

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
«МИСИС»  
НОВОТРОИЦКИЙ ФИЛИАЛ

Кафедра математики и естествознания

**С.А. Крылова**  
**Д.И. Алексеев**

## **СИНТЕЗЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

### **ПРАКТИКУМ**

для студентов, обучающихся по направлению подготовки  
18.03.01 Химическая технология  
всех форм обучения



Новотроицк, 2023

УДК 547:542.913(076.5)

ББК 24.2я73

К 85

**Рецензенты:**

Доцент кафедры «Химии» ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г. И. Носова»,  
к.х.н. **Е.В. Тарасюк**

Начальник коксохимической лаборатории АО «Уральская Сталь»  
**Е.А. Миленина**

Крылова С.А., Алексеев Д.И. Синтезы органических веществ. - Новотроицк:  
НФ НИТУ «МИСИС», 2023. – 109 с.

Практикум предназначен для студентов, обучающихся по программе бакалавриата направления подготовки 18.03.01 Химическая технология и изучающих дисциплину «Органическая химия». В учебном издании кратко изложены основные теоретические вопросы, связанные с теорией эксперимента, общие приемы и методы в лаборатории органического синтеза, подробно описаны методики синтеза, для самостоятельной работы приводятся тесты и контрольные вопросы.

Практикум может быть также рекомендован студентам при изучении других дисциплин, связанных с органической химией и синтезами органических веществ, в том числе и по другим направлениям подготовки.

*Рекомендовано Методическим советом НФ НИТУ «МИСИС»*

**ISBN 978-5-903472-34-5**

© ФГАОУ ВО «Национальный  
исследовательский технологический  
университет «МИСИС»,  
Новотроицкий филиал, 2023.

## Содержание

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ .....	5
ВВЕДЕНИЕ .....	6
1 ОБЩИЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ И ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА.....	10
1.1 Общие правила работы .....	10
1.2 Меры предосторожности при работе .....	11
1.3 Необходимые действия и первая помощь в экстренных ситуациях.....	13
2 ЛАБОРАТОРНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ.....	15
3 МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ.....	27
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ.....	27
3.1 Осушение жидкостей .....	27
3.2 Фильтрование .....	28
3.3 Перегонка .....	29
3.4 Экстракция .....	33
3.5 Кристаллизация и перекристаллизация .....	34
3.6 Подтверждение состава и строения полученного органического.....	37
соединения .....	37
4 МЕТОДЫ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ.....	43
4.1 План оформления лабораторной работы по синтезу.....	43
4.2 Алкилирование .....	44
Лабораторная работа «Синтез дибутилового эфира».....	49
4.3 Галогенирование .....	52
4.3.1 Замещение гидроксильной группы спиртов галогеном.....	53
4.3.2 Замещение гидроксильной группы кислот галогеном .....	55
4.3.3 Присоединение галогена по кратной связи .....	55
4.3.4 Прямое замещение водорода галогеном.....	56
Лабораторная работа «Синтез бромистого этила (бромэтана)».....	58
4.4 Ацилирование .....	62
Лабораторная работа «Синтез уксусноэтилового эфира (этилацетата)» .....	67
Лабораторная работа «Синтез ацетилсалициловой кислоты (аспирина)».....	70
4.5 Нитрование.....	74
Лабораторная работа «Синтез нитробензола» .....	78
4.6 Окисление .....	83
4.6.1 Общие представления об окислении органических соединения .....	83
4.6.2 Общие сведения об окислении сахарозы.....	88
Лабораторная работа «Синтез щавелевой (этандиовой) кислоты» .....	90
4.6.3 Общие сведения об окислении спиртов.....	94
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	98

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	99
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	101

## УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

Ниже приводятся условные обозначения величин, встречающихся в учебном пособии и их единицы измерения.

$d$  – плотность, г/см<sup>3</sup> (г / мл)

$C$  – концентрация, моль/ дм<sup>3</sup> (моль / л)

$k$  - константа скорости реакции, (с<sup>-1</sup> если порядок реакции =1, м<sup>3</sup>/(моль·с) если порядок реакции =2 и т.д.);

$M$  – молярная масса, г/моль

$m$  – масса, г

$n$  – количество вещества, моль

$n_D^{20}$  – показатель преломления жидкостей

$r$  - скорость гомогенной химической реакции, моль/(л·с);

$T(t)$  – температура, К (°С)

$V$  – объем, дм<sup>3</sup> (л)

$\omega$  – массовая доля, %

Ac - ацетатная группа с химической формулой CH<sub>3</sub>CO и структурной формулой -C(=O)-CH<sub>3</sub>

б/в – безводный

ЛВЖ – легковоспламеняющаяся жидкость

ЛУК – ледяная уксусная кислота

Me - метильная (CH<sub>3</sub>) группа

ЭА – этилацетат

E - электрофил

N - нуклеофил

R - углеводородный радикал в формуле молекулы органического вещества

Обозначение механизмов реакций:

A<sub>N</sub> – нуклеофильное присоединение

A<sub>E</sub> – электрофильное присоединение

A<sub>R</sub> – радикальное присоединение

S<sub>N</sub> – нуклеофильное замещение

S<sub>E</sub> – электрофильное замещение

S<sub>R</sub> – радикальное замещение

## ВВЕДЕНИЕ

**Органический синтез** – раздел органической химии и химической технологии, нацеленный на получение органических соединений с заданными физическими, химическими и биологическими свойствами и изучающий свойства полученных соединений и их строение (идентификация).

Органический синтез осуществляется как в лабораториях, так и на производстве и играет фундаментальную роль в становлении органической химии как науки и в её дальнейшем развитии. В промышленных масштабах синтезируются многие лекарственные препараты, растворители, реактивы. Различают тяжелый и тонкий органический синтез.

**Тяжелый, или основной органический синтез** – промышленное много-тоннажное производство органических веществ, основанное на переработке природного сырья – нефти, природных горючих газов, нефтяных попутных газов и газов нефтепереработки.

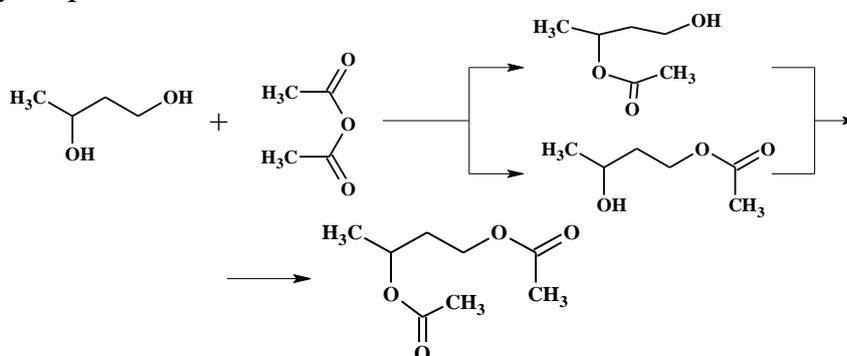
**Тонкий органический синтез** – промышленное малотоннажное производство органических веществ сложного строения, характеризующееся много-стадийностью, высокой точностью и сложностью производственных процессов.

Целью любого синтеза является получение одного, либо *преимущественно одного* продукта в смеси продуктов реакции. Для этого необходимо, чтобы отдельные стадии реакции протекали **селективно**.

В органической химии различают следующие типы селективности:

- хемоселективность;
- региоселективность;
- стереоселективность.

**Хемоселективность** - предпочтительное протекание по одной из нескольких родственных, но химически различных функциональных групп (таблица П1 Приложения) субстрата:



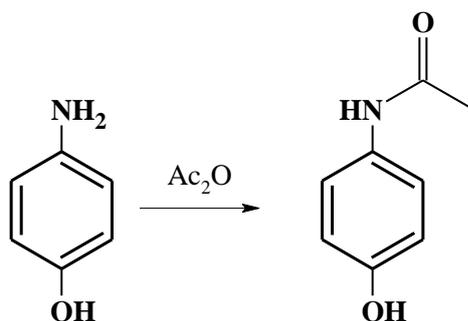
Хемоселективность может проявляться, если, например, в соединении есть две одинаковые функциональные группы, имеющие неодинаковую реакцион-

ную способность. В этом случае более реакционноспособная группа будет реагировать первой:

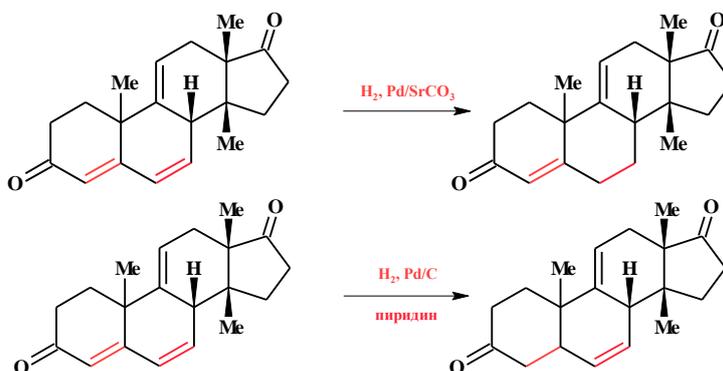


Ас - ацетатная группа с химической формулой  $\text{CH}_3\text{CO}$  и структурной формулой  $-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$

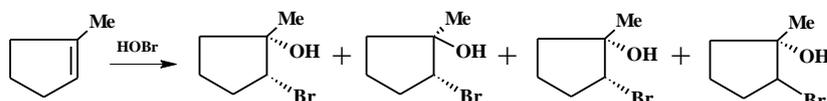
При наличии в соединении функциональных групп с неодинаковой реакционной способностью в первую очередь будет реагировать более реакционноспособная группа (например, аминогруппа при ацилировании более реакционноспособна, чем гидроксильная группа):



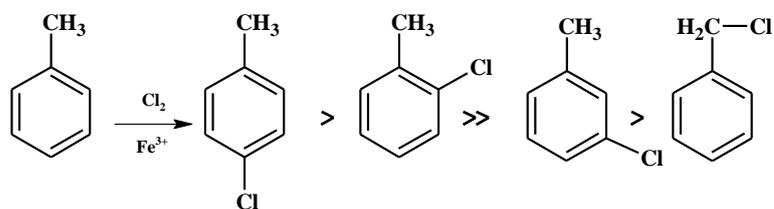
Хемоселективность каталитического гидрирования определяется различной скоростью процесса для разных функциональных групп в зависимости от природы катализатора:



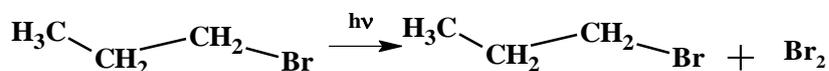
**Регioseлективность** – явление, при котором в химической реакции один путь разрыва и образования связей преобладает над остальными возможными путями (избирательность по отношению к определенному положению в молекуле). В результате реакции образуется несколько структурно изомерных продуктов:



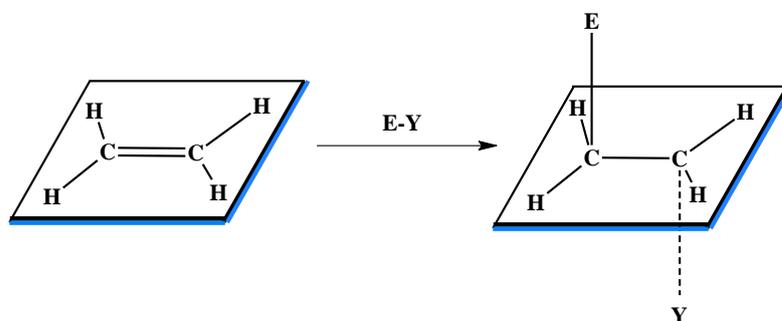
Явление региоселективности обусловлено конкуренцией между различными группами молекулы вследствие их разной способности образовывать связи. Например, при хлорировании толуола преобладающим продуктом является продукт пара-замещения:



Или преимущественное образование 2-бромпропана (1-бромпропан практически не образуется) при бромировании пропана:



**Стереоселективность** – предпочтительное образование в реакции одного из нескольких возможных пространственных изомеров. Например, стереоселективность в реакции электрофильного присоединения реагента EY к этилену проявляется в преимущественном образовании транс-изомера:



Селективность обеспечивается различными способами:

- 1) Выбором подходящей реакции
- 2) Варьированием реагентов
- 3) Избирательной активацией альтернативных реакционных центров субстрата
- 4) Защитой функциональных групп

Важным этапом подготовки синтеза является планирование синтеза. При планировании синтеза учитываются следующие факторы:

- доступность исходных веществ;
- выбор пути, дающего наибольший выход;

- выбор пути, связанного с наименьшим числом стадий;
- экономичность синтеза, стоимость реагентов, исходных веществ;
- трудоемкость синтеза, затраты времени;
- легкость выделения и очистки продуктов реакции, их устойчивость;
- условия техники безопасности, токсичность используемых реагентов и продуктов;
- утилизация отходов и др.

Планирование синтеза обычно ведут в двух направлениях:

- от исходного к целевому (синтетический);
- от целевого к исходному (ретросинтетический).

В общем случае, самым хорошим считается самый короткий путь синтеза, т.к. он обычно дает наибольший выход целевого продукта.

