

УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



Лаборатория
ЗНАНИЙ

УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Под редакцией
академика РАН Н. С. Зефирова

Допущено
Учебно-методическим объединением
по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности
ВПО 020101.65 «Химия»

5-е издание



Москва
Лаборатория знаний

УДК 547(076)
ББК 24.2я73
П69

Серия основана в 2009 г.

А в т о р ы:

доктор хим. наук, профессор В. И. Теренин,
канд. хим. наук М. В. Ливанцов, канд. хим. наук Л. И. Ливанцова,
канд. хим. наук Е. Д. Матвеева, канд. хим. наук П. В. Ивченко,
доктор хим. наук, профессор И. Э. Нифантьев

Практикум по органической химии / В. И. Теренин,
П69 М. В. Ливанцов, Л. И. Ливанцова [и др.] ; под ред. академика РАН
Н. С. Зефирова. — 5-е изд. — М. : Лаборатория знаний, 2021. —
568 с. : ил. — (Учебник для высшей школы).

ISBN 978-5-00101-396-9

Учебное пособие по общему курсу органической химии составлено на основе многолетнего опыта работы студенческого практикума по органической химии химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Содержит методики синтеза органических соединений различных классов. Изложены общие правила и методы работы в органическом практикуме, даны общие указания по интерпретации спектров ЯМР ^1H и ^{13}C синтезируемых соединений.

Для студентов, аспирантов и преподавателей химических вузов, а также научных работников.

УДК 547(076)
ББК 24.2я73

Учебное издание

Серия: «Учебник для высшей школы»

Теренин Владимир Ильич
Ливанцов Михаил Васильевич
Ливанцова Людмила Ивановна и др.

ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Ведущий редактор канд. хим. наук *Т. И. Почкаева*

Редактор канд. хим. наук *Е. Э. Григорьева*

Художники *С. Инфантэ, Н. А. Новак*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Компьютерная верстка: *К. А. Мордвицев*

Подписано в печать 15.04.21. Формат 70×100/16.

Усл. печ. л. 46,15. Заказ

Издательство «Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272

e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
-----------------------	---

А. ВВОДНАЯ ЧАСТЬ

A1. ОБЩИЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА	5
A1.1. Общие правила	5
A1.2. Меры предосторожности при работе в лаборатории	7
Работа с ядовитыми и едкими веществами	7
Работа с легковоспламеняющимися и взрывоопасными веществами	9
Правила обращения со стеклом	11
A1.3. Первая помощь при ожогах, отравлениях и других несчастных случаях	11
A1.4. Тушение местных возгораний и горящей одежды	12
A2. ЛАБОРАТОРНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА И ПРИБОРЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ СИНТЕЗА И ВЫДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ.	13
A2.1. Основные виды лабораторной посуды	13
A2.2. Другое лабораторное оборудование	21
A2.3. Сборка приборов для проведения синтеза	22
A2.4. Мытье и сушка лабораторной посуды	24
A3. ОСНОВНЫЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЕРАЦИИ	26
A3.1. Проведение синтеза и первичная обработка реакционных смесей	26
A3.2. Экстракция. Работа с растворами веществ. Осушители. Удаление растворителей	28
Разделение и экстракция жидкостей	28
Экстракция твердых веществ	32
A3.3. Кристаллизация и фильтрование	33
Выбор растворителя	33
Проведение перекристаллизации	34
Фильтрование	35
Сушка твердых продуктов синтеза	36
A3.4. Перегонка и ректификация. Вакуумная перегонка. Возгонка	37
Зависимость температуры кипения вещества от давления	38
Равновесие жидкость – газ для смеси соединений	40
Возгонка	44
A3.5. Перегонка с водяным паром	45
A3.6. Хроматография	48
Основные принципы и классификация хроматографических методов	48
A4. КОНТРОЛЬ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ И ПОДТВЕРЖДЕНИЕ АУТЕНТИЧНОСТИ ПРОДУКТОВ	50
A4.1. Хроматографические методы контроля протекания реакции и чистоты продуктов	50
Газо-жидкостная хроматография	50
Тонкослойная хроматография	51
A4.2. Аутентичность полученных соединений и простейшие методы ее доказательства	53
Определение температуры плавления	53
Определение показателя преломления	53
Поляриметрия	54

A5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	55
A5.1. Основные принципы, задачи и методы	55
A5.2. Масс-спектрометрия	56
A5.2.1. Основы метода	56
A5.2.2. Методы ионизации	58
A5.2.3. Молекулярный ион. Общие закономерности	60
A5.2.4. Молекулярный кластер. Изотопные пики и определение элементного состава ионов	61
A5.3. Основные понятия и термины спектроскопии	65
A5.4. ИК-Спектроскопия	66
A5.5. Спектроскопия в УФ и видимой областях	68
A5.5.1. Основные понятия	68
A5.5.2. Закон поглощения	70
A5.5.3. Общий вид спектров и их информативность	71
A5.5.4. Основные термины электронной спектроскопии	72
A5.5.5. Окрашенные соединения. Красители	73
A5.5.6. Применение электронной спектроскопии	73
A5.6. Основы спектроскопии ЯМР	75
A5.6.1. Магнитные свойства ядер. Эффект Зеемана. Основы спектроскопии ЯМР	75
A5.6.2. Заселенность энергетических уровней. Чувствительность различных ядер	77
A5.6.3. Релаксационные процессы и ширина линий в спектрах ЯМР	78
A5.6.4. Конструкция спектрометра ЯМР	80
A5.7. Спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H	84
A5.7.1. Химический сдвиг	84
A5.7.2. Спин-спиновое взаимодействие. Мультиплетность сигналов. Классификация спиновых систем	93
A5.7.3. Константы спин-спинового взаимодействия	97
A5.7.4. Некоторые вопросы классификации двухкомпонентных спиновых систем. Определение КССВ и химических сдвигов мультиплетов для спектров первого порядка	102
A5.7.5. Геминальная спиновая система рядом с асимметрическим центром. Диастереотопия	104
A5.7.6. Трех- и многокомпонентные системы	106
A5.8. Спектроскопия ЯМР на ядрах ^{13}C	112
A5.8.1. Некоторые основные положения	112
A5.8.2. Спин-спиновые взаимодействия в спектроскопии ЯМР ^{13}C	113
A5.9. Спектроскопия ЯМР на ядрах других элементов. Спин-спиновое взаимодействие ядер ^1H и ^{13}C с этими ядрами	117
A5.10. Динамические эффекты в спектрах ЯМР	123
A5.10.1. Обмен протонов между положениями с различными резонансными частотами	124
A5.10.2. Межмолекулярный обмен	128
A5.11. Экспериментальные аспекты спектроскопии ЯМР	129
A5.12. Примеры использования спектроскопии ЯМР в синтезе	131
A6. СОСТАВЛЕНИЕ ОТЧЕТА О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ	135

Б. ПРЕПАРАТИВНАЯ ЧАСТЬ

Б1. ВВОДНЫЙ КОНЦЕНТР	137
Б1.1. Синтез сложных эфиров	137
Б1.1.1. Этилхлорацетат	137
Б1.1.2. Этилацетат	138

