия при пропускании метана? Запишите наблюдения. Запишите, какие выводы можно сделать на основании проведенного эксперимента?
4. Чем объясняется низкая реакционная способность алканов?
5. Чем можно объяснить характер пламени (копящее, некопящее)?
6. Напишите уравнения реакций горения метана и взаимодействия продуктов горения с известковым молоком?

### *Опыт №2 Горение алканов*

*Реактивы и оборудование:* жидкие алканы, фарфоровая чашка.

*Ход работы:*

В фарфоровую чашку наливают по 1 мл жидких алканов и поджигают их. Отмечают характер пламени (копящее, некопящее).

### *Вопросы и задания*

- 1 Каков механизм реакций окисления и горения алканов? Как влияют условия протекания этих реакций на состав образующихся продуктов?
- 2 Почему в отличие от метана жидкие предельные углеводороды горят

копящим пламенем?

3 Напишите уравнения реакций горения соответствующих алканов и рассчитайте содержание (%) углерода и водорода в метане, гексане, декане.

### *Опыт №3 Бромирование алканов при нагревании*

*Реактивы и оборудование:* 5 %-ный раствор брома, тетрахлорметан; пробирки обычные и со шлифом, небольшой шариковый холодильник.

#### *Ход работы:*

В пробирку помещают 1 мл любого алкана или их смеси и добавляют от 2 до 3 капель 5 %-го раствора брома в тетрахлорметане. Половину полученного раствора, имеющего оранжевую окраску, отливают в пробирку со шлифом, подсоединяют ее к шлифу маленького шарикового холодильника и кипятят содержимое пробирки несколько минут. Сравнивают окраску растворов.

#### *Вопросы и задания*

1. Каков механизм реакций галогенирования алканов в тетрахлорметане?
2. В чем различие реакций хлорирования и бромирования алканов?

Напишите реакции хлорирования и бромирования пентана и изобутана.

## 2.2.2 Алкены

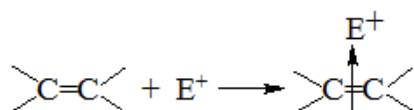
Соединения, имеющие двойные и тройные связи, называют ненасыщенными, непредельными. Алкены или олефины - ненасыщенные углеводороды, содержащие одну двойную связь.

В природе алкены встречаются достаточно редко. Поэтому обычно их получают синтетическими методами, наиболее важные из которых – крекинг нефти, дегалогенирование и дегидрогалогенирование галогенопроизводных углеводородов, дегидратация спиртов, дегидрирование алканов.

В гомологическом ряду этилена первые три члена - газообразные вещества; начиная с пентена – жидкости; высшие гомологи - твердые кристаллические тела. Физические свойства в основном сходны со свойствами соответствующих алканов, однако низшие гомологи этилена образуют более плотно упакованные молекулярные кристаллические решетки, что объясняет их более высокую относительную плотность по сравнению с соответствующими алканами. Чем выше молекулярная масса, тем меньше это различие.

Пространственное строение фрагмента структуры алкена, содержащего двойную связь, позволяет атаковать отрицательно заряженную  $\pi$ -связь электрофильным реагентом. Энергетическая выгодность одинарных связей приводит к тому, что результатом такой атаки является разрыв  $\pi$ -связи и образование двух новых  $\sigma$ -связей, одна из которых – связь с электрофильной составляющей реагента, вторая - с нуклеофильной. Таким образом, наиболее типичными реакциями алкенов являются реакции электрофильного присоединения ( $Ad_E$ ). Механизм таких реакций включает три основные стадии:

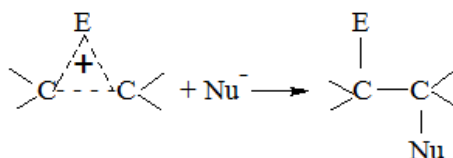
1) Образование  $\pi$ -комплекса электрофила с алкеном:



2) Образование карбониевого иона (или карбокатиона):



3) Транс-присоединение нуклеофила:



Присоединение электрофила к тому или другому атому углерода при двойной связи обуславливается устойчивостью промежуточного карбониевого иона. Этим объясняется правило Марковникова, которое применяют к реакциям присоединения галогеноводородов или воды к алкенам. В более общем варианте правило Марковникова можно сформулировать следующим образом: присоединение электрофильного реагента к алкену происходит таким образом, чтобы образовывался наиболее устойчивый карбокатион. Т. е. электрофильная составляющая реагента (например, протон) присоединяется к тому атому углерода при двойной связи, у которого водорода больше, а нуклеофильная составляющая реагента (например, галогенид-анион или гидроксил-анион) - к тому атому углерода при двойной связи, у которого водорода меньше.

Наличие двойной связи легко установить с помощью характерных для нее химических реакций, которые включают присоединение по двойной связи. Наиболее часто применяют бромную воду для открытия  $\pi$ -связей. Эту реакцию следует использовать одновременно с реакцией окисления перманганатом калия.

Четыреххлористый углерод - хороший растворитель для брома и многих органических соединений, однако он не растворяет выделяющийся бромистый водород. Поэтому выделение бромистого водорода указывает на то, что происходит реакция замещения, а не присоединения. Применение этого реагента для обнаружения непредельных связей может привести к ошибочным выводам по двум причинам. Во-первых, не все олефиновые соединения способны присоединять бром. Во-вторых, скорость реакции электрофильного присоединения значительно зависит от природы заместителей при двойной связи.

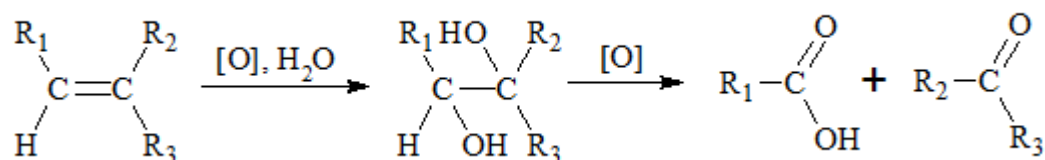
Электронодонорные заместители, стабилизирующие положительно заряженный бромониевый ион, увеличивают скорость реакции, а электроноакцепторные заместители, дестабилизирующие этот ион, тормозят реакцию. Например, введение алкильной группы к атому углерода, связанному двойной связью, увеличивает скорость реакции присоединения в растворе уксусной кислоты в 40 раз. В то же время наличие при двойной связи нитрильных ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ) групп приводит к резкому замедлению реакции.



Положительной пробой на присутствие непредельных связей можно считать только исчезновение окраски брома без выделения бромистого водорода. Исчезновение окраски брома, сопровождающееся выделением бромистого водорода, т. е. протекание реакции замещения, характерно для многих соединений. К ним относятся енолы, многие фенолы и соединения, способные к енолизации. Метилкетоны более активны в этой реакции, чем другие кетоны, однако, как это характерно и для других карбонильных соединений, при их бромировании наблюдается индукционный период. Это связано с тем, что выделяющийся бромистый водород действует как катализатор процесса енолизации.

Реакция присоединения брома лежит в основе количественного метода определения двойных связей. Для этого используют характеристику - бромное число (БЧ), которое показывает, сколько граммов брома может присоединиться к 100 г вещества.

Раствор перманганата калия обесцвечивается соединениями, содержащими π-связи. Эту реакцию называют пробой Байера на непредельность. В холодном разбавленном растворе перманганата калия основным продуктом реакции олефинов являются соответствующие гликоли (реакция Вагнера). Если реакционную смесь нагреть, то происходит дальнейшее окисление, приводящее, в конце концов, к разрыву углеродной цепи. Схему процесса окисления можно представить в следующем виде:



Из первого уравнения следует, что в результате этой реакции происходит выпадение осадка диоксида марганца, и по мере протекания реакции раствор становится все более щелочным. Однако, необходимо избегать применения,

сильнощелочного раствора, так как при этом изменяется характер протекающей реакции. Например, в растворе карбоната натрия даже ацетон дает с перманганатом положительную реакцию. Выпадение осадка диоксида марганца во многих случаях не наблюдается, просто пурпурный цвет раствора постепенно переходит в красновато-бурый. Возможно, применение перманганата и в строго нейтральной среде. Так, при использовании перманганата цинка в результате реакции образуется гидроксид цинка, который очень слабо растворим в воде. Поэтому раствор остается практически нейтральным. К такому же результату приводит применение перманганата калия в присутствии сульфата магния. В этом случае гидроксильный ион осаждается в форме нерастворимого гидроксида магния.

Скорость, с которой непредельные соединения обесцвечивают перманганат, зависит от растворимости органического соединения и его строения. Если соединение плохо растворимо в воде, его либо следует растереть в порошок и сильно взбалтывать несколько минут, либо растворить в таком растворителе, который не взаимодействует с перманганатом. В качестве растворителя для нерастворимых в воде соединений чаще применяют ацетон. Однако оказалось, что некоторые тщательно очищенные олефины не обесцвечивают перманганат в ацетоне, но реагируют с ним в спирте. Широко применяемый для растворения этанол при 20 °С не реагирует с нейтральным разбавленным раствором перманганата по крайней мере в течение 5 мин. Однако лучше использовать для этих целей *трет*-бутиловый спирт, который в условиях реакции Байера не окисляется.

Следует учесть, что некоторые тетразамещенные олефины, например  $C_6H_5CBr=CBrC_6H_5$  и  $(C_6H_5)_2C=C(C_6H_5)_2$ , не дают положительной реакции ни с раствором брома в  $CCl_4$ , ни с растворами перманганата. В этом случае низкая скорость реакции обусловлена электронным (обеднение  $\pi$ -связи электронами) и пространственным (затруднения при подходе реагентов к  $\pi$ -связи из-за объемистых заместителей) факторами.

## *Опыт № 1 Получение и свойства этилена*

*Реактивы и оборудование:* 96 %-ный спиртовой раствор, концентрированная серная кислота, 2 %-ный раствор перманганата калия, 10 %-ный раствор карбоната натрия, 1 %-ный раствор перманганата калия, бромная вода (насыщенная); кипелки (кусочки битого фарфора или кварцевый песок) пробирки, пробка с газоотводной трубкой, соединенная с хлоркальциевой трубкой, заполненной кусочками натронной извести, крышки от тиглей, пробиркодержатель.