Основные методы органического синтеза можно разбить на три группы:

1) конструктивные, ведущие к образованию новых связей С–С, назначение которых – построение скелета будущей молекулы (например, реакция Гриньяра, реакция Фриделя-Крафтса, цикло – присоединение);

2) деструктивные, ведущие к разрыву определенных связей С–С с целью удаления той или иной группировки из молекулы после того, как ее роль в синтезе выполнена (например, декарбоксилирование, периодатное окисление диолов);

3) методы трансформации функциональных групп. Последнее важно для введения в молекулы исходных или промежуточных соединений функциональных групп и их защиты, требующихся для осуществления очередной конструктивной реакции, а на заключительных стадиях синтеза - для введения необходимых функциональных групп в целевое соединение.

Для более подробного ознакомления с принципами планирования синтеза, методами и приемами можно ознакомиться в источниках [1-12].

Для углубленного изучения и повторения теоретического материала по органической химии рекомендуется обратиться, например, к следующим источникам [13-16].

# 1 ОБЩИЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ И ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Приступая к выполнению органического синтеза, необходимо помнить, что химическая лаборатория – это место повышенной опасности. Необходимо, в первую очередь, твердо усвоить общие правила работы и правила техники безопасности в лаборатории органической химии, знать меры предупреждения и предотвращения несчастных случаев, уметь оказывать первую помощь себе и окружающим. При выполнении лабораторных работ студентам необходимо строго следовать методикам синтеза и указаниям преподавателя и помнить, что поспешность и невнимательность в работе могут привести не только к ошибкам, но и к тяжелым последствиям.

## 1.1 Общие правила работы

– 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 (подразделы 1.2 и 1.3).

– Во время работы в химической лаборатории необходимо соблюдать тишину, порядок, чистоту, рационально планировать порядок своих действий, выполнять их быстро, но без суеты; аккуратно и осторожно обращаться с химической посудой, приборами и реактивами.

– Для выполнения каждого синтеза необходимо заранее подготовить и освободить место для его проведения. Необходимые для выполнения эксперимента посуда и реактивы должны находиться на этом месте. Недопустимо загромождать это 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 в случае их наличия.

– Любой прибор, содержащий движущиеся или нагревающиеся части, а также предназначенный для работы под отличным от атмосферного давлением, должен быть предварительно проверен «вхолостую», без загрузки растворителей, реагентов, реакционных смесей.

– При сборке приборов внимательно необходимо следить, чтобы в них в процессе работы не могло создаваться избыточное давление (опасность взры-

ва!).

– Крайне не рекомендуется заглядывать сверху в любые открытые емкости с химическими соединениями.

– Запрещается оставлять работающие лабораторные установки, а также включенные приборы без присмотра.

– Работы необходимо проводить в спецодежде (лабораторный халат и т.п.), содержать в чистоте рабочий стол.

– Все записи по синтезам необходимо проводить в лабораторном журнале. Записи на отдельных листочках не допустимы. Запрещается вести записи в лабораторном журнале непосредственно под тягой или рядом с приборами для проведения синтеза или выделения продуктов.

– 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 (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 агрессивных неорганических реагентов и любые органические вещества. Для этих целей имеются специальные склянки в вытяжных шкафах.

– В лаборатории категорически запрещается принимать пищу, пить воду и другие напитки, курить и т.д.

## 1.2 Меры предосторожности при работе

### *Работа с ядовитыми и едкими веществами*

Большинство химических соединений в большей или меньшей степени **токсичны**. 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 следующие правила:

– Пользоваться защитными очками и защитными масками (при необходимости).

– Пользоваться вытяжным шкафом. При этом:

а) дверцы шкафа оставлять на указанном преподавателем уровне;

б) не заглядывать внутрь шкафа;

в) приборы, содержащие ядовитые или агрессивные газы или пары, разбирать под тягой; выносить из-под тяги только после вытеснения последних воздухом; при необходимости обрабатывать дегазирующим раствором, указанным преподавателем;

г) приступая к работе с хлором, бромом и другими летучими ядовитыми веществами, предупреждать об этом находящихся рядом людей;

д) знать и не загромождать пути срочной эвакуации лаборатории на случай выброса в атмосферу ядовитых веществ.

– Работу с особо опасными веществами (бром, концентрированные кислоты и др.) вести только под наблюдением преподавателя или лаборанта.

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

а) остерегаться вдыхать пары, беречь глаза и руки;

б) при наливании и переливании брома надевать резиновые перчатки, тщательно снимать каплю с края горлышка склянки о край сосуда;

в) помнить о том, что резиновые перчатки достаточно быстро разъедаются бромом и являются лишь временной мерой защиты.

– Концентрированные кислоты, ангидриды и галогенангидриды кислот, аммиак и амины переливать только через воронку и под тягой.

– При разбавлении концентрированной серной кислоты вливать кислоту порциями в воду и слегка перемешивать (не наоборот!).

– При растворении в воде концентрированной серной кислоты, при изготовлении хромовой смеси, при смешивании концентрированных серной и азотной кислот, при приготовлении концентрированных растворов щелочей пользоваться только тонкостенной химической посудой из термостойкого стекла (сильный разогрев!). По той же причине не вливать горячие жидкости в толстостенную посуду и приборы.

– Измельчение едких щелочей, йода и других агрессивных веществ производить в вытяжном шкафу.

### *Работа с легковоспламеняющимися и взрывоопасными веществами*

В органической химии часто приходится работать с органическими растворителями. Пары многих из них (эфиров, спиртов, бензола, ацетона и др.) могут легко воспламеняться. Для них существует специальный термин – легко воспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ). В этом отношении особенно опасен **диэтиловый эфир**, имеющий низкую температуру самовоспламенения, равную 164 °С.

При работе с ЛВЖ следует помнить и выполнять следующие правила:

- Не держать ЛВЖ вблизи огня, в теплом месте или вблизи нагревательных приборов.
- Не нагревать ЛВЖ на открытом огне, на сетке, вблизи огня или же в открытых сосудах.
- Для кипячения и перегонки использовать эффективные холодильники, для нагревания только водяные бани, колбонагреватели или специальные плитки 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, открыть окна и собрать пролитую жидкость тряпкой или полотенцем.

#### *Правила обращения со стеклом*

- Все операции со стеклом (надеванию резиновых шлангов и т.п.) следует проводить осторожно, не делая резких движений и избегая больших усилий, защитив руки сложенным в несколько слоев куском ткани.
- Разламывание надрезанных напильником 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 затвор механической мешалки термометр или стеклянную трубку, следует держать ее рукой как можно ближе к вставляемому концу, выполняя "ввинчивающие" движения, используя при этом глицерин или силиконовую смазку.
- Не нагревать толстостенную посуду.

### **1.3 Необходимые действия и первая помощь в экстренных ситуациях**

#### *При возникновении пожара в лаборатории немедленно:*

- 1) выключить газ, все нагревательные приборы и вентиляцию, удалить с участка возгорания все горючие вещества и предметы;
- 2) начать тушение очага возгорания, используя песок, противопожарные одеяла, огнетушители;
- 3) о сильном пожаре сообщить дежурному в пожарную часть по телефонному номеру 01 или в единую службу по номеру 112 (с мобильного устройства).

*При загрязнении помещения ртутью* необходимо провести демеркуризацию. Для этого механически собрать шарики ртути в склянку, в которую налита вода, а загрязненное место обработать кашицей  $\text{FeCl}_3$ , оставив ее на 3–5 дней.

После чего тщательно промыть 20%-ным раствором  $\text{FeCl}_3$ , затем мыльным раствором и водой.

**При термических ожогах I и II степени** (покраснение кожи, появление пузырей) охладить и промыть обожженное место водой и далее смочить 3%-ым раствором  $\text{KMnO}_4$ . После этого наложить на обожженную поверхность повязку с противоожоговой мазью.

**При ожогах концентрированными кислотами** немедленно промыть обожженное место проточной водой, а затем 1%-ным раствором пищевой соды  $\text{NaHCO}_3$ .

**При попадании щелочи в глаза** немедленно промыть их под струей воды, а затем 1–2%-ным раствором борной кислоты.

**При ожогах бромом** его смывают спиртом и смазывают пораженное место мазью от ожогов.

**При порезах рук стеклом** удалить осколки стекла пинцетом или под сильной струей воды, далее остановить кровотечение 3%-ным раствором перекиси водорода, смазать рану 5%-ным раствором йода и наложить стерильную повязку.

При сильных ожогах, ранениях и острых отравлениях к пострадавшему следует немедленно вызвать врача.

## 2 ЛАБОРАТОРНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ

В лабораториях органического синтеза используют специальную химическую посуду и оборудование. Стеклянная посуда изготавливается из специального стекла, устойчивого к кислотам, щелочам и большинству химических реагентов (кроме фтороводорода и расплавленных щелочей), и обладает сравнительно небольшим коэффициентом линейного расширения.

### *Стаканы*

Стаканы (рисунок 2.1) обычно изготавливаются из термостойкого стекла и бывают различной вместимости (от 50 до 1000 см<sup>3</sup>). Они служат для вспомогательных работ – чаще с водными растворами, реже – с органическими жидкостями.

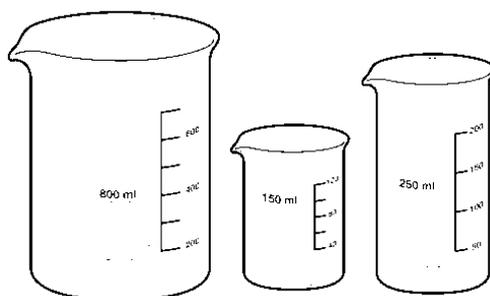
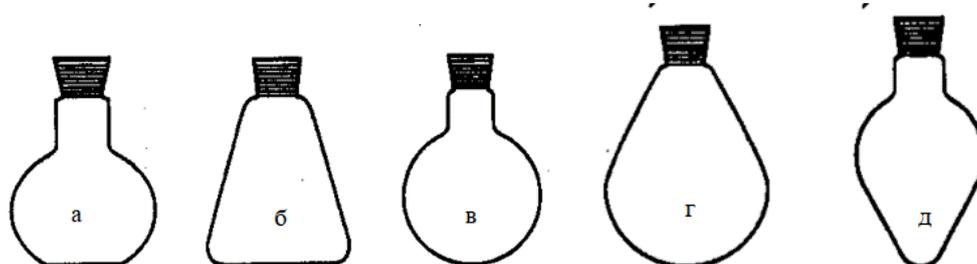


Рисунок 2.1 – Химические стаканы

### *Колбы*

Колбы – основная лабораторная посуда при проведении органического синтеза. Колбы бывают плоскодонные (рисунок 2.2 а,б), круглодонные (рисунок 2.2 в,д).



а, б – плоскодонные; в-д – круглодонные; г – грушевидная; д – яйцевидная

Рисунок 2.2 – Колбы

Плоскодонные и конические колбы обычно используют в качестве приемников при перегонке жидкости, для кристаллизации, а также для приготовления растворов и хранения растворов. Их нельзя применять для нагревания жидких веществ до высоких температур и использовать при вакуум-перегонке.

Круглодонные колбы используют для проведения реакций при повышенной температуре и работы в вакууме. Разновидностью круглодонных колб являются грушевидные (рисунок 2.2 г) и яйцевидные колбы (рисунок 2.2 д).

Грушевидные колбы используются в работах, связанных с нагреванием, их широкое дно прогревается более равномерно. Яйцевидные колбы удобны для концентрирования в них растворов: концентрат собирается в небольшом объеме внизу колбы. Колбы бывают различной вместимости.

Круглодонные колбы изготавливают из специальных сортов стекла. Они могут быть двух-, трехгорлыми и т.д. (рисунок 2.3). Многогорлые колбы обычно применяют для специальных синтезов.

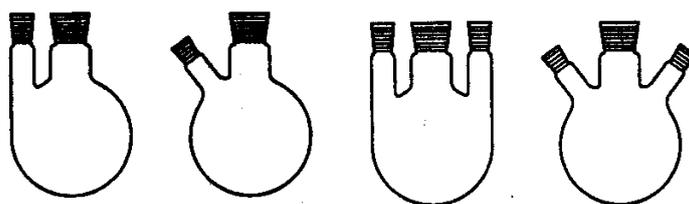


Рисунок 2.3 – Многогорлые колбы

#### Именные колбы

*Колбы конические Эрленмейера* (рисунок 2.4). Используют при титровании, а также для сбора и хранения жидкостей, проведения простых химических реакций, преимущественно не связанных с нагреванием. Нагревают содержимое в них только через асбестированную сетку или на бане



Рисунок 2.4 – Колбы конические Эрленмейера

Круглодонные колбы, снабженные отводной трубкой, называют *колбами Вюрца и Энглера* (рисунок 2.5 а, б). Они предназначены для перегонки жидкости под атмосферным давлением.