Б1.1.3.	Бутилацетат	139
Б1.1.4.	Синтез высших алкилацетатов (общая методика)	140
Б1.1.5.	Этилформиат	141
Б1.1.6.	Диэтилсукцинат (диэтиловый эфир янтарной кислоты)	142
Б1.1.7.	Фенилбензоат	142
Б1.1.8.	2-(Ацетилокси)бензойная кислота (ацетилсалициловая кислота, аспирин)	143
Б1.1.9.	1,2,3,4,6-Пента-О-ацетил- α -D-глюкопираноза (пентаацетил- α -D-глюкоза)	144
Б1.1.10.	4-(Ацетилокси)фенилацетат (гидрохинондиацетат).	145
Б1.1.11.	3-Метилбутилсалицилат (изоамиловый эфир салициловой кислоты, коммерческое название – орхидея, трезоль)	146
Б1.1.12.	Этилглицинатгидрохлорид (этиловый эфир глицина, гидрохлорид).	146
Б1.2.	Синтез амидов органических кислот	147
Б1.2.1.	Бензамид	147
Б1.2.2.	Хлорацетамид	148
Б1.2.3.	(Бензоиламино)уксусная кислота (гиппуровая кислота, N-бензоилглицин)	148
Б1.3.	Синтез анилидов	149
Б1.3.1.	N-Фенилацетамид (ацетанилид)	149
Б1.3.2.	N-(4-Гидроксифенил)ацетамид (<i>n</i> -гидроксиацетанилид, парацетамол)	150
Б1.4.	Перекристаллизация органических веществ	151
Б1.4.1.	Перекристаллизация полумикроколичеств ацетанилида из воды с применением ампулы.	151
Б1.4.2.	Перекристаллизация бензойной кислоты из толуола	151
Б1.4.3.	Кристаллизация легкоплавких веществ из органических растворителей	152
Б1.5.	Аналитическая и препаративная хроматография.	152
Б1.5.1.	Анализ смеси динитрофенилгидразонов (ДНФГ) на пластинке «Silufol»	152
Б1.5.2.	Разделение смеси ферроцена и ацетилферроцена	152
Б1.5.3.	Разделение смеси азобензола и <i>o</i> -нитроанилина	153
Б2.	НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	153
Б2.1.	Циклогексен	153
Б2.2.	(<i>E</i>)-1,2-Дифенилэтилен (<i>транс</i> -стильбен).	155
Б2.3.	<i>транс</i> -1,2-Дибромциклогексан	155
Б2.4.	2,3-Дибром-3-фенилпропановая кислота (дибромкоричная кислота)	156
Б2.5.	2,3-Дибром-3-(4-хлорфенил)пропановая кислота (дибром- <i>n</i> -хлоркоричная кислота)	157
Б2.6.	[(<i>E</i>)-2-Бромэтинил]бензол и [(<i>Z</i>)-2-бромэтинил]бензол (ω -бромстирол)	157
Б2.7.	(1-Бромвинил)бензол (α -бромстирол)	158
Б2.8.	2,3-Дибром-1,3-дифенил-1-пропанон (дибромид бензилиденацетофенона).	159
Б2.9.	(1,2-Дибром-2-фенилэтил)бензол (<i>мезо</i> -дибромстильбен)	160
Б2.10.	1,1-Дихлор-2-фенилциклопропан	160
Б2.11.	7-Оксабицикло[4.1.0]гептан (циклогексеноксид, 1,2-эпоксидциклогексан)	161

Б3.	НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АЛКИЛГАЛОГЕНИДАХ И СПИРТАХ	162
Б3.1.	Синтез алкилгалогенидов	162
Б3.1.1.	2-Хлорпропан (изопропилхлорид)	162
Б3.1.2.	Хлорциклогексан (циклогексилхлорид)	163
Б3.1.3.	2-Хлор-2-метилпропан (<i>трет</i> -бутилхлорид)	164
Б3.1.4.	[Хлор(дифенил)метил]бензол (трифенилхлорметан, тритилхлорид)	164
Б3.1.5.	Бромэтан (этилбромид)	166
Б3.1.6.	Алкилбромиды	167
Б3.1.7.	1-Бром-2,2-диметилпропан (неопентилбромид)	168
Б3.1.8.	Иодметан (метилюдид)	168
Б3.1.9.	Алкилиодиды	169
Б3.1.10.	1,4-Диодобутан	170
Б3.1.11.	Иодуксусная кислота	171
Б3.2.	Синтез простых эфиров	172
Б3.2.1.	Метилфениловый эфир (анизол)	172
Б3.2.2.	Фенилэтиловый эфир (фенетол)	172
Б3.2.3.	Феноксиуксусная кислота	173
Б3.2.4.	<i>n</i> -Бутилэтиловый эфир	174
Б3.2.5.	Ди- <i>n</i> -бутиловый эфир	174
Б3.2.6.	Бензилэтиловый эфир	176
Б3.2.7.	1-Метил-4-метоксибензол (метилловый эфир <i>n</i> -крезола, метил-4-метилфениловый эфир)	176
Б3.2.8.	1-(Изопентилокси)-3-метилбутан (диизопентилловый эфир, диизоамиловый эфир)	177
Б3.2.9.	1,4-Диоксан	178
Б3.2.10.	2,3-Дигидро-1,4-бензодиоксин (бензодиоксан)	178
Б3.2.11.	[Этоксидифенилметил]бензол (этилтрифенилметилловый эфир)	179
Б3.3.	Синтез эфиров борной и фосфористой кислот	180
Б3.3.1.	Трибутилборат	180
Б3.3.2.	Диэтилфосфонат (диэтилфосфит)	181
Б3.4.	Синтез аминов и их производных	181
Б3.4.1.	Триэтилбензиламмонийхлорид (ТЭБАХ)	181
Б3.4.2.	<i>N,N</i> -Диэтиланилин	182
Б3.4.3.	<i>N</i> -Бензил- <i>N</i> -этилэтанамин (диэтилбензиламин)	183
Б3.4.4.	2-Бром- <i>N,N</i> -диметиланилин (<i>o</i> -бром- <i>N,N</i> -диметиланилин)	183
Б3.4.5.	1-Фенилэтанамин (α -фенилэтиламин)	184
Б4.	АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ	185
Б4.1.	Получение альдегидов и кетонов из органических соединений других классов	185
Б4.1.1.	Пропаналь (пропионовый альдегид)	185
Б4.1.2.	2-Метилпропаналь (изомасляный альдегид)	186
Б4.1.3.	Циклогексанон	187
Б4.1.4.	1,4-Бензохинон (<i>n</i> -бензохинон)	188
Б4.1.5.	Бензил (добензоил)	189
Б4.1.6.	3,3-Диметилбутанон-2 (пинаколин)	190
Б4.1.7.	1,3-Дифенилацетон (добензилкетон)	191
Б4.1.8.	Антра-9,10-хинон (антрахинон)	192
Б4.1.9.	Флуоренон	192
Б4.1.10.	1,3-Дифенил-1,3-пропандион (добензоилметан)	193
Б4.1.11.	4-Фенилбутанон-2 (метил- β -фенилэтилкетон)	194

Б4.2.	Реакции альдегидов и кетонов по карбонильной группе	195
Б4.2.1.	2-Фенил-1,3-диоксолан (этиленацеталь бензальдегида)	195
Б4.2.2.	1,3-Диоксаспиро[4.5]декан (этиленкеталь циклогексана)	195
Б4.2.3.	(<i>E</i>)-Оксим бензальдегида (<i>анти</i> -бензальдоксим)	196
Б4.2.4.	(<i>Z</i>)-Оксим бензальдегида (<i>син</i> -бензальдоксим)	197
Б4.2.5.	Оксим циклогексана	197
Б4.2.6.	2,4-Динитрофенилгидразон циклогексана	198
Б4.2.7.	Фенилметанимин (бензальметиламин)	198
Б4.2.8.	N-[(<i>E</i>)-Фенилметилен]анилин (N-бензилиденанилин, бензальанилин)	199
Б4.2.9.	4-(1-Циклогексен-1-ил)морфолин (1-морфолиноциклогексен-1)	200
Б4.2.10.	N,N,N,N-Тетраметилметандиамин (бис(диметиламино)метан, тетраметилметилендиамин)	201
Б4.2.11.	N,N,N,N-Тетраэтилметандиамин (бис(диэтиламино)метан, тетраэтилметилендиамин)	201
Б4.2.12.	N-(Этоксиметил)-N-этилэтанамина (диэтиламинометилэтиловый эфир)	202
Б4.2.13.	1,3,5-Триметил-1,3,5-триазиан (1,3,5-триметилгексагидро-1,3,5-триазин)	203
Б4.2.14.	1-Фенилэтанол (метилфенилкарбинол)	204
Б4.2.15.	Бензгидрол (дифенилкарбинол, дифенилметанол)	205
Б4.2.16.	4-[1-Метил-1-(4-гидроксифенил)этил]фенол (бисфенол А, 2,2-бис(<i>n</i> -гидроксифенил)пропан)	205
Б4.3.	Реакции альдегидов и кетонов по атому углерода, соседнему с карбонильной группой	206
Б4.3.1.	(3 <i>E</i>)-4-Фенил-3-бутен-2-он (бензилиденацетон)	206
Б4.3.2.	(3 <i>E</i>)-4-(2-Фурил)-3-бутен-2-он (2-фурурилиденацетон)	207
Б4.3.3.	(1 <i>E</i> ,4 <i>E</i>)-1,5-Дифенил-1,4-пентадиен-3-он (добензальацетон, добензилиденацетон)	207
Б4.3.4.	(2 <i>E</i>)-1,3-Дифенил-2-пропен-1-он (халкон, бензилиденацетофенон)	208
Б4.3.5.	2-Ацетилциклопентанон	209
Б4.3.6.	[(1 <i>E</i>)-2-Нитро-1-пропенил]бензол (2-нитро-1-фенилпропен)	210
Б4.3.7.	3-Диметиламино-1-фенилпропанон-1-гидрохлорид (β-диметиламинопропиофенон солянокислый)	211
Б4.3.8.	Тетрафенилциклопентадиенон (циклон)	212
Б4.3.9.	1,2,4,5-Тетрафенилпентадион-1,5	213
Б4.3.10.	Триодметан (иодоформ)	214
Б4.3.11.	2-Бром-1-фенилэтанон (фенацилбромид, бромацетофенон)	215
Б4.3.12.	4-Метоксибензойная кислота (анисовая кислота, <i>n</i> -метоксибензойная кислота)	215
Б5.	КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ	216
Б5.1.	Получение карбоновых кислот из органических соединений других классов	216
Б5.1.1.	(2 <i>E</i>)-3-Фенил-2-пропеновая кислота (коричная кислота)	216
Б5.1.2.	(2 <i>E</i>)-3-(2-Фурил)-2-пропеновая кислота (3-(2-фурил)акриловая кислота)	217
Б5.1.3.	(2 <i>E</i>)-3-(4-Метоксифенил)-2-пропеновая кислота (<i>n</i> -метоксикоричная кислота)	218
Б5.1.4.	(2 <i>E</i>)-3-(4-Хлорфенил)-2-пропеновая кислота (<i>n</i> -хлоркоричная кислота)	218
Б5.1.5.	2-Фуранкарбоновая кислота (пирослизевая кислота)	219
Б5.1.6.	Гександиовая кислота (адипиновая кислота)	220
Б5.1.7.	Бензойная кислота	220
Б5.1.8.	Бензойная кислота и бензиловый спирт	221