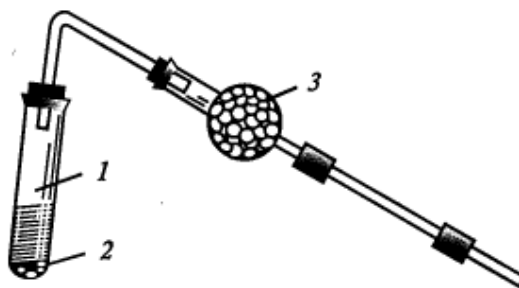
*Получение и горение этилена.*

*Ход работы:*

1) в штатив ставят три пробирки. В первую наливают 2 мл 2 %-ного раствора перманганата калия и 0,5 мл 10 %-ного раствора карбоната натрия, во вторую – 3 мл насыщенной бромной воды, а в третью – 2 мл 1 %-ного раствора перманганата калия и 1 каплю водного раствора серной кислоты;

2) в сухую пробирку наливают 1 мл этилового спирта и осторожно приливают 3 мл концентрированной серной кислоты. Помещают несколько крупинок песка (для равномерного кипения) и закрывают пробкой с газоотводной трубкой, которую предварительно соединяют с хлоркальциевой трубкой, заполненной не плотно гранулированной натронной известью (для улавливания диоксидов серы и углерода). К узкому концу хлоркальциевой трубки присоединяют еще одну газоотводную трубку с помощью резинового шланга (рисунок 2.3);

3) пробирку со смесью для получения этилена закрепляют в пробиркодержателе и осторожно нагревают. Через некоторое время, необходимое для вытеснения из пробирки воздуха, начинает выделяться этилен. Поджигают этилен у конца газоотводной трубки и вносят в пламя фарфоровую крышку от тигля. Тушат пламя кусочком асбестовой ткани.



1 – пробирка со смесью для получения этилена; 2 – кипелки; 3 – хлоркальциевая трубка с натронной известью

Рисунок 2.3 – Прибор для получения этилена

*Взаимодействие этилена с бромной водой и перманганатом калия.*  
 Газоотводную трубку с выделяющимся этиленом вводят сначала в бромную воду, затем в слабощелочной и кислый растворы перманганата. Отмечают время, в течение которого происходят изменения в пробирках.

*Вопросы и задания*

1. Сравните характер пламени горящего метана и этилена (копящее, некопящее)? Чем объясняются различия? Рассчитайте массовые доли углерода и водорода в молекуле этилена.
2. Какими еще методами можно получить этилен и его гомологи в промышленных и лабораторных условиях?
3. Как объяснить наблюдаемые изменения? Почему отличаются реакции этилена с перманганатом калия в слабощелочной и в кислой среде?
4. Подтвердите свои ответы уравнениями протекающих реакций.
5. Каков механизм наблюдаемых реакций? Чем объясняется более высокая реакционная способность этилена и его гомологов по сравнению с метаном и другими алканами?

*Опыт № 2 Обнаружение непредельных фрагментов в растительном масле*

Многие пищевые продукты, особенно растительные масла, содержат

фрагменты с ненасыщенными, в частности, с двойными связями, как например, в структурах глицеридов (сложных эфиров высших карбоновых кислот и глицерина – трехатомного спирта). Поэтому качественной реакцией на растительные масла (жиры растительного происхождения – подсолнечное, льняное, оливковое, арахисовое и другие масла), является проба с галогенами.

*Реактивы и оборудование:* раствор растительного масла в эфире, бромная вода (насыщенный раствор).

*Ход работы:*

В пробирку с раствором растительного масла в эфире прибавляют 1-2 капли бромной воды и встряхивают. Визуальный эффект, связанный с изменением окраски бромной воды указывает на присутствие ненасыщенных ацилов в молекуле триацилглицерида.

*Вопросы и задания*

1. Какова химическая природа растительных масел?
2. Каким образом можно обнаружить непредельные фрагменты в растительном масле?

### 2.2.3 Алкины

Алкины - это непредельные органические углеводороды, содержащие в своем составе тройную связь.

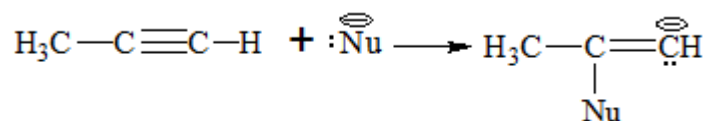
Наиболее важным синтетическим методом получения первого представителя алкинов – ацетилена – является гидролиз карбида кальция ( $\text{CaC}_2$ ), который можно рассматривать как кальциевую соль ацетилена или ацетиленид кальция.

Гомологи ацетилена получают алкилированием ацетиленидов различных металлов, а также дегалогенированием и дегидрогалогенированием галогенпроизводных углеводородов.

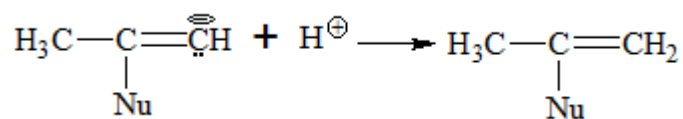
Наличие в составе алкинов тройной связи, которая наряду с одной  $\sigma$ -связью

содержит две  $\pi$ -связи, обуславливает, с одной стороны, проявление у алкинов свойств непредельных соединений. С другой стороны, сильная ненасыщенность такой связи а, следовательно, и обедненность электронной плотностью приводит к уменьшению реакционной способности алкинов по отношению к электрофильным реагентам. Поэтому реакции  $Ad_E$  для алкинов проходят медленнее, чем для алкенов и, как правило, требуют присутствия катализаторов. Однако, в отличие от олефинов, для алкинов характерны реакции нуклеофильного присоединения ( $Ad_N$ ). Пространственная доступность линейного фрагмента с тройной связью и низкая электронная плотность на соответствующих атомах углерода облегчают атаку этих атомов нуклеофильными реагентами. Механизм реакции  $Ad_N$  можно условно изобразить в две стадии:

I Стадия – присоединение нуклеофильного реагента с образованием карбоаниона:



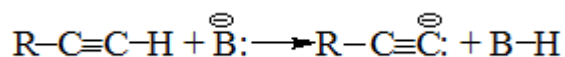
II Стадия – присоединение положительного противоиона к карбоанионному центру:



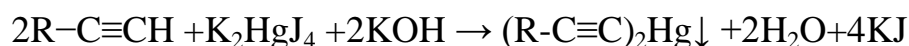
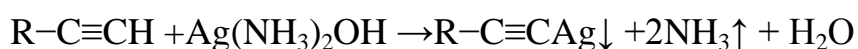
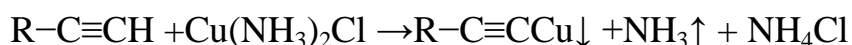
Скорость реакций  $Ad_N$  зависит от строения алкина, устойчивости промежуточного карбаниона условий проведения реакции. Электроноакцепторные заместители при двойной связи увеличивают скорость реакции. Увеличение числа и разветвленности радикалов при тройной связи замедляют реакции  $Ad_N$ .

Отличительной особенностью ацетилена и моноалкилацетиленов от других углеводородов является проявление свойств более сильных C-H- кислот. Согласно теории Бренстеда и Лоури, кислота – это вещество, которое отдает протон,

превращаясь в сопряженное ей основание. Способность отдавать протон определяется устойчивостью сопряженного основания. В результате отдачи протона органической С-Н-кислотой в качестве сопряженного основания образуется карбанион. Образование ацетиленид-аниона более энергетически выгодно по сравнению с анионами алкенов или алканов, которые могли бы получаться в кислотно-основных реакциях. Это связано с тем, что, во-первых, электронная пара ацетиленид-аниона располагается на sp-гибридной орбитали, т.е. ближе к положительно заряженному ядру карбоанионного центра, а, во-вторых, значительный электронный дефицит тройной связи приводит к уменьшению локального отрицательного заряда на карбоанионном центре при такой связи вследствие частичного перераспределения электронной плотности. Поэтому с более сильными, чем соответствующий ацетиленид-анион, основаниями алкины реагируют по уравнению:



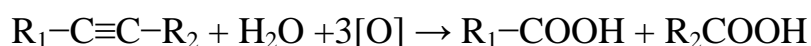
В роли основания *B* могут выступать амиды и гидриды щелочных металлов, металлоорганические соединения. Образование в результате кислотно-основного взаимодействия малорастворимых ацетиленидов лежит в основе качественных реакций обнаружения концевых тройных связей. Для этих целей наиболее применимы аммиачный раствор хлорида меди (I)  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ , аммиачный раствор гидроксида серебра (реактив Толленса) и реактив Несслера ( $\text{K}_2\text{HgI}_4$  в щелочном растворе):



Выпадение осадка служит доказательством наличия в соединении ацетиленового водорода. В частности, высокочувствительная реакция с аммиачным раствором хлорида меди используется в фармацевтическом анализе для установления подлинности некоторых лекарственных веществ, содержащих концевую тройную связь, а также при санитарной экспертизе воздуха на предприятиях для обнаружения следов ацетилена.

Сухие ацетилениды тяжелых металлов взрываются при нагревании. Поэтому такие ацетилениды не хранят в сухом состоянии. Полученные ацетилениды уничтожают в соляной кислоте, разбавленной в соотношении 1 : 4. При этом происходит вытеснение ацетиленов из ацетиленидов сильной кислотой.

Ацетиленовые связи обычно при окислении расщепляются с образованием карбоновых кислот или их солей:



Скорость окисления алкинов, как и в случае с олефинами, зависит от строения и растворимости органического соединения.

*Опыт №1 Получение и горение ацетилена (опыт проводится в вытяжном шкафу!)*

*Реактивы и оборудование:* карбид кальция, дистиллированная вода, бромная вода (насыщенная), 2 %-ный раствор перманганата калия, 10 %-ный раствор карбоната натрия, 1 %-ный раствор перманганата калия, 1 %-ный раствор нитрата серебра, 5 %-ный раствор аммиака; пробирки, штатив для пробирок, пробка для пробирки с газоотводной трубкой, крышки от тиглей, пробиркодержатель.

*Ход работы:*

1) перед началом эксперимента готовят реагенты для опытов № 2 - 4. В штатив ставят пять пробирок. В первую наливают 2 мл насыщенной бромной воды, во вторую – 2 мл 2 %-ного раствора перманганата калия и 0,5 мл 10 %-ного



раствора карбоната натрия, а в третью – 2 мл 1 %-ного раствора перманганата калия и 1 каплю концентрированной серной кислоты. В четвертой пробирке готовят реактив Толленса: наливают 2 мл 1 %-ного раствора нитрата серебра и прибавляют по каплям 5 %-ный раствор аммиака до полного растворения образующегося вначале осадка оксида серебра (I);

2) получение ацетилена проводят следующим образом. В сухую пробирку, закрепленную в пробиркодержателе, помещают от 2 до 3 кусочков карбида кальция, добавляют от 4 мл до 5 мл воды. Сразу же начинается выделение газообразного ацетилена. Закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Через некоторое время поджигают выделяющийся ацетилен у конца газоотводной трубки и отмечают свечение пламени. Вносят фарфоровую крышку от тигля в пламя и отмечают, образуется ли на ней налет сажи. Гасят пламя.