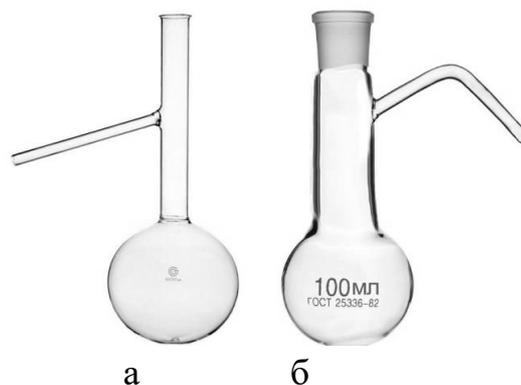


Рисунок 2.5 – Колбы Энглера (а) и Вюрца (б)

Круглодонные колбы с боковым вертикальным ответвлением, имеющим отводную трубку, называются *колбами Клайзена* (рисунок 2.6 а) и используются для перегонки при пониженном давлении. *Колба Фаворского* – круглодонная колба с дефлегматором и отводной трубкой (рисунок 2.6 б), предназначена для перегонки под обычным давлением или вакуумной перегонки.

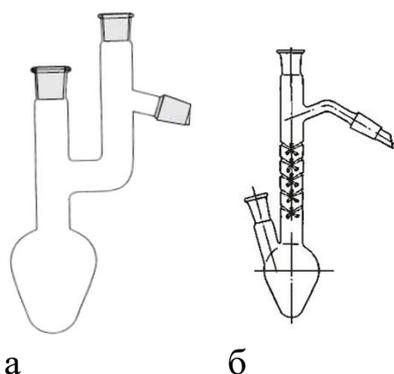


Рисунок 2.6 – Колбы Клайзена (а) и Фаворского (б)

*Колбы Бунзена* и воронки Бюхнера для фильтрования при пониженном давлении (рисунок 2.7). Колба Бунзена – толстостенная колба конической формы с отростком в верхней части (для соединения с вакуумным насосом).

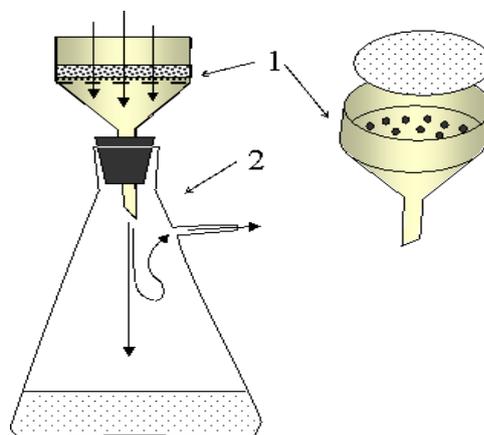


Рисунок 2.7 – Воронка Бюхнера (1) и колба Бунзена (2)

Фарфоровые воронки Бюхнера имеют дырчатое дно, на которое укладывают влажный фильтр, закрывающий все отверстия на дне воронки.

### *Холодильники*

Холодильники предназначены для охлаждения и конденсации паров, образующихся при кипении органических жидкостей.

В зависимости от способа применения различают следующие типы холодильников:

*Прямой холодильник (нисходящий)* – применяется для отгонки жидкости из реакционной колбы. Конденсат, образующийся в холодильнике, стекает вниз по внутренней поверхности холодильника в специальную приёмную колбу.

*Обратный холодильник* – применяется для избежания потерь низкокипящих компонентов из реакционной колбы. Пары кипящей жидкости охлаждаются, а конденсат возвращается в реакционную массу. Устанавливаются вертикально.

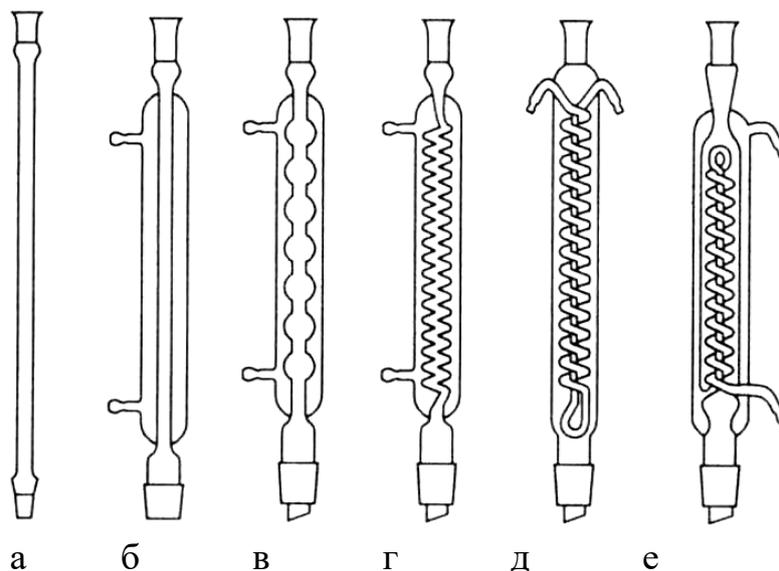
Типы наиболее часто применяемых холодильников изображены на рисунке 2.8.

*Воздушный холодильник* (рисунок 2.8 а). Наиболее простой холодильник, используется только при работе с высококипящими жидкостями (с температурой кипения выше 160 °С).

*Холодильник Либиха* (рисунок 2.8 б) – нисходящий водяной холодильник применяется для перегонки жидкостей с температурой кипения до 160 °С. Охлаждающим средством в нём является проточная холодная вода для веществ с температурой кипения до 120 °С или непроточная вода для веществ с температурой кипения от 120 до 160 °С.

Холодильник Либиха может быть *нисходящим и обратным*. Если он используется как обратный холодильник, то его крепят в штативе строго вертикально; если же как нисходящий, то его крепят с небольшим наклоном (относительно стола) в сторону приемника. Вода и в том, и в другом случае подается через нижний отросток.

При выборе холодильника следует учесть, что чем ниже температура кипения перегоняемой жидкости, тем длиннее должен быть холодильник. При нагревании летучих жидкостей применяют обратные холодильники различных типов.



а – воздушный; б – Либиха; в – обратный шариковый; г – обратный с охлаждаемой спиралью (змеевиковый); д – обратный с охлаждаемой спиралью (Димрота); е – обратный с двойным охлаждением (рубашкой и охлаждающей спиралью)

Рисунок 2.8 – Лабораторные холодильники

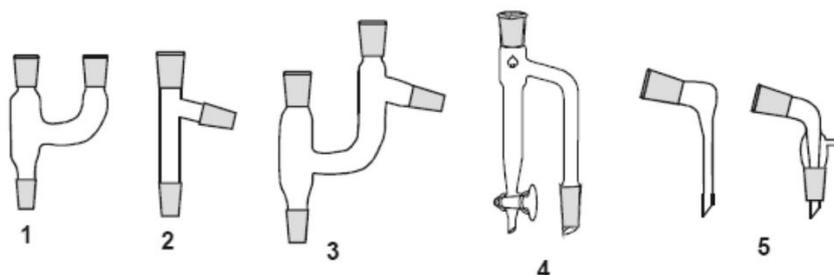
*Шариковый холодильник* (рисунок 2.8 в), используется исключительно как обратный. Поскольку этот холодильник имеет шаровидные расширения (4, 5, 6, 8 шт.), охлаждающее действие такого холодильника эффективнее, чем у холодильника Либиха.

*Змеевиковый (спиральный) холодильник* (рисунок 2.8 г), установленный вертикально с подсоединением отвода из колбы к верхней части холодильника, является одним из наиболее эффективных нисходящих холодильников для низкокипящих веществ. Пары кипящей жидкости попадают непосредственно в длинный змеевик и образующийся конденсат стекает по всему змеевику вниз, успевая хорошо охладиться. Этот холодильник никогда не используются как обратный, так как конденсат, который недостаточно хорошо стекает по виткам спирали, может быть выброшен из холодильника и послужить причиной несчастного случая.

*Змеевиковый холодильник Димрота* (рисунок 2.8 д), – очень эффективный обратный холодильник для большинства жидкостей. Его можно использовать и в качестве нисходящего, если пренебречь относительно большими потерями дистиллята на змеевике. Однако такой холодильник не подходит в качестве обратного для низкокипящих веществ, таких как диэтиловый эфир или дихлорметан. Для них используется холодильник, сочетающий в себе принципы холодильников Либиха и Димрота (рисунок 2.8 е), у которого имеется внешняя «рубашка» и внутренний змеевик, в которые одновременно подаётся проточная холодная вода.

### Аллонжи и насадки

В органическом синтезе используются самые разные по конструкции насадки – спаянные под нужными углами трубки со шлифами разного диаметра (рисунок 2.9). Они обычно вставляются в колбы и используются для монтажа лабораторных приборов из отдельных предметов (колб, холодильников, капельных воронок, термометров и т.д.). Для проведения нескольких операций одновременно (например, для нагревания с обратным холодильником при перемешивании с одновременным добавлением вещества в реакционную смесь и т.д.) используют *форшотсы*. *Форшотсы* – это специальные U или Ш-образные насадки на колбу (рисунок 2.9, поз. 1). Они бывают различных видов – со шлифами и без них.



1 - двурога́я насадка; 2 - насадка Вю́рца; 3 - насадка Кля́йзена; 4 - насадка Дина-Старка; 5 - аллонжи

Рисунок 2.9 – Насадки и аллонжи

*Наса́дка Вю́рца* – соединительный элемент между колбой-источником и холодильником (например, холодильником Либиха) – прямого типа (рисунок 2.9, поз. 2).

*Наса́дка Кля́йзена* – элемент конструкции для дистилляционной перегонки жидкостей (в том числе под вакуумом) и синтеза химических веществ. Дополнительный шлиф может быть использован для капельной воронки, мешалки и т.д. (рисунок 2.9, поз. 3).

*Наса́дка Дина-Старка* – специально разработанное приспособление для проведения химических реакций, в процессе которых нужно удалять выделяющуюся воду (рисунок 2.9, поз. 4).

*Алло́нжи* – специальные изогнутые насадки, предназначенные для соединения прямых холодильников с приемными колбами (рисунок 2.9, поз. 5).

### Хлоркальциевые трубки

Хлоркальциевые трубки (рисунок 2.10) используются для осушки газов. В качестве влагопоглощающего вещества чаще всего используется гранулированный  $\text{CaCl}_2$ .

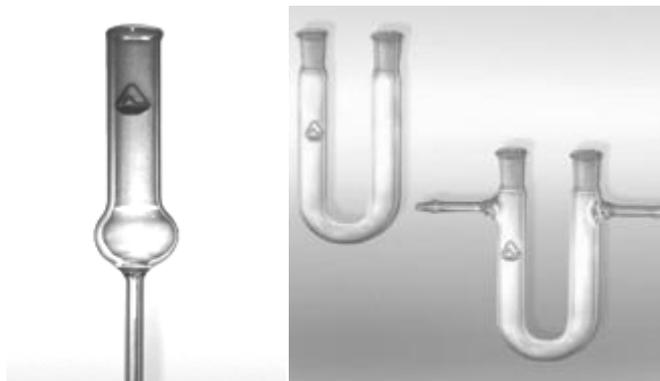


Рисунок 2.10 – Хлоркальциевые трубки

### **Эксикаторы**

Эксикаторы – емкости из толстостенного стекла – предназначены для высушивания твердых веществ. Различают обычные (рисунок 2.11 а) и вакуум-эксикаторы (рисунок 2.11 б). Вещество, которое подвергают сушке, на часовом стекле или в чашке Петри помещают в эксикатор на фарфоровую подставку. В качестве осушающего агента применяют безводные хлорид кальция, сульфат магния, сульфат натрия, натронную известь, гидроксид натрия, оксид фосфора (V) и др. В обычных эксикаторах также может использоваться концентрированная серная кислота.



а – обычный; б - вакуум-эксикатор

Рисунок 2.11 – Эксикаторы

### **Воронки**

Воронки разнообразны по своему устройству и назначению. Для переливания жидкостей и фильтрования при атмосферном давлении применяются *конические химические воронки* (рисунок 2.12 а).

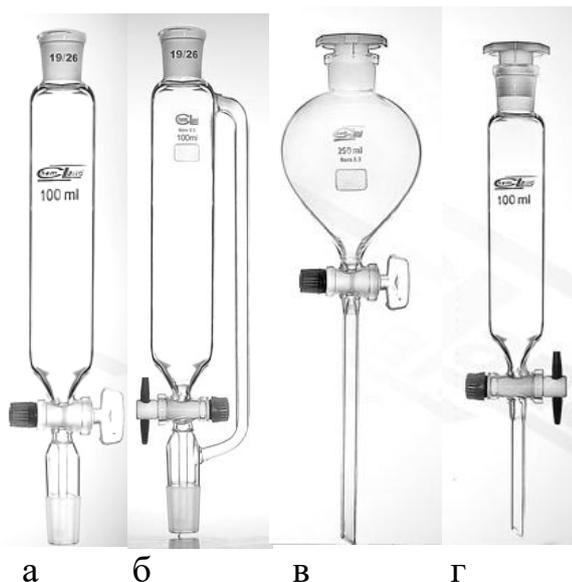


а - простые стеклянные воронки; б - воронка Бюхнера; в - воронка Шотта  
 Рисунок 2.12 – Воронки для переливания жидкостей и фильтрования

Для отделения кристаллических продуктов обычно применяют фильтрование под вакуумом. При этом используют изготовленные из фарфора воронки с плоским дырчатым дном (*воронки Бюхнера*) (рисунок 2.12 б), а также воронки со вплавленной пластинкой из пористого стекла (*воронки Шотта*) (рисунок 2.12 в).