Б5.1.9.	3-Фенилпропановая кислота (гидрокоричная кислота)	222
Б5.2.	Получение сложных эфиров и других производных карбоновых кислот	224
Б5.2.1.	Этил-2-фуранкарбоксилат (этил-2-фуруат, этиловый эфир пирослизевой кислоты)	224
Б5.2.2.	Этилбензоат	224
Б5.2.3.	<i>трет</i> -Бутилацетат	225
Б5.2.4.	Диэтилгександиоат (диэтиловый эфир адипиновой кислоты)	225
Б5.2.5.	2-Фенилацетамид (амид фенилуксусной кислоты)	226
Б5.3.	Реакции енолятов сложных эфиров (алкилирование, конденсации)	227
Б5.3.1.	Диэтил-2-бензилмалонат (диэтиловый эфир бензилмалоновой кислоты)	227
Б5.3.2.	Диэтил-2-бензилиденмалонат (диэтиловый эфир бензилиденмалоновой кислоты)	228
Б5.3.3.	Этил-3-оксобуаноат (ацетоуксусный эфир)	228
Б5.3.4.	Этил-2-оксоциклопентанкарбоксилат (2-карбэтоксциклопентанон)	229
Б5.3.5.	Этил-(2 <i>E</i>)-3-фенил-2-пропеноат (этиловый эфир коричной кислоты)	230
Б5.3.6.	Диэтил-2-фенилмалонат (диэтиловый эфир фенилмалоновой кислоты)	231
Б5.3.7.	1-Фенил-1,3-бутандион (бензоилацетон)	233
Б5.3.8.	1,3-Дифенил-1,3-пропандион (добензоилметан)	234
Б5.3.9.	Этил-2-бензил-3-оксобуаноат (бензилацетоуксусный эфир)	235
Б5.3.10.	Этил-(2 <i>E</i>)-3-фенил-2-пропеноат (этиловый эфир коричной кислоты)	236
Б6.	СИНТЕЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (РЕАКТИВОВ ГРИНЬЯРА)	239
Б6.1.	Получение реактивов Гриньяра	239
Б6.2.	1-Фенилэтанол (метилфенилкарбинол)	240
Б6.3.	Бензгидрол (дифенилкарбинол, дифенилметанол)	240
Б6.4.	1,2-Дифенилэтанол (бензилфенилкарбинол)	241
Б6.5.	1-(2-Фурил)пропанол-1 (этил- α -фурилкарбинол)	242
Б6.6.	2-Метилбутанол-2 (диметилэтилкарбинол)	243
Б6.7.	3-Метилгексанол-3 (метилэтилпропилкарбинол)	244
Б6.8.	2-Фенилбутанол-2 (метилэтилфенилкарбинол)	245
Б6.9.	2-Фенилпропанол-2 (диметилфенилкарбинол)	245
Б6.10.	Изопропенилбензол (α -метилстирол)	246
Б6.12.	Трифенилметанол (трифенилкарбинол)	247
Б6.13.	1-Метилциклогексен-1	248
Б6.14.	1-Циклогексен-1-илбензол (1-фенилциклогексен-1)	249
Б6.15.	Бензойная кислота	250
Б6.16.	Пентановая кислота (<i>n</i> -валериановая кислота)	251
Б7.	ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ	252
Б7.1.	Нитрование	252
Б7.1.1.	1-Бром-2-нитробензол и 1-бром-4-нитробензол (<i>o</i> -бромнитробензол и <i>n</i> -бромнитробензол)	252
Б7.1.2.	3-Нитробензойная кислота	253
Б7.1.3.	4-Метокси-2-нитроанилин	255
Б7.1.4.	<i>N</i> -(4-Нитрофенил)ацетамид (<i>n</i> -нитроацетанилид)	256
Б7.1.5.	<i>N</i> -(2-Нитрофенил)ацетамид (<i>o</i> -нитроацетанилид)	257
Б7.1.6.	<i>N</i> -(4-Бром-2-нитрофенил)ацетамид (4-бром-2-нитроацетанилид)	258
Б7.1.7.	2-Амино-5-нитробензойная кислота (5-нитроантраниловая кислота)	259

	Б7.1.8.	9-Нитроантрацен	260
	Б7.1.9.	2-Нитрофенол и 4-нитрофенол	261
	Б7.1.10.	Нитробензол	262
	Б7.1.11.	1,3-Динитробензол (<i>м</i> -динитробензол)	263
	Б7.1.12.	3-Нитробензальдегид	264
Б7.2.	Бромирование		264
	Б7.2.1.	Бромбензол	264
	Б7.2.2.	1,4-Дибромбензол (<i>п</i> -дибромбензол)	265
	Б7.2.3.	4-Бром- <i>трет</i> -бутилбензол	266
	Б7.2.4.	1-Метокси-4-бромбензол (<i>п</i> -броманизол)	267
	Б7.2.5.	N-(4-Бромфенил)ацетамид (<i>п</i> -бромацетанилид)	268
	Б7.2.6.	4-Броманилин (<i>п</i> -броманилин)	269
	Б7.2.7.	4-Бром-N,N-диметиланилин (<i>п</i> -бром-N,N-диметиланилин)	269
	Б7.2.8.	2,4,6-Триброманилин	270
	Б7.2.9.	3-Нитробромбензол (<i>м</i> -бромнитробензол)	271
	Б7.2.10.	3-Бромбензальдегид (<i>м</i> -бромбензальдегид)	272
	Б7.2.11.	9-Бромантрацен	273
	Б7.2.12.	9,10-Дибромантрацен	274
Б7.3.	Иодирование		274
	Б7.3.1.	3-Иодбензойная кислота (<i>м</i> -иодбензойная кислота)	274
	Б7.3.2.	1,4-Диод-2,5-диметилбензол (2,5-диод- <i>п</i> -ксилол)	275
	Б7.3.3.	2-Иод-1,3,5-триметилбензол (иодмезитилен)	276
	Б7.3.4.	2,4-Диод-1,3,5-триметилбензол (диодмезитилен)	276
	Б7.3.5.	4-Иод-1,1'-бифенил (4-иодбифенил)	277
	Б7.3.6.	4,4'-Диод-1,1'-бифенил (4,4'-диодбифенил)	278
	Б7.3.7.	2,7-Диод-9 <i>H</i> -флуоренон-9 (2,7-диодфлуоренон)	278
Б7.4.	Нитрозирование		279
	Б7.4.1.	N,N-Диметил-4-нитрозоанилин (<i>п</i> -нитрозодиметиланилин)	279
	Б7.4.2.	4-Нитрозофенол (<i>п</i> -нитрозофенол)	280
Б7.5.	Сульфирование		281
	Б7.5.1.	4-Метилбензолсульфокислота, гидрат (<i>п</i> -толуолсульфокислота, моногидрат)	281
	Б7.5.2.	2,5-Диметилбензолсульфокислота, дигидрат (<i>п</i> -ксилолсульфокислота, дигидрат)	281
Б7.6.	Ацилирование		282
	Б7.6.1.	1-(4-Метоксифенил)этанон (<i>п</i> -ацетиланизол, <i>п</i> -метоксиацетофенон)	282
	Б7.6.2.	1-(2-Гидрокси-5-метилфенил)этанон (2-гидрокси-5-метилацетофенон)	283
	Б7.6.3.	Ацетилферроцен	284
	Б7.6.4.	1-(9-Антрил)этанон (9-ацетилантрацен)	285
	Б7.6.5.	1-(2,4-Дигидроксифенил)этанон (2,4-дигидроксиацетофенон)	286
	Б7.6.6.	2-(4-Метилбензоил)бензойная кислота (2-(<i>п</i> -толуил)бензойная кислота)	287
Б7.7.	Формилирование		288
	Б7.7.1.	2-Гидрокси-1-нафтальдегид (2-гидроксиафтольный альдегид)	288
	Б7.7.2.	9-Антраценкарбальдегид (9-антральдегид)	289
Б7.8.	Алкилирование		290
	Б7.8.1.	Изопропилбензол	290
	Б7.8.2.	<i>трет</i> -Бутилбензол	290
	Б7.8.3.	Бензилбензол (дифенилметан)	291
	Б7.8.4.	Бензгидрилбензол (трифенилметан)	292
	Б7.8.5.	Циклогексилбензол	292
	Б7.8.6.	2,6-Ди- <i>трет</i> -бутилантрацен	293