#### *Вопросы и задания*

1. Почему при горении ацетилена наблюдается коптящее пламя? Рассчитайте массовые доли углерода и водорода в молекуле ацетилена.

2. Какими еще методами можно получить ацетилен и его гомологи в промышленных и лабораторных условиях?

3. Чем обусловлено появление специфического запаха при получении ацетилена карбидным методом?

#### *Опыт №2 Взаимодействие ацетилена с бромной водой*

##### *Ход работы:*

Газоотводную трубку с выделяющимся ацетиленом опускают сначала в бромную воду. Отмечают время, в течение которого проявляются изменения в пробирке.

##### *Вопросы и задания*

1. Сравните скорость реакций ацетилена и этилена с бромной водой. Чем объясняется различие в реакционной способности алкинов и алкенов? Напишите уравнение реакции.

2. Охарактеризуйте механизм реакции ацетилена с бромом. Какие другие реакции алкинов протекают по такому механизму? Каким образом зависит скорость и направление таких реакций от строения алкина?

3. По какому механизму протекают реакции алкинов, которые не характерны для алкенов?

### *Опыт №3 Окисление ацетилена перманганатом калия*

#### *Ход работы:*

Газоотводную трубку с выделяющимся ацетиленом вводят сначала в слабощелочной, затем в кислый растворы перманганата. Отмечают время, в течение которого проявляются изменения в пробирках.

#### *Вопросы и задания*

1. Сравните скорость реакций ацетилена и этилена с растворами перманганата калия. Напишите уравнения протекающих реакций.

2. Чем отличаются продукты окисления алкенов и алкинов? Каким образом влияет кислотность среды на состав образующихся продуктов реакции окисления?

3. Каков механизм окисления алкинов перманганатом калия?

### *Опыт №4 Получение ацетиленида серебра*

#### *Ход работы:*

Газоотводную трубку с выделяющимся ацетиленом вводят в раствор с реактивом Толленса до образования желтого осадка, который постепенно приобретает сероватый цвет.

#### *Вопросы и задания*

1. Какие свойства проявляет в данном случае ацетилен? Напишите уравнение реакции образования ацетиленида серебра.

2. Какие алкины дают положительную реакцию с реактивом Толленса?

3. Напишите уравнение реакции разложения ацетиленида серебра раствором

соляной кислоты? Что является движущей силой такой реакции?

#### *Опыт №5 Получение ацетиленида меди*

*Реактивы и материалы:* аммиачный раствор хлорида меди (I), 1 %-ный раствор фенолфталеина.

#### *Ход работы:*

Из пробирки с выделяющимся ацетиленом вынимают пробку с газоотводной трубкой. Вносят в отверстие пробирки полоску фильтровальной бумаги, смоченной аммиачным раствором хлорида меди. На бумаге появляется красновато-коричневое окрашивание, свидетельствующее об образовании ацетиленида меди.

По окончании выделения ацетилена в пробирку для получения ацетилена добавляют 1 каплю 1 %-го спиртового раствора фенолфталеина.

#### *Вопросы и задания*

1. Объясните причину изменения окраски фенолфталеина в пробирке для получения ацетилена.

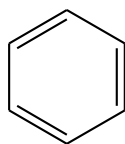
2. Почему алкены не дают качественной реакции с аммиачным раствором одновалентной меди?

3. Как экспериментально доказать, в какой из трех пробирок с индивидуальными соединениями - пентином-1, пентином-2 и пентеном-1 - находится каждое из этих веществ?

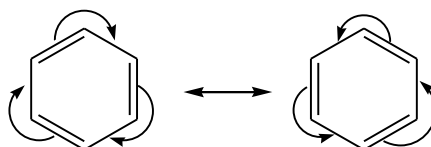
#### 2.2.4 Ароматические углеводороды

К ароматическим соединениям относят ароматические углеводороды (арены) и их производные, образующиеся в результате замены атомов водорода в аренах на какую-либо функциональную группу.

**Ароматические углеводороды** – циклические соединения, объединяемые понятием ароматичности, которая обуславливает общие признаки в строении и химических свойствах. Название «ароматические» происходит от свойства простейших представителей этого ряда иметь интенсивный запах. В настоящее время к ароматическим соединениям относят вещества, структура которых соответствует *правилу ароматичности*, сформулированному *Хюккелем*. Согласно этому правилу ароматической является замкнутая, плоская система, содержащая  $(4n + 2)$   $\pi$ -электронов (где  $n = 0, 1, 2$  и другие целые числа). Простейшим представителем ароматических углеводородов является бензол, имеющий плоскую циклическую структуру с шестью  $\pi$ -электронами ( $n = 2$ ), которую принято изображать формулой Кекуле с чередующимися одинарными и двойными связями в цикле:



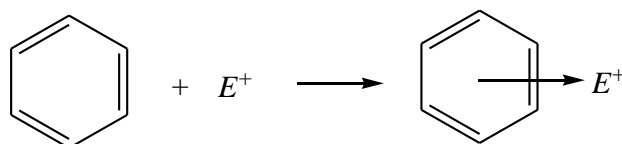
Многообразие соединений, соответствующих правилу ароматичности чрезвычайно велико. Ароматические соединения классифицируются на моноядерные и многоядерные (по числу бензольных ядер в структуре), на конденсированные и соединения с изолированными ядрами, а также небензоидные ароматические соединения (органические ионы, аннулены и другие). По природе функциональной группы ароматические производные классифицируются также, как соответствующие алифатические производные углеводородов. Всех их объединяют общие свойства: сочетание особой прочности ароматического ядра с высокой ненасыщенностью. Причиной устойчивости ароматических систем является возможность делокализации  $\pi$ -электронов в единое  $\pi$ -электронное облако вследствие эффекта сопряжения. На примере бензола это можно представить в виде:



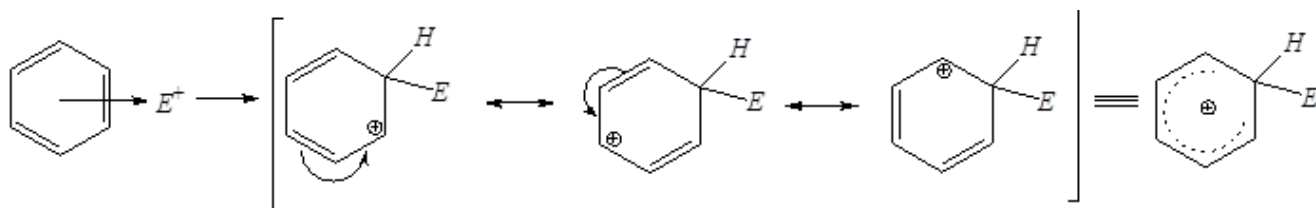
Такая стабилизация приводит к появлению в ароматической структуре некоторой дополнительной энергии стабилизации по сравнению с соединениями с изолированными  $\pi$ -связями (как в алкенах) или сопряженными  $\pi$ -связями (как в диенах), которую необходимо преодолеть, чтобы разрушить ароматическую систему.

Устойчивость ароматической системы ограничивает круг реакций с участием ароматического ядра. Наиболее типичными реакциями аренов являются реакции электрофильного замещения ( $S_E$ ), механизм которых включает три стадии:

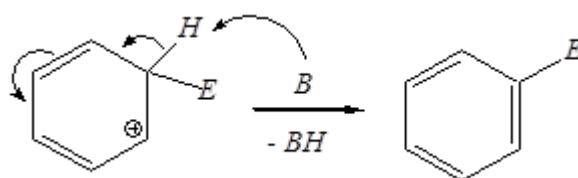
1) *образование  $\pi$ -комплекса* электрофильного агента ( $E^+$ ) с делокализованной  $\pi$ -электронной системой (быстрая стадия):



2) *образование  $\sigma$ -комплекса* электрофильного агента с ароматическим ядром за счет возникновения  $\sigma$ -связи электрофила с атомом углерода ядра. При этом нарушается устойчивая ароматическая система, поэтому стадия является самой медленной. Однако такое нарушение компенсируется относительной устойчивостью образующегося  $\sigma$ -комплекса за счет делокализации положительного заряда по ароматическому ядру вследствие эффекта сопряжения:



3) *регенерация ароматической структуры* за счет выброса сольватированного протона (энергетически выгодная за счет выделения энергии стабилизации, быстрая стадия):



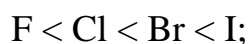
Таким образом, результатом реакции  $S_E$  является замена атома водорода в ароматическом ядре на электрофильную составляющую (E) реагента.

Поскольку самой медленной стадией является образование  $\sigma$ -комплекса, то от его устойчивости зависит скорость реакции в целом. Поэтому заместители в ароматическом ядре, стабилизирующие  $\sigma$ -комплекс (обладающие +I и / или +M эффектами) ускоряют реакцию  $S_E$ . Напротив, заместители дестабилизирующие  $\sigma$ -комплекс (обладающие -I и / или -M эффектами) замедляют реакцию. От устойчивости промежуточного  $\sigma$ -комплекса зависит также *ориентирующее действие заместителей* (т.е. направление электрофила в определенные положения в ароматической структуре). Применительно к замещенному бензолу все заместители по ориентирующему действию делятся на три группы:

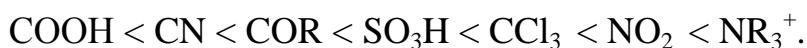
1) активирующие ориентанты первого рода, ускоряющие реакции  $S_E$  и ориентирующие электрофил в *o*- и *n*-положения по отношению к заместителю, которые обладают +I или -I и +M (-I < +M) эффектами. По силе влияния они располагаются в ряд:



2) дезактивирующие ориентанты первого рода, замедляющие реакции  $S_E$  и ориентирующие электрофил в *o*- и *n*-положения по отношению к заместителю, которые обладают -I и +M (-I > +M) эффектами. По силе влияния они располагаются в ряд:



3) дезактивирующие ориентанты второго рода, замедляющие реакции  $S_E$  и ориентирующие электрофил в *m*-положения по отношению к заместителю, которые обладают  $-I$  и / или  $-M$  эффектами. По силе влияния они располагаются в ряд:



Наиболее типичные реакции электрофильного замещения перечислены в таблице 2.1, в которой также приводятся используемые реагенты и названия продуктов превращений. Реакции  $S_E$  используются в качестве методов получения различных производных ароматических углеводородов.

Образующиеся ароматические производные обладают теми же свойствами, что и алифатические соединения с соответствующими функциональными группами. Присутствие ароматического ядра придает ароматическим веществам некоторые специфические свойства, которые широко используются в синтетической практике и качественном функциональном анализе.