*Капельные воронки* используются для приливания жидкости к реакционной смеси и представляют собой цилиндрические или конические емкости с муфтой сверху а также краном и керном снизу (рисунок 2.13 а). Перед работой с капельной воронкой шлиф стеклянного крана необходимо слегка смазать вакуумной смазкой и обязательно проверить, не протекает ли кран в закрытом положении. Более удобными и универсальными являются воронки с обводом (компенсатором давления, впаянной «до» и «после» крана стеклянной трубкой) (рисунок 2.13 б).

*Делительные воронки* (рисунок 2.13 в, г) применяются для разделения двух несмешивающихся жидкостей.



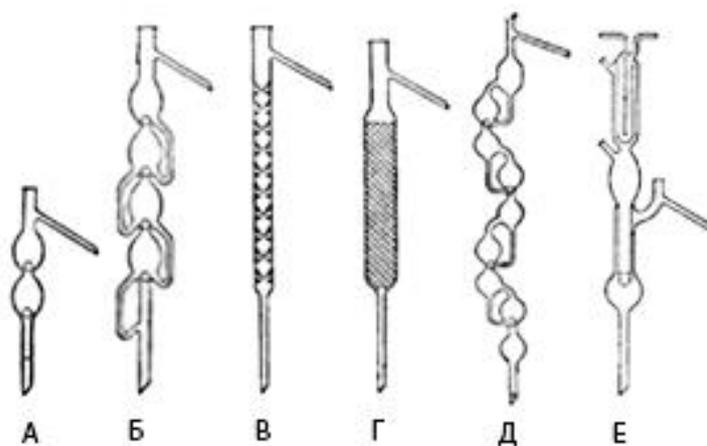
а - простая капельная воронка; б - капельная воронка с обводом;  
 в, г - делительные воронки

Рисунок 2.13 – Капельные и делительные воронки

### ***Дефлегматоры***

Дефлегматоры применяют для более тщательной фракционной перегонки. В верхнее отверстие дефлегматора вставляют термометр, а с помощью отводной трубки (в верхней части) дефлегматор соединяют с холодильником. Дефлегматоры бывают самой различной конструкции (рисунок 2.14).

Сущность действия дефлегматора состоит в том, что при прохождении по нему паров происходит их охлаждение и частичная конденсация, в первую очередь, высококипящего компонента. Конденсирующиеся пары в виде жидкости (флегмы) стекают в перегонную колбу. Это обеспечивает высокую эффективность разделения смеси.



а, б – шариковые; в – елочный; г - с насадкой; д – Арбузова; е – Ганна  
Рисунок 2.14 – Дефлегматоры

### ***Посуда фарфоровая***

Посуда фарфоровая (рисунок 2.15) используется для выпаривания жидкостей (стаканы, чашки), для фильтрования растворов (воронки), для измельчения образцов (ступка с пестиком), для прокаливания веществ (тигли).



Рисунок 2.15 – Посуда фарфоровая

### ***Термометры***

Без термометров не обходится ни одна химическая лаборатория. Чаще все-

го используют ртутные термометры, представляющие собой стеклянные капилляры, имеющие на конце резервуар для ртути (рисунок 2.16).



Рисунок 2.16 – Термометры лабораторные

Обычные химические термометры позволяют измерять температуру от -30 до 360 °С. Наиболее распространены термометры со шкалой в 100, 150, 200, 250, 300 и 360 °С. Для очень точных измерений температур (определение температур плавления и кипения) применяют специальные термометры («нормальные»), имеющие цену деления 0,1 °С. Термометры - очень хрупкие приборы, поэтому с ними нужно обращаться очень осторожно и бережно.

### ***Бани***

В химической лаборатории нагревание проводят в основном при помощи электрических приборов (электроплиток, колбонагревателей и т.д.), часто с применением нагревательных бань (водяных, масляных, песчаных, металлических) (рисунок 2.17).

При выборе нагревателя учитывают необходимую степень и скорость нагревания, а также специальные указания в методике синтеза.

**Водяная баня.** Применяется для получения температур не выше 100 °С. При работе на водяной бане колбу с жидкостью следует погружать в баню таким образом, чтобы уровень жидкости в колбе и в бане были на одном уровне. При нагревании жидкости выше температуры кипения может произойти перегрев, а затем взрывоопасное вскипание. Во избежание этого следует использовать «кипелки» – кусочки неглазурованного фарфора. Ни в коем случае нельзя добавлять «кипелки» к нагретой реакционной массе, это может привести к вскипанию и выбросу реакционной массы, иногда даже через холодильник.

*Водяные бани нельзя использовать при работе с металлическим натрием и калием!*

**Воздушная баня.** Для нагревания выше 100°С часто используют нагревание непосредственно на плитке. При использовании асбестовой сетки обеспечивается равномерность обогрева. Довольно часто воздушные бани использу-

ются для нагревания реакционной массы в фарфоровой посуде.



а – колбонагреватель; б - водяная баня; в - песчаная баня; г - масляная баня  
Рисунок 2.17 – Приборы для нагревания

**Масляные бани.** Применяют для температур от 100 до 250 °С. В качестве наполнителя используют минеральные масла. Максимальная температура, достигаемая с помощью таких бань, зависит от сорта применяемого масла. Лучшим теплоносителем для масляных бань является силиконовое масло, выдерживающее длительное нагревание до 300-360 °С.

*Недопустимо попадание воды в баню, так как масло при нагревании начинает пениться и разбрызгиваться.*

*Вспыхнувшее масло нельзя тушить ни водой, ни песком. Следует накрыть баню листом асбеста.*

**Песчаные бани.** Применяют для нагревания до 400 °С. Песчаные бани обладают большой тепловой инерцией и с трудом позволяют регулировать температуру, поэтому их по возможности заменяют другими нагревательными банями.

Для нагрева жидких и твердых веществ, перегонки смесей, синтеза веществ и других процессов, требующих нагрева колб, часто удобнее пользоваться **колбонагревателями**. Их преимущество по сравнению с другими способами нагрева колб (при помощи водяной бани, масляной бани, электроплитки, газовой горелки или спиртовки) заключается в том, что сосуд нагревается равномерно по всей обогреваемой поверхности.

## ***Шлифованные соединения***

Основная масса стеклянной лабораторной посуды 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 конусные (рисунок 2.18). Шлифы обозначаются по диаметру нижнего основания, причем в обозначении указывается только его целочисленная часть. Так, если говорят о «14-ом шлифе», подразумевают «шлифованное соединение с диаметром основания (меньшим диаметром) 14,5 мм». Шлифованный снаружи конус носит название «кern», а соответствующую ему шлифованная изнутри коническая трубка – «муфта». Наиболее часто встречаются шлифованные соединения с диаметрами 10, 14,5, 19 и 29 мм.



Рисунок 2.18 – Конусные шлифованные соединения

Например, если колба имеет шлиф 29/32 (это муфта), значит в нее можно вставить холодильник, который тоже имеет шлиф 29/32 (это kern), либо насадку, которая имеет kern 29/32 или пробку стеклянную со шлифом 29/32.

Важно, что краны на химической посуде 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: один разбитый кран – это фактически потеря всего прибора!

### **3 МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Физико-химические методы, применяемые в органическом синтезе, направлены на выделение и очистку получаемых индивидуальных соединений. С этой целью используют осушение жидкостей, фильтрование, перегонку, экстракцию, кристаллизацию.

#### **3.1 Осушение жидкостей**

Одной из наиболее часто встречающихся примесей к органическому веществу является вода. Обычно высушивание производится добавлением к органической жидкости твердых неорганических осушителей, которые связывают воду в результате химического взаимодействия или путем образования кристаллогидратов.

Осушитель должен удовлетворять следующим основным требованиям:

1. Не должен химически взаимодействовать ни с растворителем, ни с высушиваемым органическим соединением.
2. Не должен каталитически способствовать самоокислению, полимеризации и конденсации высушиваемых органических соединений.
3. Не должен растворяться в органической жидкости.

Некоторые наиболее часто используемые осушители для различных классов органических соединений приведены в таблице 3.1. Характеристика некоторых осушителей – в таблице П2 Приложения.

Осушители обычно применяются в виде плавленых или прокаленных гранул диаметром 5-10 мм. Чтобы снизить потери от адсорбции вещества осушителем следует брать небольшие количества осушителя (до 3 % от массы раствора).

Жидкость, которую нужно сушить, наливают в плоскодонную колбу, добавляют осушитель и периодически встряхивают 20-30 минут. Если при этом выделяется слой водного раствора осушителя, органическую жидкость декантируют в чистую сухую колбу, в которую положен свежий осушитель. Осушитель в последней порции должен не расплываться в течение 40-50 минут. Эффективность высушивания в большей степени зависит от числа смен осушителя, чем от количества осушителя, взятого на один раз. Перед перегонкой высушенную жидкость фильтруют через складчатый фильтр в перегонную колбу.

Таблица 3.1 – Некоторые наиболее часто используемые осушители

Классы соединений	Осушители
Алкены, циклоалканы, ароматические углеводороды и простые эфиры	Кальций хлорид, натрий или магний сульфат, натрий металлический, натрий уксуснокислый
Галогенопроизводные алифатического и ароматического ряда	Кальций хлорид, натрий или магний сульфат, оксид фосфора
Спирты	Калий углекислый, натрий или магний сульфат, оксид кальция, сульфат меди, натрий уксуснокислый
Альдегиды и кетоны	Натрий сульфат и магний сульфат
Алкены	Гидроксид калия, гидроксид натрия, оксид кальция, калий углекислый
Органические кислоты, сложные эфиры	Сульфат натрия или магния

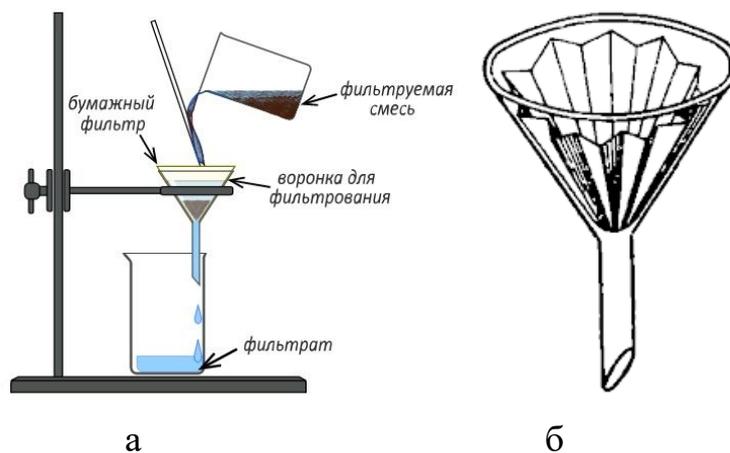
### 3.2 Фильтрация

Для отделения твердых частиц от жидкости в простейшем случае можно слить (декантировать) жидкость с осадка. Однако при этом невозможно достигнуть полного отделения жидкости, и при необходимости для получения чистого твердого вещества следует прибегнуть к фильтрации. Для этого суспензию (смесь твердого вещества и жидкости) пропускают через конусную воронку, в которую вставлен бумажный фильтр (рисунок 3.1). Бумажный фильтр не должен выступать над воронкой. Для быстрого фильтрации используют складчатые фильтры (рисунок 3.1 б). При отделении крупнодисперсных осадков затруднений обычно не бывает, однако мелкодисперсные частицы часто не задерживаются на фильтре. Если первые порции фильтрата оказываются мутными, их надо повторно профильтровать через тот же фильтр.

Обычное фильтрация при нормальном давлении в лабораториях органического синтеза используют только тогда, когда отфильтрованные твердые вещества не нужны. Обычное фильтрация предпочтительнее фильтрация при пониженном давлении в случае горячих концентрированных растворов кристаллических веществ, так как при фильтрации в вакууме в этом случае фильтр быстро забивается выделяющимися кристаллами.

При фильтрации горячих растворов воронку предварительно подогревают, пропуская через фильтр небольшое количество чистого горячего растворителя. Можно воспользоваться специальной воронкой с подогревом для горячего

фильтрации.



а - установка для фильтрации; б - воронка со складчатым фильтром  
Рисунок 3.1 – Фильтрация через бумажный фильтр

Когда же целевым продуктом является кристаллическое вещество используют *фильтрацию при пониженном давлении* (рисунок 2.7). Бумажный фильтр вырезают в точности по диаметру дна воронки Бюхнера. Чтобы фильтр плотно прилегал к воронке, его предварительно смачивают на воронке растворителем, который затем отсасывают.

**Внимание!** При работе при пониженном давлении для избежания несчастного случая колба Бунзена должна быть помещена в чехол или завернута в тряпку.

### 3.3 Перегонка

**Перегонка (или дистилляция)** (лат. distillatio — стекание каплями) — физический процесс, основанный на испарении жидкости с последующим охлаждением и конденсацией паров. Разделение смеси путем перегонки основано на различии состава жидкости и пара.

Перегонка очень часто применяется в химической лабораторной практике и в промышленном производстве (прямая перегонка нефти) для разделения растворов жидкостей или твердых тел в жидкостях, а также их смесей.