Б8.	НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ	294
Б8.1.	1-(2,4-Динитрофенил)гидразин (2,4-динитрофенилгидразин)	294
Б8.2.	4,4'-Динитродифениловый эфир	294
Б8.3.	2,4-Динитрофенол	296
Б8.4.	1-(2,4-Динитрофенил)пиперидин (N-2,4-динитрофенилпиперидин)	297
Б9.	ВОССТАНОВЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ	297
Б9.1.	(Z)-1,2-Дифенилдиазен-1-оксид (азоксибензол)	297
Б9.2.	1-Нитрозо-4-хлорбензол (<i>n</i> -хлорнитрозобензол)	298
Б9.3.	4-Аминобензойная кислота (<i>n</i> -аминобензойная кислота)	299
Б9.4.	1,2-Бензолдиамин (<i>o</i> -фенилендиамин)	300
Б9.5.	2-Аминометилфуран	301
Б9.6.	Бензгидриламин	302
Б10.	РЕАКЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ	303
Б10.1.	Иодбензол	303
Б10.2.	2-Иодбензойная кислота (<i>o</i> -иодбензойная кислота)	304
Б10.3.	4-Бромтолуол (<i>n</i> -бромтолуол)	305
Б10.4.	2-Хлорбромбензол (<i>o</i> -бромхлорбензол)	306
Б10.5.	4-Нитроидбензол (<i>n</i> -нитроидбензол)	308
Б10.6.	4-(4-Диметиламинофенил)азобензосульфонат натрия (метилвый оранжевый, гелиантин)	308
Б10.7.	<i>n</i> -Нитробензолазонафтол-2 (краситель паракрасный)	309
Б11.	СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	310
Б11.1.	Хинолин	310
Б11.2.	2,3-Диметилиндол	311
Б11.3.	2-Фенилндола	312
Б11.4.	2-Фенилбензимидазол	313
Б11.5.	Бензоксазол	313
Б11.6.	2-Метилбензоксазол	314
Б11.7.	Бензотриазол	315
Б11.8.	2-Метилбензимидазол	315
Б11.9.	4,5-Дифенилимидазол	316
Б11.10.	3,5-Диметилпиразол	316
Б11.11.	4(5)-Фенилимидазол	317
Б11.12.	Метил-2-амино-4,5,6,7-тетрагидро-1-бензотиофен-3-карбоксилат	318
Б11.13.	5-Нитрофуран-2-карбальдегид (5-нитрофурфурол)	318
Б11.14.	2-Бромтиофен	319
Б11.15.	5-Бромфуран-2-карбальдегид (5-бромфурфурол)	320
Б11.16.	5-Иодфуран-2-карбальдегид (5-иодфурфурол)	321
Б11.17.	2-Тиофенкарбальдегид (2-тиенилальдегид)	322
Б11.18.	1 <i>H</i> -Индол-3-карбальдегид (3-формилиндола)	322
Б11.19.	2-Метилфуран (силван)	323
Б11.20.	Изоникотиновая кислота	324
Б11.21.	Метилизоникотинат	324
Б11.22.	1-Этилкарбометоксипиридинийиодид	325
Б11.23.	2-Феноксипиридин	326
Б11.24.	1 <i>H</i> -Индол-2,3-дион-3-гидразон (изатин-3-гидразон)	326
Б11.25.	1,3-Дигидро-2 <i>H</i> -индол-2-он (индолинон-2, оксиндола)	327
Б11.26.	1-(5-Метил-2-фурил)этанон (2-метил-5-ацетилфуран)	327
Б11.27.	1-(2-Тиенил)этанон (2-ацетилтиофен)	329
Б11.28.	Ацилфураны	329
Б11.29.	2-Фурил(фенил)метанон (2-бензоилфуран)	330
Б11.30.	2-Фурил(2-тиенил)метанон (2-тиенил-2-фурилкетон)	331

Б11.31.	2-Фуральдегида оксим (оксим фурфуурола)	332
Б11.32.	2-Цианофуран	333
Б11.33.	Бензил-2-фурилкетон	333
Б11.34.	Пирроло[1,2- <i>a</i>]пиразины	334
Б12.	ДРУГИЕ РЕАКЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	337
Б12.1.	(<i>R,S</i>)-2,2'-Дигидрокси-1,1'-бинафтил (BINOL)	337
Б13.	«УГАДАЙКА»	338
Б13.1.	Реакция трифенилметанола с иодистоводородной кислотой	338
Б13.2.	Окисление ацетофенона гипохлоритом натрия	339
Б13.3.	Восстановление α,β -непредельной ароматической кислоты	340
Б13.4.	Взаимодействие салицилового альдегида с дитиммалонатом	341
Б13.5.	Взаимодействие <i>n</i> -хлорбензальдегида с гидроксидом калия	342
Б13.6.	Реакция 3-фенилпропановой кислоты с полифосфорной кислотой	343
Б13.7.	Реакция ацетоуксусного эфира с гидразином	344
Б13.8.	Взаимодействие ароматических альдегидов с гидроксиламином в муравьиной кислоте	345
Б13.9.	Реакция бензонитрила с <i>трет</i> -бутиловым спиртом	346
Б13.10.	Реакция бензамида с бромом в щелочной среде	347
Б13.11.	Определение структуры аддукта гидрохлорида цистеина с ацетоном ($C_6H_{12}ClNO_2S$)	347
Б13.12.	Нитрование фенилацетонитрила	348
Б14.	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	349

В. ПРИЛОЖЕНИЯ

В1.	ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ЧАСТОТЫ ПОГЛОЩЕНИЯ В ИК-СПЕКТРАХ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	351
В2.	ХАРАКТЕРНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ ПРОТОНОВ РАЗЛИЧНЫХ ГРУПП (в м.д.)	353
В3.	ДИАПАЗОНЫ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ (в м.д.) В СПЕКТРАХ ЯМР ^{13}C НЕКОТОРЫХ ГРУППИРОВОК	354
В4.	ФОРМЫ ВЕДЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ЖУРНАЛА	355
В5.	СПЕКТРЫ ЯМР НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ	358
В6.	РЕКОМЕНДУЕМАЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА	551
В6.1.	Лабораторное оборудование. Основные правила, приемы и методы работы в лаборатории органического синтеза	551
В6.2.	Спектроскопия органических соединений	551
	ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	552

ПРЕДИСЛОВИЕ

«Чтоб музыкантом быть, так надобно уменье...»