Таблица 2.1 - Реакции, протекающие по механизму электрофильного замещения ( $S_E$ )

Название реакции $S_E$	Применяемые реагенты	Название ароматического производного, образующегося по реакции $S_E$
1	2	3
Галогенирование	$Hal_2$ в присутствии кислот Льюиса ( $AlCl_3, AlBr_3, FeCl_3, FeBr_3, SnCl_4, TiCl_4, BF_3$ )	Галогенпроизводные
Нитрование	$HNO_3, H_2SO_4$	Нитросоединения
	$C_2H_5O-NO_2$	
	$CH_3COO-NO_2$	
	$N_2O_5$	
	$N_2O_4$	
	$NO_2Cl$	
Сульфирование	$NO_2BF_4$	Сульфоислоты
	$H_2SO_4$	
	$ClSO_3H$	
	$H_2SO_4 + SO_3$	
	$R-SO_3H$	Сульфоны

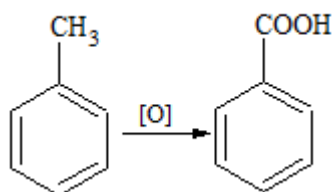
Продолжение таблицы 2.1

Алкилирование	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}, \text{H}^+$	Гомологи ароматических углеводородов
	$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{OH}, \text{H}^+ \\   \end{array}$	
	R-Hal, в присутствии кислот Льюиса (AlCl <sub>3</sub> , AlBr <sub>3</sub> и т.п.) по Фриделю-Крафтсу	
Ацилирование	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{Hal} \end{array}$ в присутствии кислот Льюиса (AlCl <sub>3</sub> , AlBr <sub>3</sub> ) по Фриделю-Крафтсу	Кетоны
	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ // \quad // \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R} \end{array}$ в присутствии кислот Льюиса (AlCl <sub>3</sub> , AlBr <sub>3</sub> ) по Фриделю-Крафтсу	
	CO <sub>2</sub> в присутствии кислот Льюиса (AlCl <sub>3</sub> , AlBr <sub>3</sub> )	Карбоновые кислоты

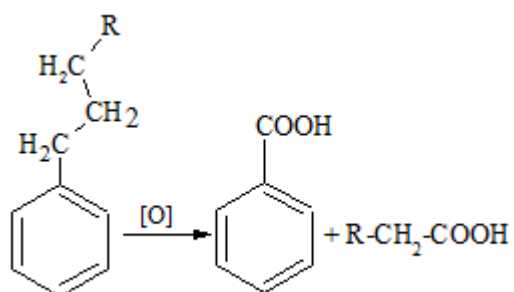
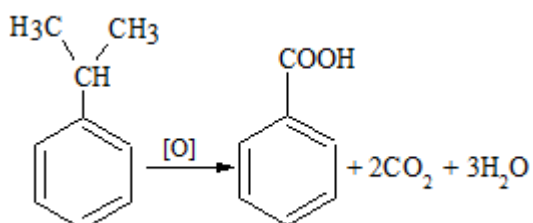
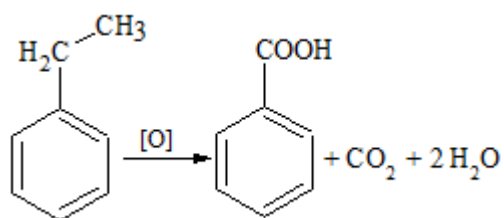
Гомологи бензола несколько отличаются по свойствам и реакционной способности от самого бензола.

Алкилбензолы способны окисляться сильными окислителями с сохранением ароматического ядра и превращением всех алкильных заместителей в карбоксильные группы, связанные с ядром.

В результате такого окисления образуются ароматические карбоновые кислоты:







Гомологи бензола вступают в реакцию с галогенами в отсутствие кислот Льюиса по механизму радикального замещения в боковую цепь. Для зарождения цепи реакции требуется либо облучение УФ-светом, либо нагревание. Легче всего замещаются на галоген атомы водорода в  $\alpha$ -положении по отношению к ароматическому ядру. Это связано с особой устойчивостью соответствующего радикала (тип бензил-радикала), образующегося на промежуточной стадии реакции  $S_R$ , в котором происходит делокализация неспаренного электрона  $\alpha$ -углеродного атома с участием  $\pi$ -системы бензольного ядра.

### *Опыт №1 Растворимость толуола*

*Реактивы и оборудование:* этиловый спирт, дистиллированная вода, толуол, диэтиловый эфир.

### *Ход работы:*

В сухие пробирки наливают: в первую дистиллированную воду, во вторую – этиловый спирт, в третью – диэтиловый эфир. После этого в каждую пробирку добавляют равные количества толуола. Содержимое пробирок несколько раз встряхивают.

### *Вопросы и задания*

Сделать вывод о растворимости толуола и полярности его молекулы, сравнить со справочными данными.

### *Опыт №2 Отношение ароматических углеводородов к окислителям*

*Реактивы и оборудование:* бензол, толуол, 5 %-ный раствор перманганата калия, 10 %-ный раствор серной кислоты; пробирки, обратные холодильники к пробиркам, водяная баня, электроплитка.

### *Ход работы:*

В две пробирки наливают по 1 мл бензола и толуола и добавляют по 1 мл 5 %-ного раствора перманганата калия и 10 %-ного раствора серной кислоты в каждую. Пробирки закрывают пробками с воздушными холодильниками и нагревают на водяной бане. Отмечают изменения в пробирках.

Следует отметить, что бензол может содержать примеси, которые изменяют окраску перманганата калия, поэтому для опыта необходимо брать предварительно очищенный бензол.

### *Вопросы и задания*

1. Как происходит окисление ароматических углеводородов? Что является качественным признаком в реакции окисления аренов перманганатом калия? Напишите уравнения реакций.

2. Почему не окисляется бензол? В чем причина устойчивости ароматических структур?

### *Опыт №3 Нитрование бензола и толуола*

*Реактивы и оборудование:* бензол, толуол, концентрированные азотная и серная кислоты; пробирки, обратные холодильники к пробиркам, водяные бани, стаканы на 50 мл, лед, термометр, электроплитка.

*Ход работы:*

#### ***Опыт выполняется в вытяжном шкафу!***

В две пробирки вносят по 1 мл концентрированной азотной кислоты ( $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ ) и 1,5 мл концентрированной серной кислоты. Нитрующую смесь в каждой пробирке охлаждают ледяной водой, а затем при встряхивании и охлаждении по каплям прибавляют в первую пробирку 1 мл бензола, во вторую - 1 мл толуола. Пробирки закрывают пробками с воздушным холодильником и нагревают на водяной бане (при температуре от  $50^\circ\text{C}$  до  $55^\circ\text{C}$ ) 10 минут, периодически встряхивая. Отмечают скорость изменения окраски в каждой пробирке. После окончания реакции содержимое пробирок осторожно выливают в два стакана с ледяной водой. Отмечают расслоение жидкости в стаканах и запах (нюхать осторожно).

*Вопросы и задания*

1. Рассмотрите механизм реакции нитрования бензола. Какую роль в ней играет серная кислота?
2. Какие другие нитрующие реагенты используются для проведения реакции нитрования в ароматическое ядро? Каким образом генерируется из этих реагентов электрофильная частица в ходе реакции?
3. С каким углеводородом реакция нитрования протекает быстрее? Почему?
4. Что такое ориентирующее влияние заместителя? согласованная ориентация? несогласованная ориентация? К какой группе ориентантов относится нитрогруппа?

#### *Опыт №4 Бромирование бензола и толуола*

*Реактивы и оборудование:* бензол, толуол, раствор брома в тетрахлориде углерода (1:5), железные опилки, синяя лакмусовая бумага; водяные бани, обратные холодильники к пробиркам, пробирки.

*Ход работы:*

##### ***Опыт выполняется в вытяжном шкафу!***

В две пробирки наливают по 1 мл бензола и по 1 мл раствора брома в тетрахлориде углерода. В одну из пробирок добавляют немного железных опилок (на кончике шпателя). Пробирки закрывают пробками с воздушными холодильниками и нагревают на теплой водяной бане до появления изменений в какой-либо пробирке. Смачивают синюю лакмусовую бумажку водой и подносят к свободным концам стеклянных трубок, отмечая окраску индикатора.

Через 10 мин после начала реакции в реакционную смесь опускают полоску фильтровальной бумаги, которую затем подсушивают на воздухе. Отмечают запах от бумажки, сравнивая его с запахом бензола.

Повторяют опыт, но вместо бензола в две пробирки вносят по 1 мл толуола. Пробирку, не содержащую железных опилок, нагревают на кипящей водяной бане. Отмечают изменения в пробирках и сравнивают время появления изменений с предыдущим экспериментом.

*Вопросы и задания*

1. Почему не реагирует бензол с бромом в отсутствие железных опилок? Какова их роль? Напишите уравнение соответствующей реакции.

2. По какому механизму протекает реакция бромирования бензола? Какие качественные признаки этой реакции? Чем они объясняются? Напишите механизм реакции бромирования.

3. Как генерируется электрофильная частица в реакции с бромом в присутствии железных опилок? Какие из изомеров дибромбензола могут получиться при дальнейшем бромировании бромбензола?

4. Как протекает реакция гомологов бензола с бромом в отсутствии кислот Льюиса, но при нагревании? Назовите и напишите механизм этой реакции.

5. К какой группе заместителей по ориентирующему действию относится метил-радикал в толуоле? Объясните ориентирующее влияние алкильных радикалов в реакциях электрофильного замещения с точки зрения устойчивости промежуточной частицы (какой?) в реакции.

## 4 Тестовый самоконтроль

### Техника безопасности при работе в лаборатории органической химии.

#### Химическая посуда и оборудование

- 1 Пользоваться защитными очками необходимо в следующих случаях:
  - а) при перегонке жидкостей при пониженном давлении и работе с вакуум-приборами;
  - б) при работе с едкими веществами (с концентрированными растворами кислот и щелочей, твердыми щелочами);
  - в) при работе со щелочными металлами;
  - г) при определении температуры плавления в приборе с концентрированной серной кислотой;
  - д) при работе с ампулами и изготовлении стеклянных капилляров.
  
- 2 Кусочки натрия можно нейтрализовать следующим способом:
  - а) растворяя в этиловом спирте;
  - б) растворяя в растворе уксусной кислоты;
  - в) растворяя в дистиллированной воде;
  - г) растворяя в водопроводной воде;
  - д) растворяя в содовом растворе.
  
- 3 К легковоспламеняющимся жидкостям (ЛВЖ) относят
  - а) ацетон;
  - б) этиловый спирт;
  - в) бензол;
  - г) диэтиловый эфир;
  - д) гексан.

4 При ожогах щелочами необходимо промыть пораженное место

а) проточной водой, а затем 3 %-ным раствором гидрокарбоната натрия, после чего - снова водой;

б) проточной водой, а затем разбавленным раствором борной или уксусной кислот, после чего - снова водой;

в) проточной водой, а затем 3 %-ным раствором гидроксида натрия, после чего - снова водой;

г) известковой водой;

д) баритовой водой.