Этот метод применим при условии термической устойчивости перегоняемого вещества, т.е. вещество не должно разлагаться в процессе перегонки.

С помощью перегонки можно:

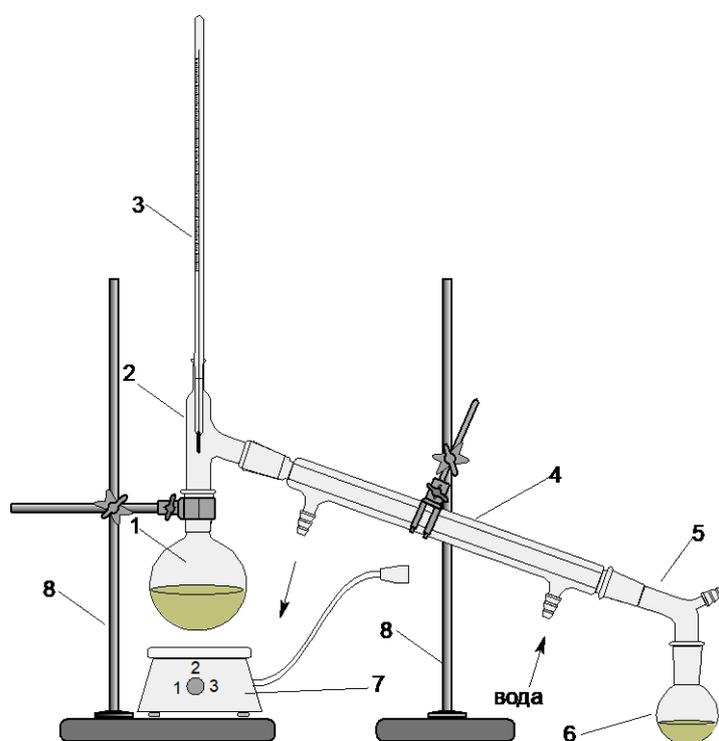
- разделить смесь жидкостей с различными температурами кипения,
- отделить жидкое вещество от растворенных в нем твердых или смолообразных примесей,
- отогнать летучий растворитель от очищаемого вещества.

В зависимости от свойств разделяемых веществ (различий в температурах кипения) перегонку проводят в различных условиях:

- при атмосферном давлении,
- в вакууме,
- с водяным паром.

*Перегонка при атмосферном давлении (простая перегонка)* широко применяется для отгонки органических растворителей от нелетучих примесей или разделения смеси жидких веществ, сильно отличающихся друг от друга по своим температурам кипения. Удовлетворительное разделение возможно при условии, что разница в температурах кипения перегоняемых жидкостей составляет не менее 80 °С.

Схема установки для простой перегонки показана на рисунке 3.2.



- 1 – перегонная колба; 2 – насадка Вюрца; 3 – термометр; 4 – холодильник нисходящий; 5 – аллонж; 6 – колба-приемник; 7 – электронагреватель;  
8 – штативы лабораторные

Рисунок 3.2 – Установка для простой перегонки при нормальном давлении

Установка для перегонки обязательно должна иметь сообщение с атмосферой.

При простой перегонке пары кипящей жидкости из перегонной колбы поступают в холодильник, где превращаются в конденсат. В этом процессе пары и конденсат перемещаются в одном направлении, поэтому такую перегонку называют прямоточной. Разделение смеси жидкостей может происходить только

на стадии испарения.

Если температура кипения перегоняемой жидкости не выше 120...130 °С, то применяют проточное водяное охлаждение. При перегонке жидкости с более высокой температурой кипения – непроточную воду или воздушный холодильник (если температура выше 160 °С).

Если перегоняемая смесь состоит из компонентов, температуры кипения которых близки и которые не образуют азеотропных смесей, применяют *дробную или фракционную перегонку*. Для этого обычно используют дефлегматоры и ректификационные колонки (рисунок 3.3).

Если температура кипения перегоняемых жидкостей не выше 80 °С (спирт, ацетон, эфир, бензол, и др.), то нагревание следует проводить только на водяной бане.

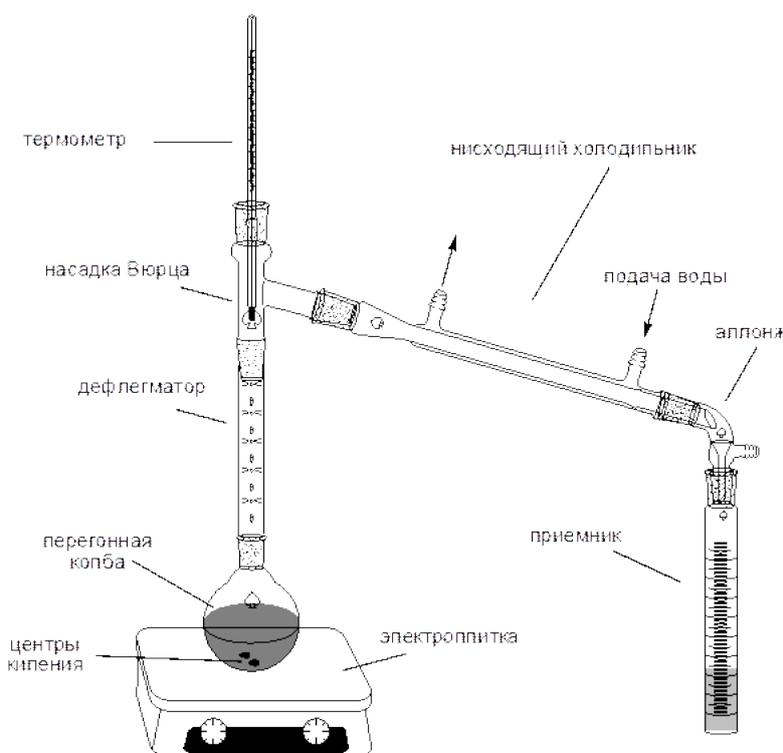
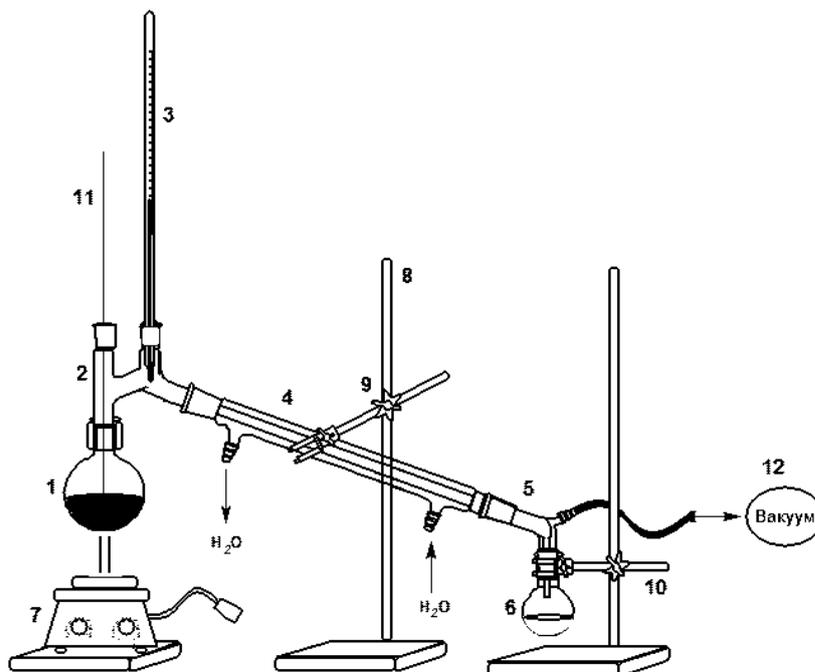


Рисунок 3.3 – Установка для фракционной перегонки

*Перегонка при пониженном давлении (перегонка в вакууме)* (рисунок 3.4). Применяют в том случае, если перегоняемые вещества полностью или частично разлагаются при температуре кипения (при атмосферном давлении). Если перегонку проводить при пониженном давлении, то температура кипения веществ понижается, а значит, уменьшается возможность их разложения.



- 1 – перегонная колба; 2 – переходник (насадка Клайзена); 3 – термометр;  
 4 – холодильник Либиха; 5 – аллонж; 6 – колба приемник; 7 – плитка электрическая; 8 – штатив; 9 – муфта; 10 – лапка; 11 – капилляр вакуумный;  
 12 – водоструйный насос

Рисунок 3.4 – Установка для перегонки при пониженном давлении

В связи с изменением температуры кипения всегда нужно фиксировать величину атмосферного давления, при котором производят перегонку.

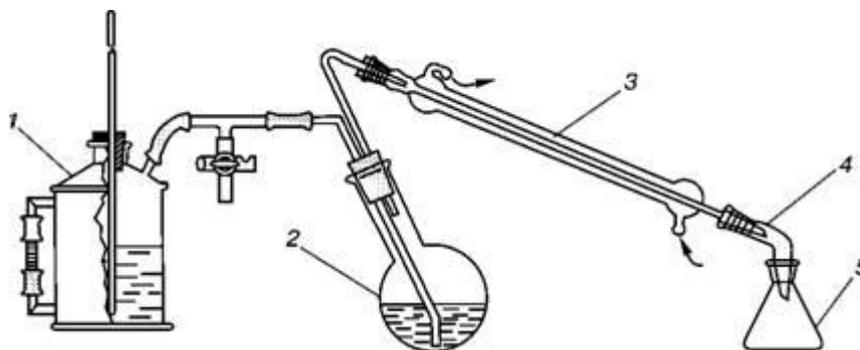
*Внимание! При перегонке в вакууме никогда не следует забывать о защите глаз! Если лопается вакуумированная колба, это мало чем отличается от взрыва сосуда при избыточном давлении.*

*Перегонка с водяным паром* (рисунок 3.5). Этим способом пользуются для выделения из смесей веществ, которые кипят при довольно высокой температуре, а поэтому не исключена возможность их разложения. Перегонять с водяным паром можно только органические вещества, которые нерастворимы или труднорастворимы в воде, а также не взаимодействующие с ней. Кроме того, этот метод применяется для разделения таких смесей веществ, из которых только одно улетучивается с паром.

Во время перегонки важно не допускать переброса перегоняемой жидкости в приемник. Для этого перегонная колба должна иметь длинное горло и располагаться наклонно, чтобы брызги не попадали в пароотводную трубку, соединенную с холодильником. Колбу наполняют жидкостью не более чем на 1/3 ее объема.

Между парообразователем и колбой помещают стеклянный тройник. Его боковой отросток снабжен краном или резиновой трубкой с зажимом. Этот тройник выполняет роль водоотделителя (в начале перегонки конденсируется

некоторое количество воды, которую необходимо слить) и, что важно, перед прекращением нагревания парообразователя кран или зажим тройника открывают, так как в противном случае жидкость из перегонной колбы будет переброшена в парообразователь.



1 - парообразователь; 2 - перегонная колба; 3 - холодильник; 4 - алонж;  
5 - приемник

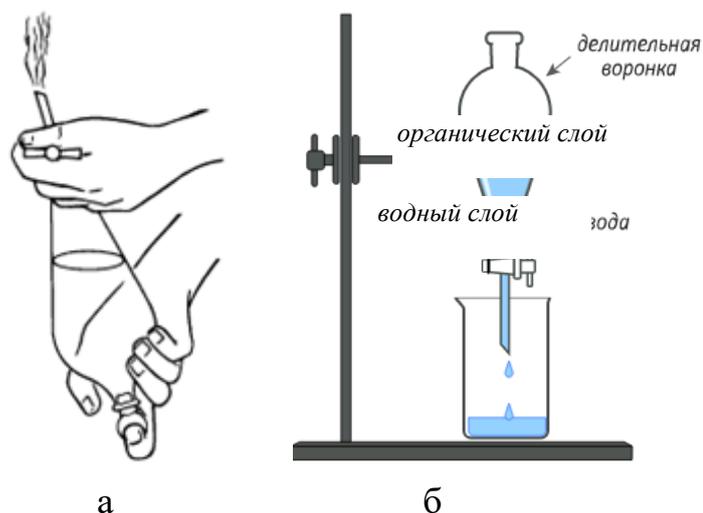
Рисунок 3.5 – Установка для перегонки с водяным паром

### 3.4 Экстракция

**Экстракция** (от лат. *extraho* — извлекаю) – физико-химический метод извлечения вещества из раствора или сухой смеси с помощью подходящего растворителя (экстрагента). Для извлечения из смеси применяются растворители, не смешивающиеся с ней.

Процесс включает три последовательные стадии: смешение исходной смеси веществ с экстрагентом путем многократного встряхивания; механическое разделение (расслаивание) двух образующихся фаз с помощью делительной воронки; удаление экстрагента из обеих фаз. После механического разделения получают *экстракт* (раствор извлекаемого вещества в экстрагенте) и *рафинат* (остаток исходного раствора или твердого вещества). Выделение экстрагированного вещества из экстракта и одновременно регенерация экстрагента производится дистилляцией или кристаллизацией.