И.А. Крылов, басня «Квартет»

Согласно неоспоримой логике Соловья из басни, чтобы быть хорошим музыкантом, необходимо, как минимум, уметь (обладать умением) играть на каком-нибудь музыкальном инструменте. Точно так же, чтобы успешно работать в области тонкого органического синтеза, необходимо иметь соответствующую квалификацию, т. е. обладать умением работать в современной химической лаборатории. Совершенно очевидно, что даже очень хорошая теоретическая подготовка и самые подробные и не раз проверенные методики синтеза не могут гарантировать неопытному и неумелому экспериментатору ожидаемый конечный результат (выход целевого вещества, его чистота). На практике часто наблюдается ситуация, когда два студента выполняют один и тот же синтез из одних и тех же исходных реагентов по одной и той же методике, но с различным результатом, хотя оба они работали с неподдельным интересом и энтузиазмом. Преподаватели в таких случаях говорят, что у одного студента «хорошие» руки, а у другого – «плохие». По этой причине некоторые студенты уже на стадии практикума по органической химии делают выбор, чем в будущем заниматься – экспериментом или теорией.

Главная цель работы в практикуме – получение конкретных органических соединений с препаративным выходом и заданной степенью чистоты из имеющихся в наличии исходных реагентов, что невозможно без навыков работы с химическим оборудованием и без знания основных лабораторных операций по выделению и очистке веществ. Для оценки глубины протекания реакций и чистоты соединений, а также для доказательства их аутентичности широко используются хроматографические и физико-химические методы анализа, основами которых обязан овладеть квалифицированный химик-органик.

Данное учебное пособие – это по сути «большой практикум» по органическому синтезу, и содержит он практически все разделы, присущие современному учебному пособию такого типа. Мы старались включить в свою книгу максимум полезных сведений при сравнительно небольшом объеме. Как правило, практикум выполняется студентами параллельно с прослушиванием лекционного курса и семинарскими занятиями, поэтому мы сознательно отошли от установившихся традиций и не стали предварять синтетические разделы теоретическими сведениями, а сделали упор именно на практические работы. Объект исследования в органическом практикуме – конкретное органическое соединение; это исследование выполняет студент, которому предоставляется возможность своими руками синтезировать и изучить продукт – целевое химическое соединение, что делает зримым «сухой» материал учебников и лекционных курсов. Преподаватели, ведущие занятия в практикуме, хорошо знают, с каким неподдельным интересом работают студенты и как они расстраиваются, если синтез не идет по причине отсутствия у них необходимых экспериментальных навыков. Данное пособие обеспечит применение полученных теоретических знаний и поможет студентам достигнуть хорошего уровня экспериментального мастерства.

Пособие составлено на основе многолетнего успешного опыта работы практикума по органической химии на химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова. Книга состоит из трех больших частей: вводная (А), препаративная (Б)

и приложение (В). В вводной части излагаются основные правила работы в лаборатории органического синтеза, правила техники безопасности, приводится описание современных приборов и оборудования, обсуждаются основные методы выделения, очистки, идентификации и анализа синтезируемых соединений. Современный уровень профессиональной подготовки химика-органика предполагает знание основ хроматографических и физико-химических методов анализа и умение активно использовать эти методы на практике. В пособии большое внимание уделяется современным физико-химическим методам анализа (масс-спектрометрия, ИК- и УФ-спектроскопия, спектроскопия ЯМР), показаны возможности спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C при проведении экспресс-анализов как отдельных органических соединений, так и сложных реакционных смесей (на конкретных примерах изложены методы расшифровки и интерпретации спектров ЯМР). Следует отметить, что спектры ЯМР сложных молекул часто могут быть полностью расшифрованы и проанализированы, тогда как ИК- и УФ-спектры дают достоверную информацию только для отдельных фрагментов молекул (функциональных групп).

Препаративная часть содержит методики синтеза почти 800 органических соединений различных классов. Часть методик цитирована по хорошо зарекомендовавшим себя практическим руководствам, другие методики – по оригинальной химической литературе. Выбор методик синтезов для включения в пособие проводился с учетом финансовых и технических возможностей органического практикума химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Каждая методика предваряется соответствующей литературной ссылкой, а заканчивается описанием спектров ЯМР ^1H и ^{13}C , причем описание спектров сделано без привязки параметров к конкретным фрагментам молекул. Студенты сами должны проделать эту операцию, опираясь на собственные знания или воспользовавшись соответствующими компьютерными программами. Кроме того, в каждой методике содержатся необходимые сведения, касающиеся техники безопасности работы с вредными веществами и сложными приборами, требующими специальных экспериментальных навыков.

В приложении приводятся данные (в виде таблиц) по характеристическим частотам и химическим сдвигам, что необходимо для расшифровки и интерпретации спектров синтезируемых соединений. Наиболее информативные спектры соединений, синтезированных студентами по методикам, описанным в препаративной части, приведены в приложении. Кроме того, в приложении приведена рекомендуемая форма ведения лабораторного журнала, позволяющая не только оценить качество работы студента, но и выявить допущенные ошибки, если синтез не получился. Достаточно жесткие на первый взгляд требования к оформлению журнала обусловлены тем, что в дальнейшей научной работе (начиная с курсовой работы) небрежность в оформлении может привести к неоправданным материальным затратам, потере времени и другим неприятностям.

* * *

Мы выражаем глубокую благодарность своим учителям, коллегам и ученикам за помощь в создании этой книги. Мы искренне надеемся, что предлагаемое пособие окажется полезным прежде всего студентам и преподавателям, а также химикам, интересующимся проблемами органического синтеза. Мы с благодарностью примем любые конструктивные замечания и пожелания читателей, касающиеся возможности дальнейшего усовершенствования данного учебного пособия.

А. ВВОДНАЯ ЧАСТЬ

А1. ОБЩИЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Любой экспериментатор, попав в химическую лабораторию (присутствие посторонних в которой **категорически запрещено**), должен в первую очередь четко осознавать, где и с какой целью он находится и каковы должны быть результаты (и без каких опасных последствий) его деятельности. Химик (особенно начинающий) должен отдавать себе отчет в том, что **химическая лаборатория – место повышенной опасности**. Приступая к работе в органическом практикуме, в первую очередь необходимо твердо усвоить общие правила работы в нем и правила техники безопасности, знать меры предупреждения и предотвращения несчастных случаев, уметь оказывать первую помощь себе и окружающим. Необходимо помнить, что несоблюдение методик, непродуманное использование химической аппаратуры и лабораторной посуды, поспешность и неряшливость в выполнении работы могут привести к неудачам при проведении синтезов и даже к несчастным случаям.

А1.1. Общие правила

Практикум по органической химии оборудован в специальном помещении, позволяющем проводить одновременно до 20 экспериментов, причем 6–8 рабочих мест оборудовано в вытяжных шкафах. Каждый рабочий стол имеет набор штативов, лапок и резиновых шлангов для монтажа лабораторных приборов. Реактивы и растворители, лабораторную посуду и оборудование (магнитные мешалки, электроплитки) студенты получают по своим заявкам для каждого отдельного синтеза у лаборанта. После проведения работы лабораторное оборудование и специальную посуду¹ сдают лаборанту. Конечные продукты синтезов с указанием их количества и физико-химических констант студенты сдают преподавателю.

Ниже перечислены некоторые общие правила, обязательные к выполнению при работе в химической лаборатории.

- **В химической лаборатории категорически запрещается выполнять экспериментальную работу в одиночку.**
- **Запрещается приступать к выполнению работы без разрешения преподавателя** или лаборанта.
- Перед началом экспериментальной работы необходимо усвоить основные правила техники безопасности и пожарной безопасности.
- Во время работы в химической лаборатории необходимо соблюдать тишину, порядок, чистоту, **рационально планировать** свои действия,

¹ Посуда сдается чистой и сухой.

выполнять работу быстро, но **без суеты**; аккуратно и осторожно обращаться с химической посудой, приборами и реактивами.