5 При ожогах фенолом очаг поражения следует обработать

а) 70 %-ным этиловым спиртом, а затем глицерином до исчезновения белых пятен на коже;

б) 20 %-ным раствором уксусной кислоты, а затем глицерином до исчезновения белых пятен на коже;

в) 10 %-ным раствором гидрокарбоната натрия, а затем глицерином до исчезновения белых пятен на коже;

г) проточной водой, а затем 3 %-ным раствором гидроксида натрия;

д) известковой водой.

6 При ожогах бромом очаг поражения следует обработать

а) 96 %-ным спиртом или разбавленным раствором щелочи, после чего место поражения смазать мазью от ожогов и обратиться к врачу;

б) 20 %-ным раствором уксусной кислоты, а затем глицерином до исчезновения белых пятен на коже;

в) 10 %-ным раствором гидрокарбоната натрия, а затем глицерином до исчезновения белых пятен на коже;

г) проточной водой, а затем 3 %-ным раствором гидроксида натрия;

д) известковой водой.

7 На рисунке 4.1 цифрой 3 обозначен

- а) воздушный холодильник;
- б) прямой холодильник Либиха;
- в) обратный холодильник Либиха;
- г) шариковый холодильник;
- д) дефлегматор.

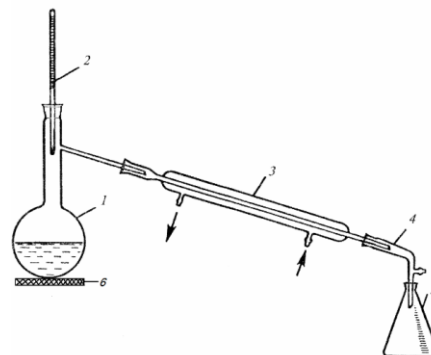


Рисунок 4.1 – Прибор для простой перегонки жидкостей

8 Разновидность холодильника, используемого для синтеза органического соединения (рисунок 4.2)

- а) воздушный холодильник;
- б) прямой холодильник Либиха;
- в) обратный холодильник Либиха;
- г) шариковый холодильник;
- д) холодильник с охлаждающей спиралью.



Рисунок 4.2 – Прибор для синтеза органического соединения

9 Соотнесите изображения оборудования (рисунок 4.3) с названиями

- а) шариковый дефлегматор;
- б) воздушный холодильник;
- в) холодильник Либиха;
- г) шариковый холодильник;
- д) холодильник с охлаждающей спиралью (Димрота).

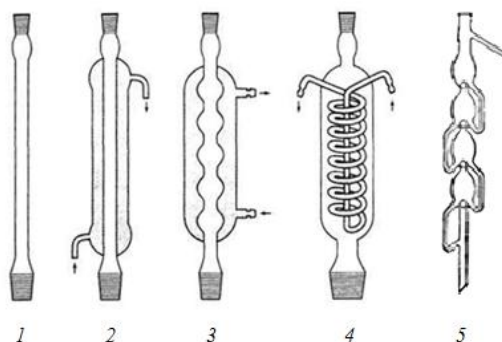


Рисунок 4.3 – Охлаждающее оборудование



10 Соотнесите изображения мерной посуды (рисунок 4.4) с названиями

- а) мензурка;
- б) цилиндр;
- в) бюретка;
- г) пипетка Мора;
- д) пипетка градуированная.

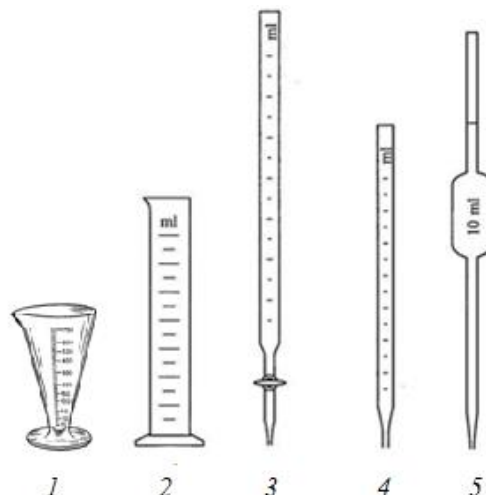


Рисунок 4.4 – Мерная посуда

### Углеводороды

11 Из предложенного перечня выберите вещество, которое является межклассовым изомером пентена-2:

- а) пентен-1;
- б) циклопентан;
- в) пентин-1;
- г) пентадиен-1,3;
- д) пентан.

12 Из предложенного перечня выберите вещество, которое является межклассовым изомером гексина-2:

- а) гексадиен-1,3;
- б) гексин-1;
- в) циклогексан;
- г) гексан;
- д) гексен-2.

13 Из перечня соединений выберите представителя ряда ароматических углеводородов

- а) *o*-ксилол;
- б) циклогексен;
- в) изопрен;
- г) этанол;
- д) дивинил.

14 Реакция взаимодействия 2-метилбутана с бромом на свету приводит к образованию:

- а) 1-бром-2-метилбутана;
- б) 2-бром-2-метилбутана;
- в) 2-бром-3-метилбутана;
- г) 1-бром-3-метилбутана;
- д) 2-бромбутана.

15 Основным продуктом дегидратации 2,3-диметилпентанола-3 является:

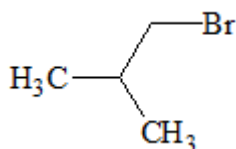
- а) 2,3-диметилпентен-2;
- б) 3,4-диметилпентен-2;
- в) 2-этил-3-метилбутен-1;
- г) 2,3-диметилпентен-1;
- д) 3,4-диметилпентин-1.

16 Свойства СН кислот проявляет:

- а) пентан;
- б) циклопентан;
- в) пентин-1;
- г) 2-метилпентен-2;
- д) метилциклопентан.

17 Сколько изомерных алкенов соответствует формуле  $C_4H_8$ ?

- а) изомеров нет;
- б) два;
- в) три;
- г) четыре;
- д) пять.



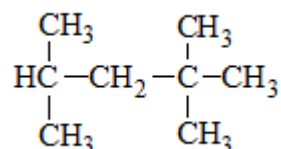
18 По реакции Вюрца из \_\_\_\_\_ можно получить:

- а) 2-метилпропен;
- б) 2,5-диметилгексан;
- в) метилциклопропан;
- г) метилциклобутан;
- д) метилциклопентан.

19 Органическим продуктом реакции взаимодействия ацетилена с  $KMnO_4$ ,  $H_2O$ ,  $t$  является:

- а) щавелевая кислота;
- б) щавелевый альдегид;
- в) муравьиная кислота;
- г) этиленгликоль;
- д) Е) этиловый спирт.

20 Назовите по рациональной номенклатуре вещество



- а) 2,4,4-триметилпентан;
- б) триметилизобутилметан;
- в) диметил-*трет*-бутилэтан;

- г) 2,4,4-триметилгексан;
- д) 2,3,3 – триметилпентан.

21 Согласно правилу Марковникова результатом присоединения HBr к  $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH-CH}_3$  является вещество:

- а)  $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)\text{Br-CH}_2\text{-CH}_3$ ;
- б)  $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CHBr-CH}_3$ ;
- в)  $\text{CH}_2\text{Br-C}(\text{CH}_3)=\text{CH-CH}_3$ ;
- г)  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CHBr-CH}_3$ ;
- д)  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Br}$ .

22 В результате реакции дегидратации согласно правилу Зайцева из бутанола-2 образуется:

- а) бутен-1;
- б) бутен-2;
- в) бутадиен-1,3;
- г) метилциклопропан;
- д) бутадиен -1,2.

23 Вещество  $\text{C}_{19}\text{H}_{40}$  называется:

- а) гептадекан;
- б) октадекан;
- в) нонадекан;
- г) эйкозан;
- д) нонан.

24 Результатом реакции алкилирования толуола метилбромидом по реакции Фриделя-Крафтса является:

- а) *o*-метилбензол и *p*-метилбензол;
- б) *m*-метилбензол;

- в) *o*-этилбензол;
- г) *n*-этилбензол;
- д) *o*-метилбензол и *m*-метилбензол.

25 Окисление *n*-ксилола перманганатом калия в среде серной кислоты приводит к образованию:

- а) *n*-метилбензойной кислоты;
- б) терефталевой кислоты;
- в) *o*-метилбензойной кислоты;
- г) фталевой кислоты;
- д) бензойной кислоты.

26 Окислению хромовой смесью подвергаются следующие вещества: А – этилен, В – гептан, С – бензол, D – стирол

- а) А, D;
- б) В, С;
- в) А, С;
- г) С, D;
- д) А, В.

27 Устойчивость к реакциям присоединения и окисления проявляет следующий класс углеводородов:

- а) алкены;
- б) алкадиены;
- в) алкины;
- г) арены;
- д) нафтены.

28 Геометрическими изомерами для пентена-2 являются:

- а) *цис*-метилэтилэтилен и *транс*-метилэтилэтилен;
- б) *цис*-метилпропилэтилен и *транс*-метилпропилэтилен;
- в) *цис*-метилбутилэтилен и *транс*-метилбутилэтилен;
- г) *цис*-диметилэтилен и *транс*-диметилэтилен;
- д) *цис*-диэтилэтилен и *транс*-диэтилэтилен.

29 Межклассовыми изомерами являются:

- а) пентадиен-1,3 и пентин-2;
- б) пентен-2 и пентен-1;
- в) пентин-1 и пентин-2;
- г) циклогексан и бензол;
- д) пентин-1 и циклопентан.

30 Геометрическая изомерия характерна для:

- а) алкенов, алкинов, аренов;
- б) алкенов, алкадиенов, нафтендов;
- в) алкенов, алкинов, нафтендов;
- г) алканов, алкенов, алкадиенов;
- д) нафтендов, алкенов, аренов.

31 Реакции присоединения наиболее характерны для всех углеводородов группы:

- а) алканы, алкены, алкины;
- б) алкены, алкины, арены;
- в) алкены, алкадиены, алкины;
- г) циклоалканы, алкены, арены;
- д) циклоалканы, алканы, арены.

32 Число первичных атомов углерода в молекуле 2,3-диметилбутана равно

- а) 2;
- б) 3;
- в) 4;
- г) 5;
- д) 6.

33 Взаимодействие с бромной водой является качественной реакцией для:

- а) алканов и алкенов;
- б) алкенов и алкинов;
- в) алканов и аренов;
- г) алкенов и аренов;
- д) алканов и нафтенев.

34 Реакция бромирования алканов при нагревании или на свету протекает по механизму

- а)  $S_R$ ;
- б)  $S_N$ ;
- в)  $S_E$ ;
- г)  $Ad_E$ ;
- д)  $Ad_R$ .