*Работа с делительной воронкой.* Делительную воронку, содержащую раствор экстрагируемого вещества и растворитель (не более  $\frac{2}{3}$  ее объема), закрывают пробкой и осторожно встряхивают, придерживая при этом пробку. В воронке может повышаться давление за счет испарения растворителя, поэтому нужно периодически открывать кран и выпускать пары растворителя (при этом воронку держат трубкой вверх (рисунок 3.6, а)). После встряхивания делительную воронку закрепляют в штативе и оставляют до полного разделения слоев. Затем открывают пробку и, осторожно открывая кран, медленно сливают нижний слой в емкость (рисунок 3.6, б). Оставшийся слой (экстракт) выливают в колбу и после этого растворитель отгоняют.



а - положение делительной воронки при стравливании избыточного давления;  
 б - отделение нижнего слоя

Рисунок 3.6 – Экстрагирование в делительной воронке

### 3.5 Кристаллизация и перекристаллизация

*Кристаллизация* – физический метод выделения индивидуальных веществ при их фазовом переходе (переходе вещества из газообразного, жидкого или твердого аморфного состояния в кристаллическое).

Важнейшим методом очистки твердых веществ служит *перекристаллизация*. Он основан на разной растворимости компонентов смеси при температуре кипения растворителя и при охлаждении. Очистка перекристаллизацией будет успешна при следующих условиях:

- 1) если растворимость вещества резко зависит от температуры;
- 2) если растворимость очищаемого вещества в данном растворителе резко отличается от растворимости примесей;
- 3) если растворитель не взаимодействует химически с растворяемым веществом.

При проведении перекристаллизации необходимо взвешивать вещество, подвергаемое очистке, измерять объем растворителя, чтобы количественно оценивать процесс перекристаллизации и иметь возможность его произвести.

**Техника перекристаллизации** включает в себя:

1. Выбор растворителя. При выборе растворителя в общем случае необходимо учитывать следующие требования:

- 1) растворитель должен хорошо растворять вещество при нагревании и плохо – при охлаждении;
- 2) растворитель не должен химически взаимодействовать с очищаемым веществом;

3) растворитель желательнее применять в минимальных количествах, иначе очищаемое вещество не будет полностью выделяться при охлаждении.

2. Приготовление горячего насыщенного раствора в подходящем растворителе.

При приготовлении насыщенного раствора из воды взвешенное количество загрязненного вещества помещают в коническую колбу. Затем в эту колбу наливают небольшое количество воды, заведомо недостаточное для полного растворения всего вещества при 100<sup>0</sup>С. Колбу начинают нагревать. Одновременно в другой колбе воду нагревают до температуры кипения. К суспензии постепенно добавляют такое **минимальное** количество горячей воды, чтобы при кипячении все вещество растворилось.

В том случае, когда горячий насыщенный раствор готовится не из воды, а из какого-нибудь органического растворителя, например, спирта или бензола, **необходимо принимать меры, чтобы при нагревании раствора не возник пожар. В этом случае для нагревания используют нагревательные бани. Работу необходимо проводить под тягой.** Взвешенное количество загрязненного вещества помещают в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником. В колбу кладут кипяточные камешки (кусочки пористой керамики). Через обратный холодильник в колбу вливают растворитель, количество которого заведомо недостаточно для полного растворения вещества. Затем смесь нагревают до температуры кипения. Необходимо поддерживать интенсивное кипение растворителя, способствующее хорошему контакту твердого вещества с горячей жидкостью. Кроме того, обычно кривая растворимости вблизи точки кипения растворителя резко поднимается вверх. Если вещество полностью не растворится, то можно через обратный холодильник к суспензии осторожно добавить такое количество растворителя, чтобы при кипячении все вещество растворилось. Во избежание выбросов перед добавлением новой порции растворителя реакционную массу следует немного охладить. Если же вещество в основном растворяется в малом количестве растворителя, а небольшие остатки вещества упорно не растворяются, их целесообразнее отфильтровать, а не добавлять растворитель.

3. Фильтрация горячего насыщенного раствора. Горячий насыщенный раствор, приготовленный одним из способов, описанных выше, быстро фильтруют через конусную стеклянную воронку со складчатым фильтром. Для этого воронку предварительно нагревают, пропуская через нее небольшое количество горячего растворителя. Также можно использовать специальную воронку с подогревом для горячего фильтрования (рисунок 3.7).



Рисунок 3.7 – Воронка для горячего фильтрования

4. Охлаждение раствора, вызывающее кристаллизацию. Сосуд с горячим фильтратом закрывают, чтобы предотвратить попадание пыли и уменьшить испарение растворителя и оставляют для охлаждения. Для более полного выделения кристаллов сосуд помещают в холодильник или лед.

При перекристаллизации стараются получить вещество в кристаллах некоторого среднего размера (не очень крупных и не очень мелких). Крупные кристаллы обычно содержат включения маточного раствора с находящимися в нем примесями, в результате чего перекристаллизованное вещество оказывается загрязненным. Наоборот, очень мелкие кристаллы свободны от этих включений, но они образуют густую кашу, между отдельными кристаллами которой прочно удерживается маточный раствор, отмыть который полностью без большой потери вещества не удастся. Величина отдельных кристаллов, выделяющихся при перекристаллизации, зависит от скорости охлаждения раствора. Если раствор охлаждается медленно, то образующиеся кристаллы постепенно растут и могут достигнуть иногда очень больших размеров и, наоборот, при очень быстром охлаждении образуются очень мелкие кристаллы.

Если при охлаждении кристаллы всё же не выделяются или выделяются в виде масла, образование их можно вызвать, потерев стеклянной палочкой изнутри о стенку сосуда или же внеся незначительное количество вещества в охлажденный раствор. В последнем случае бывает достаточно кристаллика размером с пылинку.

Скорость кристаллизации органических веществ колеблется в очень широких пределах (от нескольких минут до нескольких суток), поэтому никогда не надо преждевременно выбрасывать маточный раствор.

5. Отделение кристаллов от маточного раствора, содержащего растворимые примеси. Выпавшие при кристаллизации вещество отделяют путем фильтрования под вакуумом на воронке Бюхнера. На воронке тщательно отжимают плоской стороной стеклянной пробки кристаллы и промывают небольшим количеством чистого холодного растворителя.

Отфильтрованные кристаллы высыпают на фильтровальную бумагу и сушат на воздухе или в эксикаторе над подходящим осушителем.

6. Сушка кристаллов очищенного вещества.

Фильтрованием горячего раствора отделяют нерастворимые примеси, и после охлаждения вещество выделяется из раствора в виде кристаллов. Повторные перекристаллизации обычно уменьшают количество примесей. Вариантом метода является кристаллизация из расплава.

### 3.6 Подтверждение состава и строения полученного органического соединения

Заключительным этапом синтеза является подтверждение строения индивидуального соединения. Иногда для этого оказывается достаточным сопоставление его физических констант (температур кипения или плавления, показателя преломления, удельного вращения и т.д.) со справочными значениями. Однако в ряде случаев (отсутствие справочных данных, наличие у соединения большого числа изомеров с близкими свойствами и т.д.) требуется более надежная идентификация с привлечением химических и физико-химических методов [17,18].

Химическая идентификация заключается в проведении элементного или функционального анализов вещества. Другими химическими способами доказательства строения органического вещества является получение его производных с известными свойствами и так называемый «встречный синтез», когда целевое соединение получается в результате синтеза по иному пути и из других исходных продуктов. Структура вещества может быть также подтверждена определением молекулярной рефракции и другими расчетными и экспериментальными методами. Исключительно надежными и информативными при установлении строения органических соединений зарекомендовали себя хроматографические и спектральные методы [19-23].

#### *Тесты*

1. На рисунке изображено:



- а. колба Эрленмейера
- б. мерная колба
- в. мензурка
- г. колба Вюрца
- д. колба Кляйзена
- е. колба Бунзена

2. При работе с высококипящими жидкостями (с температурой кипения выше 160 °С) используется:
- обратный водяной холодильник Либиха
  - нисходящий холодильник Либиха
  - воздушный холодильник
  - змеевиковый холодильник Димрота
3. Приспособление для проведения химических реакций, в процессе которых нужно удалять выделяющуюся воду это
- аллонж
  - двурогаая насадка
  - насадка Вюрца
  - насадка Клайзена
  - насадка Дина-Старка
4. Назначение кристаллизатора
- для охлаждения веществ
  - для титрования
  - для органического синтеза
  - для переливания жидкостей
5. Воронка Бюхнера используется для (возможно несколько вариантов ответов)
- отделения целевого продукта - кристаллического вещества
  - отделения целевого продукта в виде жидкости (фильтрат)
  - фильтрования при пониженном давлении
  - фильтрования при обычном давлении
  - дозирования жидкости в реакционную колбу
  - разделения двух несмешивающихся жидкостей
6. В качестве осушающего агента в эксикаторах применяются:
- $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , натронная известь
  - $\text{CaCl}_2$ , натронная известь, оксид фосфора (V),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц)
  - $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$
  - $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц), оксид фосфора (V), оксид железа (III),  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,
  - $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .
7. Дефлегматоры применяют для:
- Простой перегонки
  - Фракционной перегонки

- в. Разделения несмешивающихся жидкостей
- г. Для разделения твердой и жидкой фаз
- д. Для высушивания твердых веществ

8. Если температура кипения перегоняемых жидкостей не выше 80 °С, то нагревание следует проводить на

- а. масляной бане
- б. водяной бане
- в. плитке
- г. песчаной бане

9. Если перегоняемое вещество полностью или частично разлагается при температуре кипения (при атмосферном давлении) и растворимо в воде, следует использовать перегонку

- а. при пониженном давлении
- б. простую перегонку
- в. фракционную перегонку при атмосферном давлении
- г. перегонку с водяным паром

10. Для извлечения вещества из раствора или сухой смеси с помощью растворителя используют метод

- а. простой перегонки
- б. фракционной перегонки
- в. экстракции
- г. ректификации
- д. кристаллизации

### *Лабораторная работа*

#### *«Перегонка жидкого вещества при атмосферном давлении»*

##### *Реактивы*

Жидкость для перегонки (смесь бензола и ксилола)

##### *Оборудование*

Весы

Рефрактометр

Установка для перегонки

Колбонагреватель

Колба-приемник (50-100 мл) - 3 шт.

Кипелки

Пипетки

### Методика выполнения

1. Получить у преподавателя жидкость для перегонки (смесь бензола и ксилола), и взвесить ее:

Масса исходной смеси = \_\_\_\_\_ г.

Выписать температуры кипения компонентов смеси, °С.

Взвесить 3 сухих колбы-приемника и сухую перегонную колбу. Массы записать в таблице 3.2.

2. Собрать установку для перегонки (рисунок 3.2).

3. Поместить жидкость в колбу для перегонки. Добавить в нее «кипелки» для предотвращения перегрева и связанных с ним задержки кипения и толчков.

4. Установить термометр таким образом, чтобы верхний край ртутного шарика располагался на одном уровне с нижним краем отверстия отводной трубки в шейке насадки Вюрца, где он полностью омывается парами перегоняемого вещества.

5. Провести перегонку с такой скоростью, чтобы в течение секунды в приёмник попадало не более 1-2 капель дистиллята<sup>1</sup>. Практически чистыми веществами считают вещества, перегоняющиеся в интервале 1-2 °С<sup>2</sup>.

Фракцию бензола собрать в интервале 80-83 °С в приемник 1.

Промежуточную фракцию (если будет) собрать в интервале 83-139 °С в приемник 2. Фракцию ксилола собрать в интервале 139-144 °С в приемник 3.

6. Завершить перегонку, оставив в перегонной колбе незначительное количество кубового остатка. Перегонку нельзя проводить досуха, так как капли конденсата, попадая на сухое раскаленное стекло, могут вызвать его растрескивание. Процесс прекращают, когда в перегонной колбе останется 1-2% от общего объема перегоняемой жидкости, иначе колба может лопнуть или ее будет трудно отмыть от смолистого остатка.

7. Приемники с фракциями взвесить. Заполнить таблицу 3.2.

Таблица 3.2 – Результаты взвешивания собранных фракций

Приемник	Масса пустой колбы-приемника, г	Масса колбы-приемника с фракциями, г	Масса фракции, г
1			
2			
3			

<sup>1</sup> Нужная скорость проведения перегонки обеспечивается за счет регулировки интенсивности нагревания

<sup>2</sup> Если жидкость содержит небольшое количество легколетучих примесей, то они предшествуют основной фракции в виде так называемого предгона.

Предгон собирают в отдельный приёмник с первой капли конденсата до тех пор, пока не установится постоянная температура кипения, а капли дистиллята станут прозрачными. Затем, сменив приемник, собирают основную фракцию.

8. Взвесить остаток в перегонной колбе, предварительно остудив ее до комнатной температуры.

Рассчитать массу остатка в колбе.

9. Составить материальный баланс процесса перегонки (табл. 3.3).

Таблица 3.3 – Материальный баланс процесса перегонки

Приход, г		Расход, г	
Исходная смесь		Фракция 1	
		Фракция 2	
		Фракция 3	
		Остаток в перегонной колбе	
		<b>Итого</b>	

8. Определить показатель преломления  $n_D$  жидкостей во фракциях 1-3.