- Экспериментальную работу следует выполнять в защитной одежде (предпочтительнее – лабораторный халат из плотной неэлектризующейся ткани – хлопок/полиэфир). Рекомендуется носить нескользящую обувь на низком каблуке, иметь при себе средства защиты глаз (оптимально – пластиковые очки с боковыми щитками) и резиновые перчатки. Длинные пышные волосы необходимо собрать в плотный пучок, заплести в косу или убрать под медицинскую шапку или берет во избежание попадания во вращающиеся части прибора или возгорания от пламени газовой горелки.
- Для выполнения каждого синтеза необходимо **заранее** резервировать рабочее место для его проведения. Необходимые для выполнения эксперимента посуда и реактивы должны находиться на рабочем месте. **Недопустимо** загромождать рабочее место химической посудой, реактивами и препаратами от других синтезов.
- Перед началом выполнения эксперимента рабочее место должно быть **обесточено** (электрический щиток **выключен**), газовые и водяные краны **перекрыты**.
- Любой прибор, содержащий движущиеся или нагревающиеся части, а также предназначенный для работы под давлением, отличным от атмосферного, **должен быть предварительно проверен «вхолостую»: без загрузки растворителей, реагентов, реакционных смесей**. Электрический ток на клеммы (вилки) электроприборов, а также ток воды первоначально подаются при проведении «холостого» эксперимента.
- При сборке приборов необходимо внимательно следить, чтобы в них в процессе работы не могло создаваться избыточное давление (**опасность взрыва!**) – собранные приборы не должны представлять собой замкнутые системы. При работе с гигроскопичными (абсолютные растворители) или легкогидролизующимися веществами на выходе прибора (холодильник, капельная воронка, отвод алонжа) ставят хлоркальциевые трубки¹ или жидкостные затворы².
- Не следует заглядывать сверху в любые открытые емкости с химическими соединениями.
- **Запрещается** оставлять работающие лабораторные установки, а также включенные приборы **без присмотра**.
- Во время работы настоятельно рекомендуется надевать лабораторный халат, содержать в чистоте рабочий стол. Не следует вести записи в лабораторном журнале непосредственно под тягой или рядом с приборами для проведения синтеза или выделения продуктов – для этой цели в лаборатории имеются письменные столы.

¹ При работе в атмосфере воздуха.

² При работе в атмосфере инертного газа.

- Приступая к работе с химической посудой, необходимо убедиться, что она является **чистой** и **сухой**. После выполнения синтеза посуда должна быть вымыта и высушена.
- При получении реактивов и проведении синтеза необходимо следить за тем, чтобы емкости с реагентами, растворителями, продуктами реакции были **подписаны** (желательно – **снабжены этикетками**); не путать пробки от разных склянок. Колбы и стаканы, предназначенные для конечного продукта синтеза, должны быть **подписаны и взвешены**. Запрещается использование реактивов из емкостей, не имеющих этикеток.
- **Любые** химические вещества разрешается взвешивать только в химической посуде.
- Запрещено выливать в раковины остатки экологически опасных неорганических реагентов и **любые органические вещества**. Для утилизации этих соединений имеются специальные склянки в вытяжных шкафах.
- В лаборатории **категорически запрещается курить**, слушать музыку, пить и принимать пищу.

А1.2. Меры предосторожности при работе в лаборатории

При работе в лаборатории органического синтеза необходимо строго соблюдать необходимые меры предосторожности. Лаборатория – помещение высокой категории опасности, и малейшая неосмотрительность может привести к тяжелым последствиям.

Работа с ядовитыми и едкими веществами

Большинство химических соединений в большей или меньшей степени токсично. Поэтому перед выполнением каждого эксперимента необходимо получить информацию об основных физических, химических и токсических свойствах реагентов и продуктов, а также о мерах первой помощи при ожогах и отравлениях ими. При работе с ядовитыми и едкими веществами следует соблюдать строгие правила.

- Необходимо иметь в лаборатории предохранительные лицевые маски, защитные очки и противогазы.
- Все манипуляции с агрессивными веществами следует проводить в защитных очках.
- Все работы с **ядовитыми и горючими газами и парами** следует проводить в вытяжном шкафу. При этом:
 - ◇ дверцы шкафа оставлять на указанном преподавателем уровне;
 - ◇ не заглядывать внутрь шкафа;
 - ◇ приборы, содержащие **ядовитые или агрессивные газы или пары**, разбирать под тягой; выносить части приборов из-под тяги только после вытеснения этих газов воздухом; при необходимости обрабатывать дегазирующим раствором, указанным преподавателем;

- ◇ приступая к работе с хлором, бромом и другими **летучими** ядовитыми веществами, предупреждать об этом находящихся рядом людей;
- ◇ изучить и не загромождать пути срочной эвакуации из лаборатории на случай выброса в атмосферу ядовитых веществ.
- Работу с **особо опасными веществами** (бром, ртуть, концентрированные кислоты и др.) вести только под наблюдением преподавателя или лаборанта.

Работа с бромом

Бром вызывает крайне болезненные, долго и трудно заживающие ожоги. **Внимание!** Пары брома тяжелее воздуха и стекают вниз! При работе с ним:

- ◇ остерегаться вдыхать пары, беречь глаза и руки;
- ◇ при наливании и переливании брома надевать резиновые перчатки; помнить о том, что резиновые перчатки достаточно быстро разъедаются бромом и являются лишь временной мерой защиты;
- ◇ учитывать, что бром ни в коем случае не должен попадать на алюминиевые поверхности: при попадании брома в алюминиевую баню возможно самовозгорание.

Работа с диметилсульфатом

- ◇ Диметилсульфат очень ядовит.
- ◇ Следует избегать вдыхания его паров. Он впитывается кожей; при попадании диметилсульфата на кожу надо тотчас обмыть это место раствором аммиака.
- ◇ Диметилсульфат легко гидролизуется аммиаком, медленнее – едкими щелочами

Работа с ртутью

- ◇ Ртуть и ее соединения весьма ядовиты. Все работы, включающие переливание ртути, проводить над ванночкой для предотвращения ее разливания на столе вытяжного шкафа или на полу лаборатории.
- ◇ Основной причиной разлития большого количества ртути в лаборатории органического синтеза является разрушение ртутных манометров. Поэтому категорически запрещается резко впускать атмосферный воздух в приборы, соединенные с такими манометрами. Однако основными источниками загрязнения лаборатории ртутью являются разбитые термометры. Поэтому категорически запрещается нагревать такие термометры до температур, выходящих за пределы измерительной шкалы.
- ◇ При попадании ртути в лабораторное помещение необходимо немедленно сообщить об этом преподавателю. Разлитую ртуть собирать специальными медными щипцами или с помощью медных пластинок. Щели столов или пола, в которые могла попасть ртуть, засыпать мелким порошком серы или обработать смоченным водой хлоридом железа(III).

Работа с кислотами и едкими веществами

- ◇ Концентрированные кислоты, ангидриды и галогенангидриды кислот, аммиак и амины переливать только через воронку и в вытяжном шкафу.
- ◇ При разбавлении концентрированной серной кислоты вливать кислоту в воду небольшими порциями (**не наоборот!**) и осторожно перемешивать.
- ◇ При растворении в воде концентрированной серной кислоты, при приготовлении хромовой смеси, при смешивании концентрированных серной и азотной кислот, при приготовлении концентрированных растворов щелочей пользоваться только химической посудой из термостойкого стекла (сильное разогревание!). По той же причине не наливать горячие жидкости в толстостенную посуду и приборы, не предназначенные для нагревания.
- ◇ Измельчение едких щелочей, иода и других агрессивных веществ производить в перчатках в вытяжном шкафу.

Работа с легковоспламеняющимися и взрывоопасными веществами

В органическом синтезе используются разнообразные растворители, в том числе летучие. Пары многих растворителей – эфира и сложных эфиров, спиртов, бензола, ацетона и др. – способны легко воспламениться. Для них существует специальный термин – легковоспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ). В этом отношении особенно опасен диэтиловый эфир, имеющий низкую температуру самовоспламенения, равную 164 °С, и широкий интервал взрываемости смеси паров с воздухом (нижний порог взрываемости 36.5 г/м³, верхний – 232 г/м³).

Следует запомнить **правила работы с ЛВЖ** и выполнять их.

- Не держать ЛВЖ вблизи огня или вблизи нагревательных приборов.
- Не нагревать ЛВЖ на открытом огне, вблизи от огня или же в открытых сосудах. При кипячении и перегонке использовать эффективные холодильники, для нагревания – водяные бани, колбонагреватели или специальные электроплитки с закрытой спиралью.
- Не хранить ЛВЖ в тонкостенной посуде с плотно закрытой пробкой.
- Не выливать ЛВЖ в раковину.
- Если в лаборатории по какой-либо причине оказалось пролито значительное количество ЛВЖ, необходимо немедленно погасить все горелки, отключить все электрические щитки и электроприборы и открыть окна.

Помимо ЛВЖ, еще одним источником опасности возникновения пожара являются металлический натрий (в меньшей степени – литий, работа с калием и остальными щелочными металлами в практикуме запрещена), гидриды и амиды металлов.