35 Реакция сульфохлорирования алканов протекает по механизму

- а)  $S_R$ ;
- б)  $S_N$ ;
- в)  $S_E$ ;
- г)  $Ad_E$ ;
- д)  $Ad_R$ .

36 Реакция гидробромирования алкенов в отсутствие перекиси протекает по механизму

- а)  $S_R$ ;
- б)  $S_N$ ;
- в)  $S_E$ ;
- г)  $Ad_E$ ;
- д)  $Ad_R$ .

37 Реакция гидробромирования алкенов в присутствии перекиси протекает по механизму

- а)  $S_R$ ;
- б)  $S_N$ ;
- в)  $S_E$ ;
- г)  $Ad_E$ ;
- д)  $Ad_R$ .

38 Реакция нитрования бензола протекает по механизму

- а)  $S_R$ ;
- б)  $S_N$ ;
- в)  $S_E$ ;
- г)  $Ad_E$ ;
- д)  $Ad_R$ .

39 Реакция бромирования толуола при нагревании в отсутствие  $FeBr_3$  протекает по механизму

- а)  $S_R$ ;
- б)  $S_N$ ;
- в)  $S_E$ ;
- г)  $Ad_E$ ;
- д)  $Ad_R$ .



40 Окислению перманганатом калия в кислой среде не подвергается

- а) толуол;
- б) *мета*-ксилол;
- в) *орто*-ксилол;
- г) *пара*-ксилол;
- д) кумол.

## 5 Задания и упражнения для самостоятельной работы

### Алканы

1. Напишите структурные формулы алканов и назовите их по рациональной номенклатуре:

- а) 4-метилгептан;
- б) 2,2,3-триметилбутан;
- в) 2,2,4-триметил-3-этилпентан;
- г) 3-метил-4-изопропилгептан.

2. Приведите структурные формулы изомерных алканов состава  $C_7H_{16}$  и назовите их по систематической и рациональной номенклатуре. Укажите число первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода в каждом изомере.

3. Изобразите с помощью проекционных формул Ньюмена конформации *n*-пентана. Какие изомеры более устойчивы, почему?

4. Напишите структурные формулы всех возможных изомерных радикалов:  $C_3H_7$ -,  $C_4H_9$ -,  $C_5H_{11}$ -. Назовите их.

5. Предложите способы получения предельных углеводородов, при которых число атомов углерода:

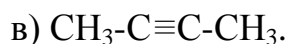
- а) остается тем же;
- б) уменьшается на единицу;
- в) увеличивается вдвое.

6. Какие предельные углеводороды образуются при нагревании с гидроксидом натрия веществ, формулы которых приведены ниже:

- а)  $CH_3COONa$ ;
- б)  $CH_3CH(CH_3)CH_2COONa$ ;
- в)  $CH_3C(CH_3)_2COONa$ .

7. Какие углеводороды образуются при полном и частичном гидрировании соединений, формулы которых приведены:

- а)  $(CH_3)_2C=CH_2$ ;



8. Расположите предельные углеводороды: *n*-пентан, 2-метилбутан и 2,2-диметилпропан – в порядке возрастания температур кипения. Ответ поясните.

9. Приведите уравнения реакций хлорирования, нитрования, сульфохлорирования, сульфоокисления и каталитического окисления 2-метилбутана. Обозначьте механизм приведенных реакций.

10. Установите строение углеводорода  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ , если известно, что он образуется при электролизе натриевой соли соответствующей карбоновой кислоты, которая при сплавлении с металлическим натрием образует 2,2-диметилпропан.

### Непредельные углеводороды

11. Рассортируйте углеводороды на предельные и непредельные:  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_7\text{H}_{14}$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ ,  $\text{C}_{22}\text{H}_{44}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{14}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ .

12. Приведите структурные формулы следующих соединений:

а) *симм*-метилизопропилэтилен;

б) 3-этилпентен-1;

в) 2,2,5-триметилгексен-3;

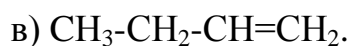
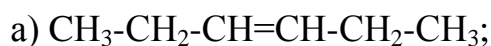
г) *несимм*-вторбутилэтилэтилен;

д) этилизопропилацетилен;

е) 3-метилбутин-1.

13. Какие виды изомерии характерны для непредельных углеводородов? Приведите структурные изомеры общего состава: а)  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ; б)  $\text{C}_8\text{H}_{14}$ . Назовите их по систематической и, если возможно, по рациональной номенклатуре.

14. Укажите, какие из соединений, формулы которых приведены, могут существовать в виде геометрических изомеров:



15. Получите всеми возможными способами следующие непредельные углеводороды:

- а) пентен-1;
- б) 2,4-диметилпентен-2;
- в) бутин-1;
- г) 4-метилпентин-1.

16. Сравните взаимодействие бутена-1 и бутина-1 с бромом. Укажите условия реакций. Приведите механизм.

17. Приведите реакции гидробромирования 2-метилпентена-1 при обычных условиях и в присутствии гидроперекиси. Поясните перекисный эффект Хараша.

18. Приведите уравнения гидратации 2-метилпентена-1 и пентина-2. Распишите механизм.

19. Приведите уравнения окисления 2-метилпентена-2 следующими окислителями:

- а) перманганатом калия в присутствии серной кислоты;
- б) водным раствором перманганата калия (гидроксилирование, реакция Вагнера);
- в) пероксибензойной кислотой (эпоксилирование);
- г) кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора;
- д) озоном (реакция озонирования).

20. Напишите уравнения реакций, характеризующие кислотные свойства бутина-1.

### **Ароматические углеводороды**

21. Напишите структурные формулы следующих ароматических соединений:

- а) этилфенилацетилен;
- б) 2-фенилбутен-2;
- в) *симм*-дифенилэтилен;
- г) *пара*-метилстирол;
- д) 3-метил-5-пропилтолуол;
- е) *несимм*-этилфенилэтилен;
- ж) 1,3-дифенилбутен-1;
- з) 1,2-диметил-4-изопропилбензол;
- и) *мета*-диэтилбензол.

22. Приведите структурные формулы изомерных алкилбензолов состава  $C_9H_{12}$  и назовите их согласно систематической номенклатуре.

23. Приведите основные способы получения бензола и его гомологов.

24. Приведите схему распределения электронной плотности в молекулах следующих ароматических соединений: толуол, нитробензол, анилин, бензойная кислота.

25. Перечислите реакции с участием ароматических углеводородов, протекающие по механизму  $S_E$ . Распишите механизм.

26. Получите из бензола *орто*-нитротолуол. Приведите схемы реакций. Укажите побочные продукты и условия протекающих реакций.

27. Получите из бензола *мета*-нитротолуол. Приведите схемы реакций. Укажите побочные продукты и условия протекающих реакций.

28. Приведите реакции, позволяющие отличить следующие вещества: бензол, гексан, гексен-1 и циклогексан.

29. Сформулируйте общую закономерность реакций окисления алкилариллов с участием перманганата калия при нагревании. Напишите уравнения окисления хромовой смесью следующих ароматических углеводородов:

а) пропилбензол;

б) *втор*-бутилбензол;

в) изобутилбензол;

г) 1,4-диэтилбензол.

30. Какие ароматические углеводороды образуются при взаимодействии по методу Фриделя-Кравтса-Густавсона:

а) бензола с бромэтаном;

б) толуола с изопропилхлоридом;

в) бензола с бутеном-1;

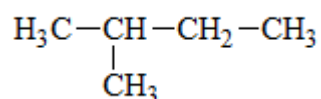
г) толуола с этанолом?

## 6 Задания для подготовки к контрольной работе по теме «Углеводороды»

### ВАРИАНТ №1

#### Задание I Алканы

1. Приведите название по систематической и рациональной номенклатуре для соединения:



2. Получите данный алкан щелочным плавлением натриевой соли соответствующей карбоновой кислоты.

3. Приведите уравнения реакций:

а) бромирования (механизм), сравните устойчивость промежуточных радикалов;

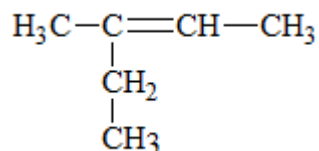
б) жидкофазного и парофазного нитрования;

в) сульфохлорирования;

г) дегидрирования.

#### Задание II Алкены

1. Приведите название по систематической и рациональной номенклатуре для соединения:



2. Приведите *цис*- и *транс*- изомеры для данного соединения.

3. Получите данный алкен дегидрогалогенированием соответствующего галогеналкана.

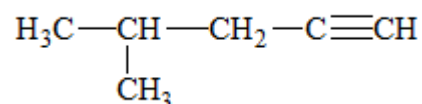
4. Приведите уравнения реакций:

а) бромирования;

- б) гидробромирования (механизм);
- в) гидрирования;
- г) окисления перманганатом калия в присутствии серной кислоты.

### Задание III Алкины

1. Приведите название по систематической и рациональной номенклатуре для соединения:



- 2. Получите данный алкин, взяв в качестве исходного соединения ацетилен.
- 3. Приведите уравнения реакций:
  - а) бромирования;
  - б) гидратации;
  - в) с аммиачным раствором гидроксида серебра  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ .

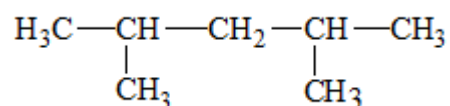
### Задание IV Арены

- 1. Приведите не менее трех способов получения этилбензола.
- 2. Приведите механизм бромирования кумола.
- 3. Исходя из бензола, получите *пара*-нитробензойную кислоту.

## ВАРИАНТ № 2

### Задание I Алканы

1. Приведите название по систематической и рациональной номенклатуре для соединения:

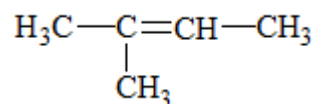


- 2. Получите данный алкан по реакции Вюрца.
- 3. Приведите уравнения реакций:
  - а) бромирования (механизм), сравните устойчивость промежуточных радикалов;
  - б) жидкофазного и парофазного нитрования;

- в) сульфохлорирования;
- г) дегидрирования.

### Задание II Алкены

1. Приведите название по систематической и рациональной номенклатуре для соединения:



2. Приведите структурные изомеры для данного соединения. Может ли данный алкен существовать в виде *цис*- и *транс*-изомеров. Ответ поясните.

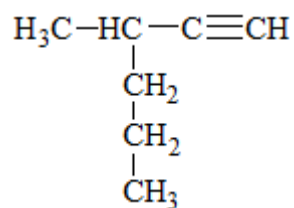
3. Получите данный алкен дегидратацией соответствующего спирта.

4. Приведите уравнения реакций:

- а) бромирования;
- б) гидробромирования (механизм);
- в) гидратации;
- г) окисления водным раствором перманганата калия.