9. Полученные экспериментальные данные внести в таблицу 3.4. Сравнить их со справочными значениями  $n_D$ .

Таблица 3.4 – Экспериментальные данные

Фракция (основной компонент)	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Показатель преломления ( $n_D^{20}$ )	
		Экспериментальный	Справочный
1			
2			-
3			

10. Сделать вывод.

11. Убрать рабочее место.

### **Контрольные вопросы**

1. Какие вещества можно очистить с помощью перегонки?
2. На чем основано разделение веществ в процессе перегонки?
3. Виды перегонки. Установки для перегонки. Укажите, какая из них использовалась в лабораторной работе?
4. Как должна быть заполнена перегонная колба?
5. Зачем нужны «кипятильники». Как их правильно использовать?
6. От чего зависит выбор нагревательного прибора?
7. Как правильно установить термометр при перегонке?
8. По каким признакам можно отличить перегонку смеси от перегонки индивидуального вещества?
9. С какой скоростью проводится перегонка? Как она регулируется?

10. Что представляет собой «предгон» и основная фракция?
11. Как определить начало и конец перегонки основной фракции смеси?
12. В каком интервале температур должно перегоняться чистое вещество?
13. Когда следует завершить перегонку?
14. Что такое температура кипения?
15. Как наличие примесей и давление влияет на  $T_{кип}$ ?
16. С какой целью проводят перегонку под уменьшенным давлением?
17. В каком случае вносится поправка на выступающий столбик ртути?
18. Что представляет собой показатель преломления? как он измеряется?
19. Как температура влияет на показатель преломления?
20. Какие физические константы используют для идентификации и установления степени чистоты синтезированного продукта?

## 4 МЕТОДЫ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Приступая к выполнению лабораторных работ по синтезу веществ необходимо:

- 1) Изучить и уяснить технику и методику выполняемой работы.
- 2) Убедиться в правильности сборки прибора; проследить, чтобы внутреннее пространство приборов всегда было соединено с атмосферой. Показать собранный прибор преподавателю или лаборанту.
- 3) Проверить соответствие взятых веществ веществам, указанным в описании работы.
- 4) Все стадии реакции, возможные побочные процессы, свойства исходных веществ и конечных продуктов, технические приемы работы должны быть выяснены до начала эксперимента.

К практическому выполнению лабораторной работы можно приступать только после получения разрешения преподавателя.

Выполнение указанных правил не только обеспечит личную безопасность но и безопасность людей, находящихся рядом.

### 4.1 План оформления лабораторной работы по синтезу

*Работа №*

*Название работы:* Синтез (название синтезируемого соединения).

*Уравнение основной реакции* (с подобранными коэффициентами).

*Уравнения побочных реакций:*

*Расчет синтеза* (расчет количеств исходных веществ и растворителей).

Выписать характеристики используемых веществ и продуктов реакции в таблицу 4.1. Можно воспользоваться данными приложений ПЗ-П4.

*Расчет теоретического выхода продукта.*

Результаты расчета синтеза внести в таблицу 4.1.

*Описание хода синтеза (план синтеза).*

- 1.
- 2.
3. и т.д.

*Схема прибора (рисунок).*

### Экспериментальные результаты.

Масса (объем) полученного продукта, его характеристика (сравнение с литературными данными).

### Расчет практического выхода продукта.

Таблица 4.1 – Характеристики и количества веществ

Название реактивов	Брутто формула	Мол. масса, г/моль	Основные константы			Количества веществ					
			Т <sub>кип.</sub> °С	Т <sub>пл.</sub> °С	Плотность d <sub>4</sub> <sup>20</sup> г/см <sup>3</sup>	по уравнению реакции			по методике		избыток, г/моль
						г	мл	моль	г	моль	
1.											
2.											
...											
Продукт											

## 4.2 Алкилирование

**Алкилированием** называется реакция введения алкильной группы (метил, этил, пропил, бутил, амил и т.д.) в молекулы органических соединений путем замещения атома водорода или металла в молекуле субстрата на алкил.

Реакции алкилирования широко применяются в промышленности. На их основе осуществляется синтез компонентов высокооктанового моторного топлива, исходных продуктов для производства синтетических каучуков и смол, моющих средств, пластических масс, лаков, растворителей, гомологов бензола, простых и сложных эфиров, жирноароматических кетонов, аминов, а также соединений аммония и сульфония.

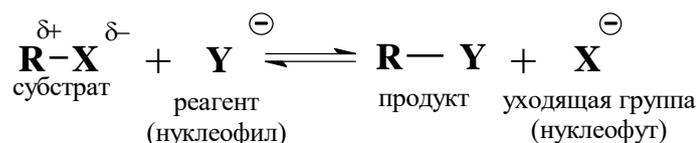
Реакции алкилирования можно разделить на несколько групп. К одной из них можно отнести реакции введения алкила в углеродную цепь, например, получение втор-бутилбензола, изооктана, а к другой группе реакций можно отнести введение алкилов вместо водорода в гидроксильную группу, приводящее к образованию простых эфиров, и введение алкилов в амины с образованием алкиламинов, третичных жирноароматических аминов.

В зависимости от того, при каком атоме в молекуле происходит замещение водорода, различают N-, O- и C- алкилирование.

Наиболее распространенными алкилирующими агентами являются галогенпроизводные, непредельные соединения, спирты, простые эфиры и эфиры серной и сульфокислот.

Реакции алкилирования (нуклеофильного замещения S<sub>N</sub>) могут быть пред-

ставлены в общем виде следующим уравнением:



В приведенном уравнении R – это углеводородный радикал, а X – электроноакцепторная группа (таблица П5 Приложения), поляризующая связь C–X в исходном соединении таким образом, что на атоме углерода образуется частичный положительный заряд.

В реакцию вступают: **субстрат** – органическое соединение с электронодефицитным атомом углерода, **нуклеофильный реагент** – соединение или анион, имеющий неподеленную электронную пару на внешнем электронном уровне. Суть взаимодействия сводится к образованию новой ковалентной связи между электронодефицитным углеродом и нуклеофилом за счет электронной пары нуклеофила. При этом нуклеофил вытесняет из субстрата акцепторный заместитель, который обеспечивал дефицит электронной плотности на атоме углерода. В качестве субстратов чаще всего выступают галогенопроизводные, спирты, соли аминов.

В роли нуклеофильного реагента Y<sup>-</sup> могут выступать как анионы (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, HO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>), так и нейтральные молекулы, содержащие в своем составе атомы с неподеленными электронными парами, например H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, ROH, RNH<sub>2</sub> и другие (таблицу П6 Приложения).

Исследование кинетики реакций нуклеофильного замещения при насыщенном атоме углерода показало, что существует два граничных механизма нуклеофильного замещения:

- мономолекулярное нуклеофильное замещение S<sub>N</sub>1.
- бимолекулярное нуклеофильное замещение S<sub>N</sub>2;

В реакциях мономолекулярного замещения (S<sub>N</sub>1), скорость зависит только от концентрации субстрата:

$$r = k_1[\text{RX}].$$

Механизм S<sub>N</sub>1-реакций включает две стадии. В наиболее медленной стадии участвует только молекула субстрата, которая диссоциирует по связи R–X на ионы:



В следующей стадии происходит быстрое взаимодействие образовавшегося карбокатиона (R<sup>+</sup>) с нуклеофильным реагентом (Y<sup>-</sup>), приводящее к образова-

нию конечного продукта:



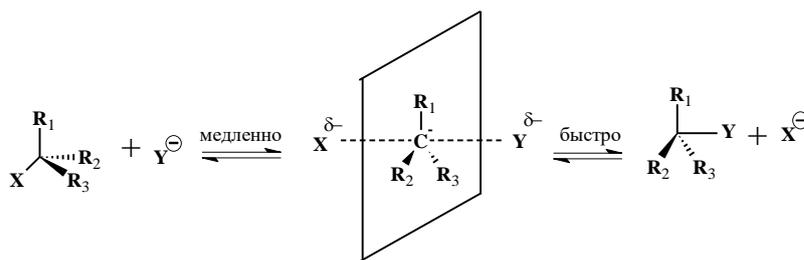
Карбокатионы имеют плоское строение, т.к. положительно заряженный С-атом переходит в  $sp^2$ -гибридное состояние. Его атака нуклеофилом осуществляется равновероятно с обеих сторон плоскости  $\sigma$ -связей карбокатиона. Поэтому, если в исходном соединении атом углерода, связанный с X, был асимметрическим, а соединение являлось оптически активным, то в результате  $S_N1$ -реакции будет наблюдаться рацемизация – исчезновение оптической активности, вследствие образования эквимольных количеств энантиомерных продуктов.

Ко второму типу относятся реакции бимолекулярного замещения ( $S_N2$ ), скорость которых зависит как от концентрации субстрата, так и от концентрации реагента:

$$r = k_2 [\text{RX}] [\text{Y}^-].$$

В этом процессе происходит синхронный разрыв связи C–X и образования связи C–Y. Но реализуются  $S_N2$ -реакции только тогда, когда атака нуклеофила по электрофильному центру субстрата (атом С) приходится с «тыла» от уходящей группы (X).

В переходном состоянии атом углерода проходит через состояние  $sp^2$ -гибридизации, причем р-орбиталь этого атома осуществляет одновременную связь, как с уходящей группой X, так и с нуклеофилом  $\text{Y}^-$ . Механизм  $S_N2$ -реакций является одностадийным и может быть представлен следующей схемой:



В результате  $S_N2$ -реакций оптическая активность хиральных субстратов не исчезает, а наступает *обращение конфигурации* – реакционный центр меняет свою конфигурацию на противоположную (R конфигурацию на S или наоборот – S- на R-конфигурацию).

Реакции, протекающие исключительно по  $S_N1$ - и  $S_N2$ -механизмам представляют собой идеальные случаи, которые осуществляются редко. Большинство реакций нуклеофильного замещения относится к некоторому промежуточному типу, который можно, весьма приближенно, представить как совокуп-

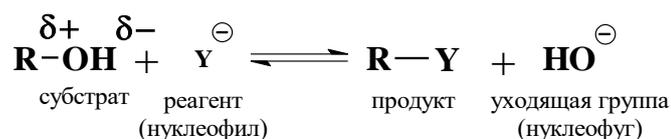
ность  $S_N1$  и  $S_N2$  процессов, причем доля каждого из них для разных реакций различна.

Преимущественное протекание реакций нуклеофильного замещения по тому или иному механизму зависит от целого ряда факторов, главными из которых являются:

- 1) строение субстрата;
- 2) влияние среды (растворителя);
- 3) природа уходящей группы (нуклеофуга);
- 4) природа нуклеофильного реагента и др.

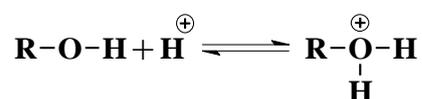
### *Алкилирование спиртами*

Спирты могут вступать в реакции нуклеофильного замещения, так как в силу акцепторного влияния кислорода на атоме углерода, связанном с гидроксильной группой, имеется дефицит электронной плотности. Однако, положительный заряд на углероде в спиртах меньше, чем, например, в алкилгалогенидах, что снижает скорость нуклеофильного замещения. Реакции замещения гидроксильной группы спиртов могут быть представлены следующей схемой:



Формально уходящей группой в реакциях нуклеофильного замещения ( $S_N$ ) спиртов должен быть анион  $\text{HO}^-$ . Однако гидроксильный анион - "плохая" уходящая группа, так как она является сильным нуклеофилом. Поэтому прямое вытеснение этой группы нуклеофильным реагентом энергетически невыгодно.

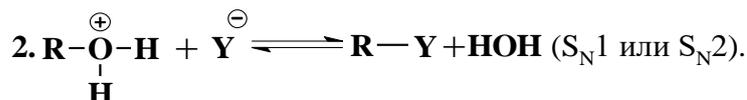
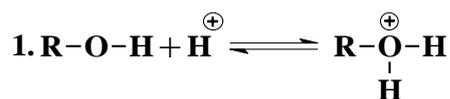
Реакции нуклеофильного замещения для спиртов чаще всего протекают в условиях кислотного катализа. Роль кислоты заключается в активации субстрата - протонировании гидроксила:



При этом  $\text{OH}$ -группа превращается в оксониевую группу  $\text{H}_2\text{O}^+$ , которая, обладая низкой энергией, является «хорошей» уходящей группой.

Увеличение эффективного положительного заряда на атоме углерода содействует атаке нуклеофила.

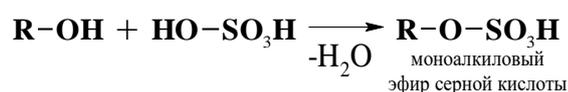
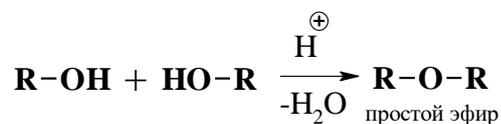
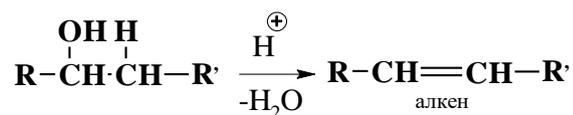
Общую схему  $S_N$ -реакций спиртов можно представить следующим образом:



где  $\text{H}^{\oplus} \text{Y}^{\ominus} = \text{HCl}, \text{HBr}, \text{HI}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_3$  и т.д.