Работа с металлическим натрием

- ◇ **Проводится только под наблюдением преподавателя!**
- ◇ Натрий хранят в хорошо закрывающихся банках под слоем инертного высококипящего растворителя.
- ◇ При работе с натрием обязательно надевают защитные очки и резиновые перчатки.
- ◇ Натрий берут пинцетом или щипцами. Резать и взвешивать металлический натрий следует только под слоем инертного растворителя.

Перед помещением натрия в реакционный сосуд уже взвешенные и нарезанные кусочки быстро по одному промакивают фильтровальной бумагой. Каждый следующий кусочек вынимают из растворителя и промакивают только после того, как предыдущий помещен в реакционный сосуд.

- ◇ При проведении реакций с натрием обратные холодильники используют с осторожностью, так как конденсирующаяся снаружи холодильника влага при извлечении холодильника или при использовании негерметичных пробок или шлифов может попасть в реакционную смесь. Кроме того, плохо закрепленные водяные шланги могут быть сорваны напором воды.
- ◇ Обрезки натрия складывают в специально предназначенную для них емкость – вместе с крупными кусками их не хранят. Небольшие количества остатков натрия лучше немедленно гасить этанолом.
- ◇ В случае загорания металлический натрий следует **тушить песком или углекислотными огнетушителями**. Химические пенные или бромэтиловые огнетушители использовать **категорически нельзя!**

Работа с гидридами металлов и амидом натрия

- ◇ Гидриды металлов и амид натрия представляют собой неустойчивые по отношению к кислороду (гидриды) и влаге (гидриды и амиды) вещества. С водой они реагируют со взрывом, причем в случае гидридов в процессе бурной реакции с водой выделяется водород, что может привести ко вторичному, объемному взрыву гремучего газа. Поэтому при работе с этими веществами необходимо исключить любую возможность их контакта с водой.
- ◇ Взвешивать гидриды металлов и амид натрия следует в прозрачной стеклянной посуде и по возможности быстро, непосредственно перед помещением в подготовленный реакционный сосуд.
- ◇ Все эксперименты с гидридами металлов и амидом натрия следует проводить в вытяжном шкафу.
- ◇ В случае воспламенения гидрида следует отойти на безопасное расстояние и подождать, пока он сгорит (гидриды горят быстро, однако при горении LiAlH_4 возможен взрыв – поэтому целесообразно ограничиться только контролем за нераспространением очага возгорания).

Правила обращения со стеклом

- Все операции по резке стекла, надеванию резиновых шлангов и т. д. следует проводить осторожно, не делая резких движений и избегая больших усилий, защитив руки сложенным в несколько слоев куском ткани. Резиновые перчатки (даже толстые) от порезов не предохраняют!
- Разламывание надрезанных напильником или алмазной пилкой¹ стеклянных трубок или палочек выполнять резким и в то же время не сильным движением, разводя руки в стороны, чтобы не порезать их краями стекла.
- Вставляя в пробку или в затвор механическую мешалку, стеклянную палочку, термометр или стеклянную трубку, следует держать их рукой как можно ближе к вставляемому концу, выполняя «ввинчивающие» движения. При этом нельзя упирать пробку или затвор в ладонь руки. В качестве смазки можно использовать глицерин.
- Не нагревать толстостенную литую посуду. При выполнении простейших стеклодувных операций следует надевать защитные очки или маску и не забывать о том, что раскаленное стекло внешне ничем не отличается от холодного. **Нельзя оставлять** рядом со стеклодувной горелкой или на столе куски разогретого стекла, а помещать их в специальную емкость рядом с горелкой.
- При запаивании ампул с жидкими образцами их необходимо предварительно охлаждать льдом или охлаждающей смесью.

А1.3. Первая помощь при ожогах, отравлениях и других несчастных случаях

В СЛУЧАЕ ЛЮБОГО, ДАЖЕ НЕЗНАЧИТЕЛЬНОГО НА ПЕРВЫЙ ВЗГЛЯД ПРОИСШЕСТВИЯ НЕМЕДЛЕННО ПОСТАВИТЬ В ИЗВЕСТНОСТЬ ПРЕПОДАВАТЕЛЯ!

- При легких термических ожогах пораженное место обмыть струей холодной воды, промыть спиртом, а затем смазать глицерином или борным вазелином. При сильных ожогах пораженное место обмыть струей холодной воды и вызвать врача.
- При ожогах бромом пораженное место тщательно обмыть струей холодной воды, а затем 10%-м раствором тиосульфата натрия. После вдыхания паров брома следует понюхать разбавленный раствор аммиака и выйти на свежий воздух. **При любом поражении бромом глаз или дыхательных путей следует немедленно поставить в известность преподавателя и отправить пострадавшего в лечебное учреждение для оказания квалифицированной помощи.**

¹ Удобнее всего использовать алмазное полотно для ножовки или алмазные надфили.

- При ожогах фенолом или его раствором протереть побелевший участок кожи спиртом до тех пор, пока не восстановится нормальный цвет кожи, затем промыть пораженный участок водой и наложить компресс из ваты или марли, смоченной глицерином.
- При ожогах концентрированными растворами кислот обмыть обожженное место струей холодной воды, а затем 3%-м раствором соды. При попадании кислоты в глаза промывать под струей холодной воды в течение 5 минут и обратиться к врачу.
- При ожогах концентрированными растворами щелочей обмыть кожу струей холодной воды, а затем 1%-м раствором борной кислоты. Аммиак и амины почти не действуют на кожу, однако при попадании в глаза могут вызвать их сильное поражение. **При попадании щелочей и других оснований в глаза следует немедленно промыть их струей воды**, одновременно поставив в известность преподавателя. Промывание продолжать в течение нескольких минут, немного приподнимая глазное веко. При попадании в глаза щелочи или оснований в любом случае следует обратиться к врачу – даже при отсутствии неприятных ощущений!
- При случайном попадании реактивов внутрь организма немедленно выпить не менее стакана воды и поставить в известность преподавателя.
- При неосторожном изгибании трубок, вставлении трубки или термометра в отверстие колбы возможны порезы и ранения. При порезах в первую очередь необходимо удалить из раны осколки стекла, края раны дезинфицировать 3%-м спиртовым раствором иода, а затем наложить стерильную повязку. При сильных кровотечениях следует наложить жгут выше раны и вызвать врача.

A1.4. Тушение местных возгораний и горящей одежды

- В случае воспламенения горючей жидкости следует перекрыть газовые краны, отключить щитки электропитания, затем прикрыть пламя асбестовым полотенцем, засыпать его песком или воспользоваться углекислотным огнетушителем. Растворимые в воде ЛВЖ (спирт, ацетон и т. п.), если воспламенилось небольшое их количество, можно тушить водой.
- При воспламенении нерастворимого в воде вещества (эфир, бензол, гексан и т. п.) воду применять для тушения нельзя – это может вызвать увеличение площади горения. В этом случае пламя следует гасить песком или использовать огнетушитель. При возгорании нагретых приборов, содержащих диэтиловый эфир, огнетушитель используют для того, чтобы воспрепятствовать распространению пожара, ни в коем случае не направляя струю огнетушителя непосредственно на прибор – тушить такие приборы, как правило, бесполезно, в то же время при контакте горячей емкости со струей из огнетушителя возникает опасность взрыва.

- В случае воспламенения одежды ни в коем случае не следует бежать. Следует быстро отойти от очага возгорания и лечь на пол, чтобы дать возможность находящимся в лаборатории сотрудникам набросить на вас войлочное одеяло или, в крайнем случае, лабораторный халат, и сбить пламя¹. Разумной мерой предосторожности является использование лабораторных халатов из толстой хлопчатобумажной ткани на кнопках – такой халат прогорает не мгновенно, и в то же время может быть снят за несколько секунд.

A2. ЛАБОРАТОРНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА И ПРИБОРЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ СИНТЕЗА И ВЫДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

A2.1. Основные виды лабораторной посуды

В лабораториях работают в химической посуде двух типов, различающихся наличием или отсутствием шлифованных соединений.

Не имеющее шлифов изделия, как правило, является «самодостаточным» (лабораторный стакан, колба для кристаллизации вещества или чашка для его нагревания) и лишь в некоторых случаях имеет стеклянные трубки – отводы переменного диаметра («оливки») для подсоединения шлангов при сборке приборов с «мягким» соединением частей. Ранее в лабораторной практике широко использовались резиновые и корковые пробки, сейчас это редкость.

В основном **стеклянная** лабораторная посуда представлена предметами, имеющими стандартные шлифы. Из этих предметов, собственно, и монтируются приборы для синтеза и выделения соединений.