### Задание III Алкины

1. Приведите название по систематической и рациональной номенклатуре для соединения:



2. Получите данный алкин из тетрагалогеналкана действием цинковой пыли.

3. Приведите уравнения реакций:

- а) гидробромирования;
- б) гидратации;
- е) с аммиачным раствором хлорида меди  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ .

### Задание IV Арены

1. Приведите не менее трех способов получения кумола.

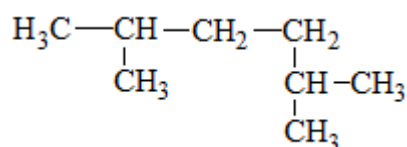


2. Приведите механизм хлорирования *трет*-бутилбензола.
3. Исходя из бензола, получите *мета*-нитробензойную кислоту.

### ВАРИАНТ № 3 Алканы

#### Задание I

1. Приведите название по систематической и рациональной номенклатуре для соединения:



2. Получите данный алкан по методу Кольбе (электролизом водного раствора калиевой соли соответствующей карбоновой кислоты).

3. Приведите уравнения реакций:

а) бромирования (механизм), сравните устойчивость промежуточных радикалов;

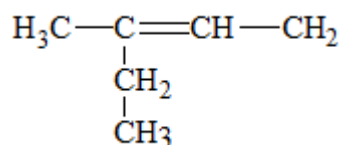
б) жидкофазного и парофазного нитрования;

в) сульфохлорирования;

г) дегидрирования.

#### Задание II Алкены

1. Приведите название по систематической и рациональной номенклатуре для соединения:



2. Приведите *цис*- и *транс*-изомеры для данного соединения.

3. Получите данный алкен каталитическим дегидрированием алкана.

4. Приведите уравнения реакций:

а) хлорирования;

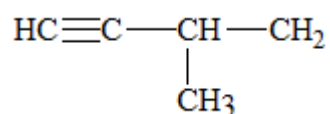
б) гидробромирования (механизм);

в) гидратации;

г) озонлиза;

### Задание III Алкины

1. Приведите название по систематической и рациональной номенклатуре для соединения:



2. Получите данный алкин действием спиртового раствора гидроксида калия на соответствующий дигалогеналкан.

3. Приведите уравнения реакций:

а) гидрохлорирования;

б) гидратации;

в) с амидом натрия.

### Задание IV Арены

1. Приведите не менее трех способов получения толуола.

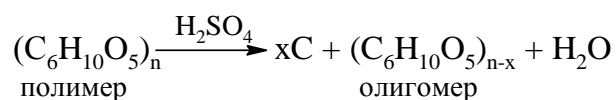
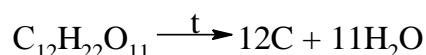
2. Приведите механизм нитрования изобутилбензола.

3. Исходя из бензола, получите *орто*-нитробензойную кислоту.

## 7 Реакции к лабораторным работам

### *Лабораторная работа №1 Качественный элементный анализ органических соединений*

*Опыт №1 Обнаружение углерода пробой на обугливание*



*Опыт №2 Обнаружение углерода и водорода окислением вещества оксидом меди(II)*

См. по тексту (раздел 2.1, с. 38)

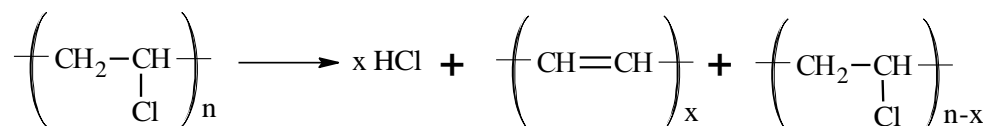
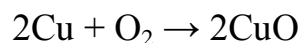
*Опыт №3 Обнаружение азота сплавлением вещества с металлическим натрием.*

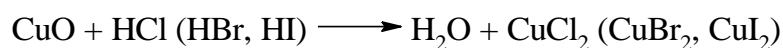
См. по тексту (раздел 2.1, с. 38 – 39)

*Опыт №4 Определение серы сплавлением органического вещества с металлическим натрием*

См. по тексту (раздел 2.1, с. 40)

*Опыт №5. Определение галогенов в органических веществах*

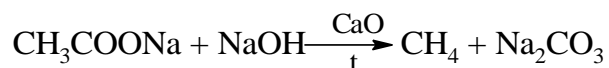




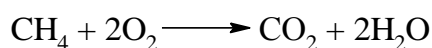
## *Лабораторная работа № 2. Предельные и непредельные углеводороды*

### *Алканы*

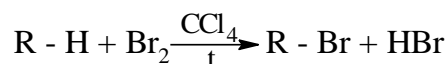
#### *Опыт №1 Получение метана и его химические свойства*



#### *Опыт №2 Горение алканов*

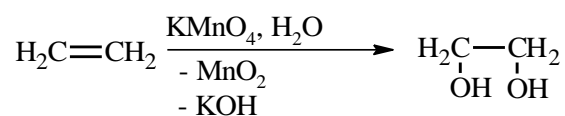
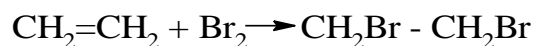
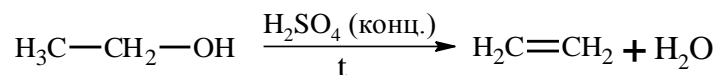


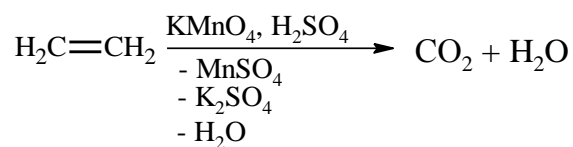
#### *Опыт №3 Бромирование алканов при нагревании*



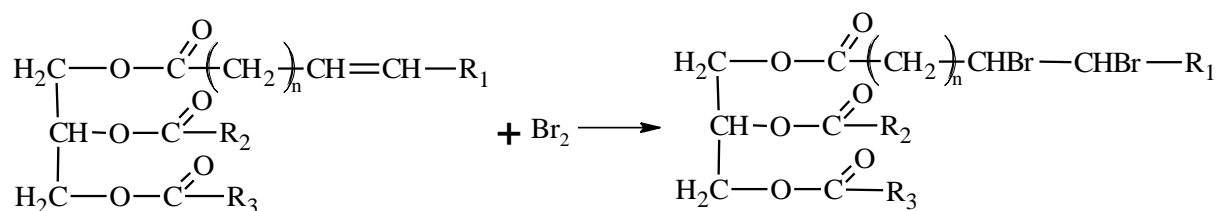
### *Алкены*

#### *Опыт № 1 Получение и свойства этилена*



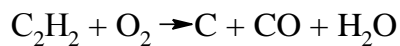


*Опыт № 2 Обнаружение непредельных фрагментов в растительном масле*

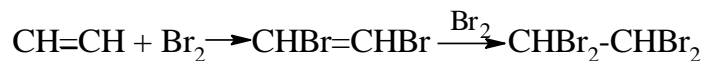


### **Алкины**

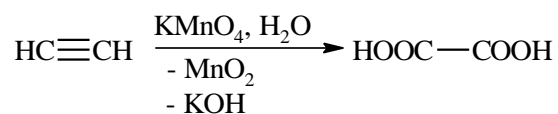
*Опыт №1 Получение и горение ацетилена*

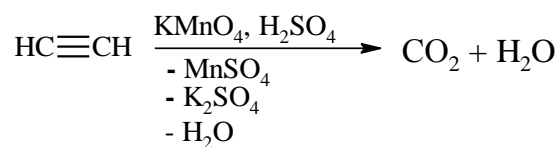


*Опыт №2 Взаимодействие ацетилена с бромной водой*



*Опыт №3 Окисление ацетилена перманганатом калия*





*Опыт №5 Получение ацетиленида серебра*

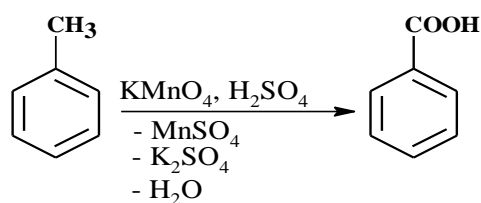
См. по тексту (раздел 2.2.3, с. 62)

*Опыт №4 Получение ацетиленида меди*

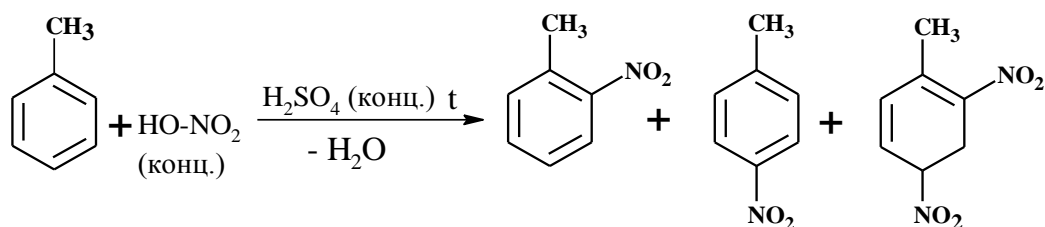
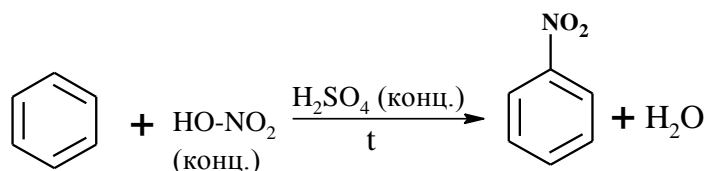
См. по тексту (раздел 2.2.3, с. 62)

**Ароматические углеводороды**

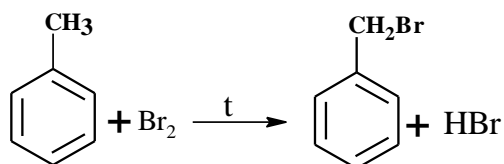
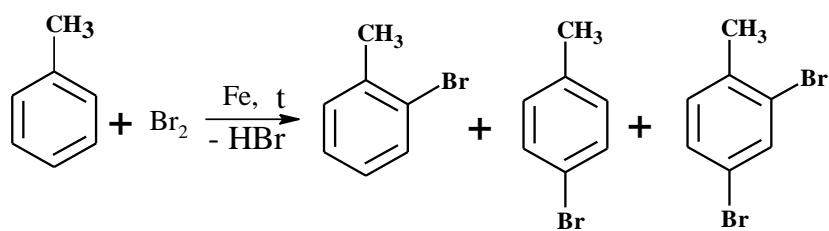
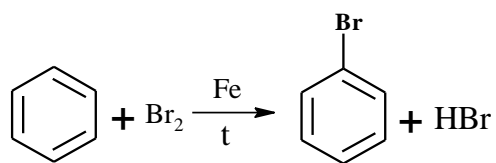
*Опыт №2 Отношение ароматических углеводородов к окислителям*



*Опыт №3 Нитрование бензола и толуола*



Опыт №4 Бромирование бензола и толуола



## Приложение А

(рекомендуемое)

### Методики приготовления некоторых реактивов для проведения лабораторных работ по органической химии

**Аммиачный раствор хлорида меди(I).** 25 г кристаллического сульфата меди(II) растворяют при нагревании в 80 мл воды. К раствору прибавляют 14 г хлорида натрия. К смеси медленно при перемешивании доливают раствор 12,6 г кристаллического сульфита натрия в 20 мл воды. Смеси дают охладиться, затем промывают белый осадок хлорида меди(I) водой (декантацией), растворяют его в 40 мл концентрированного раствора аммиака и добавляют 200 мл воды. Бесцветный раствор хранят в плотно закрывающейся склянке над очищенной медной проволокой.

**Баритовая вода, насыщенный раствор.** 70 г кристаллического гидроксида бария  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  растворяют при кипячении в 200 мл воды. Затем разбавляют водой до 1 л и дают отстояться. Через несколько часов прозрачный раствор осторожно сливают.

**Бром, 3 %-ный раствор в тетрахлориде углерода.** В колбу наливают 3 мл брома (*осторожно, тяга*) и очень осторожно приливают при перемешивании 97 мл тетрахлорида углерода.

**Бромная вода, насыщенный раствор.** Бромную воду готовят так, чтобы на дне склянки оставалось немного жидкого брома. В колбу емкостью 1 л наливают 6 мл брома (*осторожно, тяга*) и при энергичном перемешивании добавляют воду до 500 мл. (В 1 л насыщенного водного раствора брома содержится от 28 г до 30 г брома – около 10 мл). Полученную бромную воду осторожно переливают в склянку с притертой пробкой. Хранят в вытяжном шкафу.

**Диэтиловый эфир (абсолютный).** В большой делительной воронке встряхивают диэтиловый эфир с водным раствором сульфата железа(II) (для удаления пероксидов), промывают водой, высушивают гранулированным



хлоридом кальция, перегоняют над натрием. Хранят в склянке из темного стекла над металлическим натрием.

**Диэтиловый эфир, содержащий пероксиды.** В склянку из белого стекла вместимостью 0,5 л помещают 100 мл диэтилового эфира. Добавляют примерно 10 мл концентрированной серной кислоты, взбалтывают смесь и ставят в светлое место (на окно). Ежедневно встряхивают склянку и открывают пробку для доступа воздуха. Через 8-10 дней в эфире можно обнаружить гидропероксид и уксусный альдегид. На склянке делают надпись «Диэтиловый эфир, загрязненный пероксидом».

**Железа(III) хлорид, 3 %-ный раствор.** 3 г хлорида железа(III) растворяют в 97 мл воды. Если раствор непрозрачный, к нему добавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты.

**Известь натронная.** Негашеную известь (оксид кальция) в виде порошка смешивают с насыщенным раствором гидроксида натрия (в соотношении 2 : 1), выпаривают и прокаливают.

**Меди сульфат (безводный).** Кристаллический сульфат меди нагревают в фарфоровой чашке на песчаной бане при непрерывном перемешивании. Температура бани не должна превышать 220 °С. Полученный белый порошок растирают в ступке и хранят в плотно закрытой банке.

**Натрия ацетат (безводный).** Кристаллическую соль  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  осторожно (во избежание обугливания) нагревают в фарфоровой чашке на асбестовой сетке. Сначала соль легко плавится, затем по мере удаления кристаллизационной воды затвердевает, вспучиваясь. Горячую соль переносят в фарфоровую ступку и растирают в порошок, снова нагревают до начинающегося плавления уже безводной соли. В этот момент нагревание прекращают, соль охлаждают при помешивании палочкой и помещают в банку с притертой пробкой.

**Прокаленный оксид кальция.** Товарную окись кальция в виде кусков размером с лесной орех прокаливают в электрической печи от 1 ч до 2 ч. По охлаждении переносят оксид кальция в хорошо закрывающуюся банку.

**Реактив Толленса.** К 20 мл 5 %-ного раствора нитрата серебра прибавляют 10 мл 10 %-ного раствора гидроксида натрия. К выпавшему осадку оксида серебра добавляют 5 мл разбавленного раствора аммиака (10 мл концентрированного раствора аммиака разбавляют 100 мл дистиллированной воды). Колбу закрывают пробкой и встряхивают. Повторяют операцию до полного растворения осадка, избегая избытка аммиака. Затем добавляют воду до объема 100 мл.

**Углеводороды насыщенные жидкие.** Образцом смеси жидких предельных углеводородов может служить петролейный эфир ( $T_{\text{кип}} = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), который представляет собой смесь углеводородов, главным образом смесь пентана и гексана. Перед работой проверяют петролейный эфир на отсутствие непредельных углеводородов реакциями с бромной водой и с раствором перманганата калия. Насыщенные жидкие углеводороды можно выделить из бензина или керосина. Для отделения насыщенных углеводородов от ненасыщенных (и от других примесей) бензин (или керосин) обрабатывают 4 раза концентрированной серной кислотой в делительной воронке (на 100 мл бензина или керосина берут 10 мл серной кислоты). Вначале углеводороды с серной кислотой встряхивают осторожно, затем, когда смесь перестанет разогреваться, сильно. Пары и газы выпускают, как обычно, приоткрывая кран (воронка в этот момент должна быть перевернута краном вверх). Обработку углеводородов каждой порцией серной кислоты ведут от 5 до 10 мин. После серной кислоты углеводороды обрабатывают в той же делительной воронке 1 %-ным раствором перманганата калия, к которому добавлен 5 %-ный раствор карбоната натрия. В заключение их промывают водой. После отделения воды (нижнего слоя) углеводороды сливают в колбу и сушат гранулированным хлоридом кальция. Приготовленная таким способом смесь углеводородов состоит из алканов и циклопарафинов (нафтенов), которые по многим свойствам похожи на алканы; в приведенных в практикуме опытах присутствие циклопарафинов не обнаруживается.

**Углеводороды ненасыщенные жидкие.** Для опытов с жидкими ненасыщенными углеводородами можно использовать бензин или керосин: в них содержится некоторое количество смеси алкенов. Больше всего алкенов в крекинг-

бензине. Если бензин (керосин) не бесцветен, его перегоняют, собирая бесцветный дистиллят в широких температурных пределах.

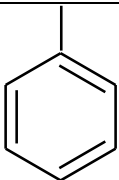
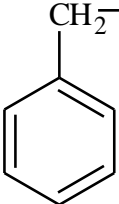
**Хромовая смесь.** 100 мл концентрированной серной кислоты смешивают с 400 мл воды и в полученной разбавленной серной кислоте растворяют растертый в порошок дихромат калия до насыщения.

## Приложение Б

(рекомендуемое)

### Названия некоторых углеводородных радикалов

$\text{CH}_3-$	Метил
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-$	Этил
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Пропил
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изопропил ( <i>втор</i> -Пропил)
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Бутил
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изобутил
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>втор</i> -Бутил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>трет</i> -Бутил
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Пентил
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изопентил
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>втор</i> -Пентил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>трет</i> -Пентил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Неопентил

$\text{CH}_2=\text{CH}-$	Винил
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Аллил
 $, \text{C}_6\text{H}_5-$	Фенил
 $, \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$	Бензил

## Список использованных источников

1 Травень, В.Ф. Практикум по органической химии: учебное пособие / В.Ф. Травень, А.Е. Щекотинин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 592 с. – ISBN 978-5-9963-0359-5.

2 Травень, В.Ф. Органическая химия: учебное пособие в 3 т. Т. I / В.Ф. Травень. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 368 с. – ISBN 978-5-9963-0406-6.

3 Травень, В.Ф. Органическая химия: учебное пособие в 3 т. Т. II / В.Ф. Травень. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 517 с. – ISBN 978-5-9963-0407-3.

4 Иванов, В. Г. Органическая химия : учебное пособие для вузов / В.Г. Иванов, В.А. Горденко, О.Н. Гева.- 5-е изд., стер. - М. : Академия, 2009. - 624 с. - ISBN 978-5-7695-5834-4.

5 Иванов, В.Г. Практикум по органической химии : учебное пособие для вузов / В.Г. Иванов, О.Н. Гева, Ю.Г. Гаверова. - М. : Академия, 2002. – 288 с. – ISBN 5-7695-0586-9.

6 Иванов, В.Г. Сборник задач и упражнений по органической химии: учебное пособие / В.Г. Иванов, О.Н. Гева, Ю.Г. Гаверова. М.: - Издательский центр «Академия», 2007. – 320 с. – ISBN 978-5-7695-3481-2.

7 Ким, А.М. Органическая химия : учебное пособие для вузов / А.М. Ким. - М-во образования Рос. Федерации, Новосиб. гос. пед. ун-т.- 4-е изд, испр. и доп. - Новосибирск : Сиб. унив. изд-во, 2004. - 844 с. - ISBN 5-94087-156-9.

8 Грандберг, И.И. Органическая химия : учебник для бакалавров / И.И. Грандберг, Н.Л. Нам.- 8-е изд. - М. : Юрайт, 2013. - 608 с. - ISBN 978-5-9916-1989-9.3.

9 Шабаров, Ю.С. Органическая химия : учебник для вузов / Ю.С. Шабаров.- 4-е изд., стер. - М. : Химия, 2002. - 848 с. - ISBN 5-7245-1218-1.

10 Артеменко, А.И. Органическая химия : теоретические основы: углубленный курс: учебник / А.И. Артеменко.- 2-е изд. - М. : Просвещение, 2001. - 384 с. - ISBN 5-09-010281-3.

11 Березин, Б.Д. Курс современной органической химии : учебное пособие для вузов / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин. - М. : Высш. шк., 2003. - 768 с. - ISBN 5-06-003630-8.1.

12 Теренин, В.И. Практикум по органической химии / В.И. Теренин и др; под ред. Н.С. Зефирова. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 571 с. - ISBN 978-5-9963-2165-0.

13 Паршина, И.Н. Органическая химия: практикум. Ч. 1 : Получение, свойства и качественный анализ органических соединений / И.Н. Паршина, Е.А. Строганова, Э.В. Строева. - Оренбург : ГОУ ОГУ, 2006. - 198 с.

14 Строева, Э.В. Органическая химия: учебное пособие / Э.В. Строева, И.Н. Паршина, Г.А. Пономарева. – Оренбург: ИПК ГОУ ОГУ, 2006. – 135 с. - ISBN 5-7410-5831-5.