Существует несколько основных типов **шлифованных соединений**, отличающихся по форме (конические, сферические, цилиндрические). Наиболее распространенными являются **конические** (рис. 1). Шлифы обозначаются по диаметру нижнего основания, причем в обозначении указывается только его целочисленная часть. Так, если говорят о «14-м шлифе», подразумевают «шлифованное соединение с диаметром основания (меньшим диаметром) 14.5 мм». Шлифованный снаружи конус носит название «кern», а соответствующая ему шлифованная изнутри коническая трубка – «муфта». Наиболее часто встречаются шлифованные соединения с диаметрами 10, 14.5, 19 и 29 мм (обозначаются НШ 10, НШ 14, НШ 19 и НШ 29).

Шлифованная деталь многих приборов – краны. В импортной стеклянной посуде они имеют стандартную «конусность» и являются взаимозаменяемыми. Во многих случаях внутренняя часть таких кранов изготовлена из

¹ При попадании горячей жидкости на одежду стоящего человека в первую очередь страдают лицо и волосы. Ложась на пол, вы выводите голову из зоны пламени и даете возможность его сбить.

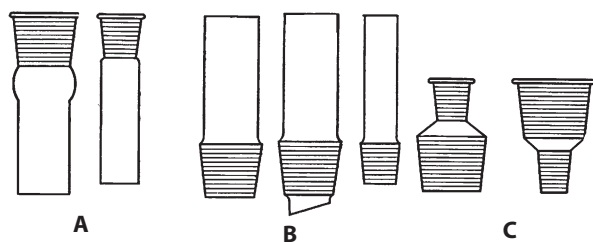


Рис. 1. Стандартные конусные шлифованные соединения: **А** – муфты; **В** – краны; **С** – шлифованные переходы

тефлона. Наряду с импортной посудой химические лаборатории используют посуду собственного изготовления. Важно, что ее краны обычно имеют **индивидуальную шлифовку** и не могут быть переставлены из одного прибора в другой. Поэтому при сборке и мытье посуды следует тщательно следить за тем, чтобы **не перепутать** и **не разбить** стеклянные краны: иногда один разбитый кран – это фактически потеря всего прибора.

Лабораторные стаканы (рис. 2) в первую очередь отличаются от привычных бытовых наличием носика (для удобства переливания жидкостей). Они могут быть изготовлены из различных материалов – стекла, фарфора, полипропилена – и предназначены для различных целей. *Полипропиленовые* стаканы используют для взвешивания инертных по отношению к насыщенным углеводородам веществ, сбора фракций при хроматографии и иных процедур, не требующих нагревания или охлаждения. *Стеклянные* стаканы (в особенности термостойкие) используются также для проведения химических реакций и перекристаллизации веществ. Приготовление растворов, сопровождающееся сильным разогреванием (разбавление H_2SO_4 , растворение щелочей, приготовление хромпика) удобно проводить в термостойких *фарфоровых* стаканах и кружках: фарфоровые изделия заметно прочнее стеклянных.

Колбы – основная лабораторная посуда. В зависимости от назначения они различаются по форме, объему, по наличию или отсутствию шлифов, по числу

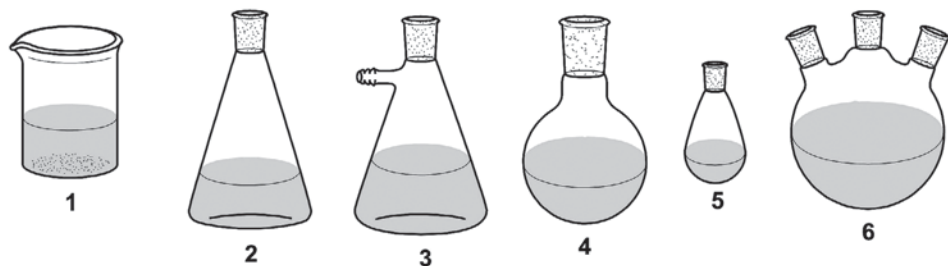


Рис. 2. Лабораторный стакан (1) и колбы: коническая (Эрленмейера) (2); коническая с отводом (Бунзена) (3); круглодонная одногорлая (4); грушевидная одногорлая (приемник) (5); круглодонная трехгорлая (6)

горл и отводов, а также типом и толщиной стекла, из которого изготовлены. Синтезы органических соединений в основном проводят в колбах – при этом нужный вид колбы выбирают исходя из конструкции прибора, а также условий проведения реакции (нагревание или охлаждение, необходимость перемешивания и тип используемой мешалки, необходимость кипячения с обратным холодильником и т. д.). Универсальными для проведения реакций являются двух/трехгорлые круглодонные колбы из термостойкого стекла умеренной толщины. В таких колбах можно проводить реакции при перемешивании мешалками любого типа, при нагревании и сильном охлаждении; шлифованные горла колб используют для установки холодильников, капельных воронок, термометров и различных специальных насадок. Конические и другие плоскодонные колбы также можно использовать для проведения реакций, однако в основном их применяют для хранения веществ и растворов; наличие шлифа позволяет надежно закрывать их пришлифованными пробками. Конические колбы с отводом (**колбы Бунзена**) выполнены из толстого стекла и предназначены для фильтрования под уменьшенным давлением. Тонкостенные плоскодонные колбы **категорически нельзя вакуумировать из-за опасности взрыва**. Одногорлые грушевидные колбы, имеющие различные шлифы в зависимости от объема (14 для 5–100 мл, 29 для 100–250 мл), используют как **приемники**; они обычно выполнены из термостойкого стекла с достаточно толстыми стенками и предназначены для сбора фракций при перегонке (в том числе вакуумной), высушивания в вакууме и временного хранения жидких веществ. Перечисленные основные типы колб изображены на рис. 2.

Кроме того, в лабораторной практике используются колбы, специально предназначенные для перегонки веществ. Наиболее распространенными из них являются колбы **Вюрца**, **Фаворского** и **Кляйзена** (см. рис. 3). Они имеют вертикальные шлифы – муфты (для термометра и капилляра) и нисходящий шлиф – керн для присоединения холодильника. Между собственно колбой и этим керном может располагаться дефлегматор (см. рис. 3)¹.

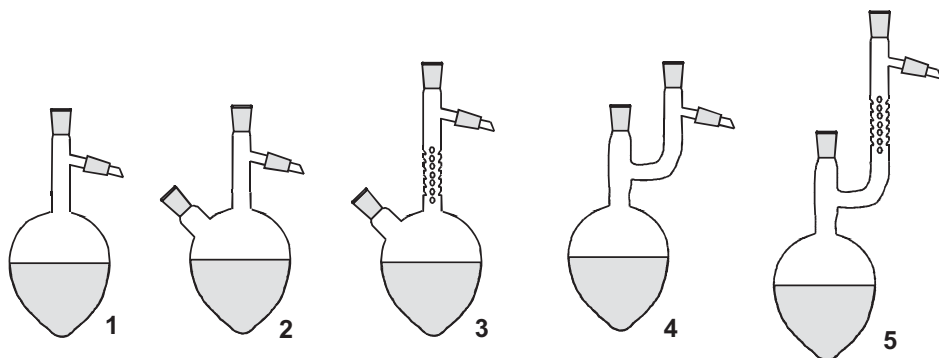


Рис. 3. Колбы для перегонки: 1 – Вюрца; 2 и 3 – Фаворского; 4 и 5 – Кляйзена; 3 и 5 – с дефлегматором «елочка»

¹ В лабораторной практике для перегонки небольших количеств веществ часто используют колбы Кляйзена с припаянным прямым холодильником.

[. . .]

Это учебное пособие нового типа для студентов вузов.

Здесь вы найдете не только подробные методики синтеза почти 800 органических соединений различных классов, но и необходимые теоретические сведения о методах исследования веществ в органической химии (прежде всего, методы спектроскопии, ЯМР), а также справочную информацию, которая поможет вам при интерпретации спектров синтезированных соединений.

Эту книгу полезно иметь на полке в любой органической лаборатории как удобное справочное руководство.

Авторы пособия – опытные преподаватели химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова. Все они ведут большую научную работу в различных областях органической химии.



В первом ряду (слева направо): Е. Д. Матвеева, академик РАН, зав. кафедрой органической химии Н. С. Зефиоров, Л. И. Ливанцова.

Во втором ряду (слева направо): профессор И. Э. Нифантьев, профессор В. И. Теренин, М. В. Ливанцов, П. В. Ивченко.