Экспериментальные данные показывают, что для первичных спиртов характерен  $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизм, а спирты бензильного и аллилового типа, а также вторичные и третичные алифатические спирты реагируют по мономолекулярному механизму  $\text{S}_{\text{N}}1$ .

Нуклеофильное замещение гидроксильной группы у спиртов сопровождается рядом побочных реакций, таких как отщепление молекулы воды с образованием алкенов (реакция элиминирования), образование простых диалкиловых эфиров и сложных эфиров кислородсодержащих минеральных кислот, применяемых в качестве катализаторов. Например:



Все реакции, протекающие по указанной выше схеме, обратимы. Для увеличения выхода продукта реакции необходимо сместить равновесие, либо взяв одно из исходных веществ в большом избытке, либо удаляя один из продуктов реакции по мере его образования.

Простые эфиры могут быть получены дегидратацией спиртов, действием галогеналкилов на алкоголяты и феноляты, диалкилсульфатов на феноляты и другими способами.

Например, дибутиловый эфир можно получить дегидратацией бутанола в присутствии серной кислоты:

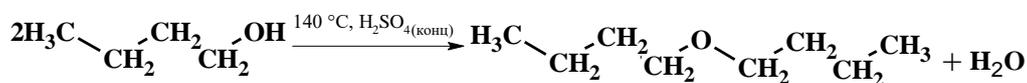
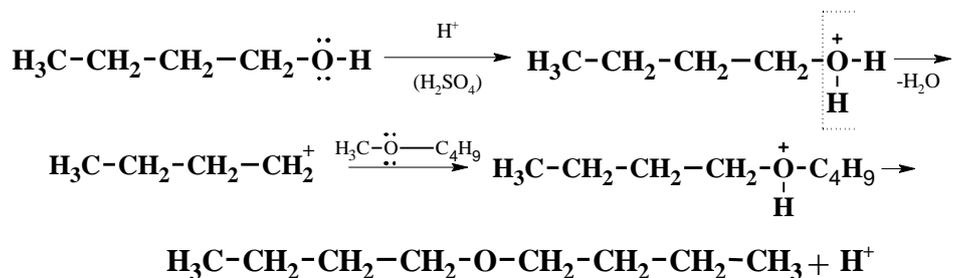
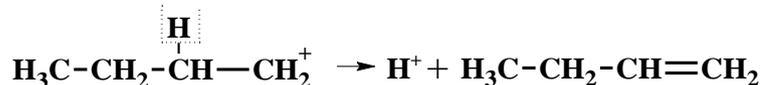


Схема реакции:



В качестве побочных продуктов образуются олефины:



Одновременно протекают реакции полимеризации, обугливания и восстановления серной кислоты до  $\text{SO}_2$ .

### *Лабораторная работа* *«Синтез дибутилового эфира»*

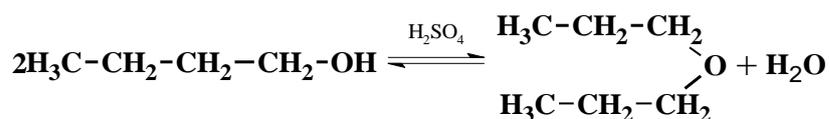
Дибутиловый эфир ( $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ ) – химическое соединение, принадлежащее к семейству простых эфиров. Это бесцветная, летучая и легко воспламеняющаяся жидкость со специфическим эфирным запахом. Жидкий дибутиловый эфир легче воды. С другой стороны, его пар тяжелее воздуха. Он не растворим в воде, но растворим в ацетоне и многих других органических растворителях. Благодаря этому свойству дибутиловый эфир используется в качестве растворителя в различных химических реакциях и процессах.

Физико-химические константы дибутилового эфира представлены в таблице 4.2.

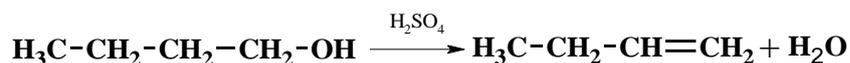
Таблица 4.2 – Физико-химические константы дибутилового эфира

Молярная масса, г/моль	130,22
Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$	141,97
Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	-95
Плотность, $d_4^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	0,7688

Основная реакция



Побочная реакция



### Реактивы

Бутиловый спирт – 50 г, или 62 мл (0,67 моль)

Серная кислота ( $d = 1,84$ ) – 7 мл (0,13 моль)

Гидроксид натрия, 3н раствор – 200 мл

Насыщенный раствор хлорида кальция

Хлористый кальций (гранул.)

### Оборудование

Установка для перегонки

Дефлегматор

Колбонагреватель

Делительная воронка

Капельная воронка

Конические колбы (50 мл) для щелочных промывных вод

Сухие конические колбы (50 мл)

Кипелки

Мерные цилиндры (бутиловый спирт, конц. серная кислота, вода, Насыщенный раствор хлорида кальция)

Асбестовая ткань

### Методика выполнения

В круглодонную колбу на 200 мл вносят 62 мл бутилового спирта и при перемешивании приливают 7 мл концентрированной серной кислоты. В колбу добавить «кипелки». Собрать установку для синтеза (рисунок 4.1).

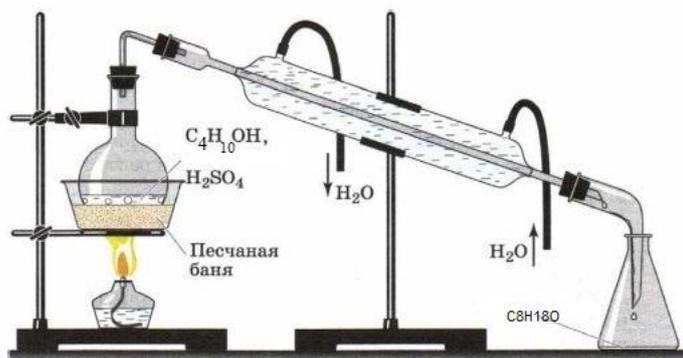


Рисунок 4.1 – Установка для синтеза дибутилового эфира

Также можно использовать установку с ловушкой для воды (рисунок 4.2).<sup>3</sup>

---

<sup>3</sup> Измеряют количество воды в ловушке (нижний слой). Через 3-3,5 ч оно должно быть примерно равно количеству воды, рассчитанному по уравнению. Верхний слой слить в реакционную колбу.



Рисунок 4.2 – Установка для синтеза дибутилового эфира с ловушкой для воды

Происходит медленная отгонка дистиллята. Время от времени дистиллят отделяют от воды и переносят в капельную воронку, из которой вводят его по каплям обратно в реакционную колбу. Воду сливают в мерный цилиндр. После 2-4 часов, когда отгонится 10 мл воды, вносят его обратно в колбу, кипятят еще 15-20 минут, а затем прекращают нагревание.

Содержимое колбы охлаждают, при перемешивании и охлаждении вносят 30 мл 3N раствора гидроксида натрия и переносят в делительную воронку. Отделяют нижний слой. Оставшуюся реакционную массу промывают раствором щелочи (до щелочной реакции промывных вод), затем эфирный слой промывают 30 мл воды и 30 мл насыщенного раствора хлорида кальция. Тщательно отделив эфирный слой в сухую склянку, сушат его хлористым кальцием.

Высушенный эфирный слой сливают (при необходимости можно отфильтровать через небольшой складчатый фильтр) и перегоняют из круглодонной колбы емкостью 100 мл с дефлегматором (небольшой), собирая погон в пределах 140-145 °С. Систему утеплить асбестовой тканью.

**Помните! Эфиры перегонять досуха нельзя! Перекиси, которые могут содержаться в сыром продукте, при перегонке досуха взрываются!**

Выход дибутилового эфира 25 г.

### ***Контрольные вопросы***

1. Какие реакции называют реакциями алкилирования? К какому типу реакций они относятся? Для каких субстратов характерны такие реакции?
2. Какое алкилирующее средство используется в синтезе? Сравните его активность с другими алкилирующими средствами.
3. Реакции нуклеофильного замещения для спиртов чаще всего протекают в условиях кислотного катализа. В чем заключается роль кислоты?
4. Изобразите общую схему реакций алкилирования спиртами. Дайте поясне-

ния

5. Будет ли обратимой реакция, лежащая в основе синтеза? Какие способы смещения равновесия в химических реакциях Вам известны? Какой из них реализуется в синтезе?
6. По каким внешним признакам можно судить о протекании главной реакции, о ее завершении?
7. Почему реакцию смесь кипятят осторожно, избегая перегрева?
8. Приведите предположительный состав смеси после реакции, приняв во внимание неполную конверсию основной реакции и возможность протекания побочных реакций.
9. Как осуществляется выделение «сырого» продукта? Зачем промывают эфирный слой щелочным раствором и насыщенным раствором хлорида кальция?
10. Как проводят сушку продукта? Сколько необходимо добавлять осушителя?
11. Укажите метод, используемый для окончательной очистки целевого продукта. На чем основана очистка вещества данным способом? Опишите прибор, который следует использовать
12. Как рассчитать теоретический и практический выход дибутилового эфира?

### 4.3 Галогенирование

Галогенпроизводные углеводородов широко используются в различных синтезах вследствие способности их атома галогена замещаться на различные группы (аминогруппа, карбоксильная и гидроксильная группа и т.д)

Природные источники галогенуглеводородов неизвестны, поэтому все эти соединения получают синтетически. Синтез галогенуглеводородов может быть осуществлен из алканов (по радикальному механизму), из алкенов (по механизму радикального или электрофильного присоединения), из ароматических углеводородов (электрофильным замещением), из спиртов (нуклеофильным замещением гидроксила), взаимодействием карбонильных соединений с галогенидами фосфора, тионилем, фосгеном.

Наибольшее значение имеют следующие способы введения атома галогена в молекулу органического вещества:

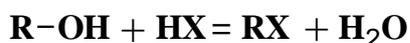
1. Замещение галогеном гидроксильной группы в спиртах и кислотах, а также атома кислорода в альдегидах и кетонах;
2. Присоединение галогена по кратной связи;
3. Прямое замещение водорода галогеном.

### 4.3.1 Замещение гидроксильной группы спиртов галогеном

Для замещения гидроксильной группы в спирте галогеном применяют такие реагенты, которые содержат атомы или атомные группы, способные связать гидроксильную группу. Чаще всего такое замещение может быть достигнуто при действии галогенводородных кислот (HCl, HBr, HI), галогенных соединений фосфора (PI<sub>3</sub>, PBr<sub>3</sub> и PCl<sub>5</sub>), а также хлористого или бромистого тионила (SOCl<sub>2</sub>, SOBr<sub>2</sub>).

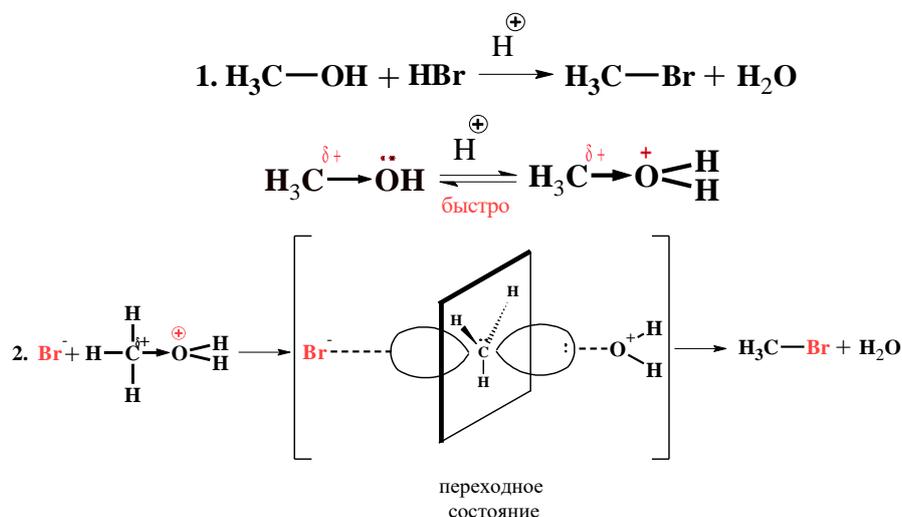
Реакционная способность галогеноводородов изменяется в следующем порядке HI > HBr > HCl, а для спиртов: третичные > вторичные > первичные (в соответствии с нуклеофильным характером процесса замещения).

Действие галогенводородных кислот на спирты можно представить следующей схемой:



где X - галоген (Cl, Br, I).

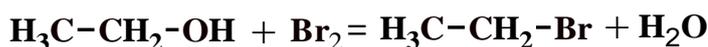
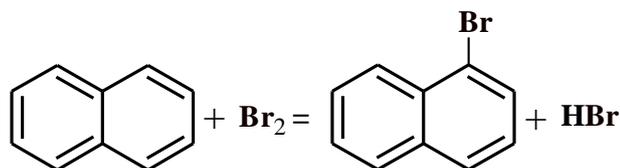
Замещение гидроксильной (OH) группы спиртов на галоген протекает по механизму нуклеофильного замещения S<sub>N</sub>2, например:



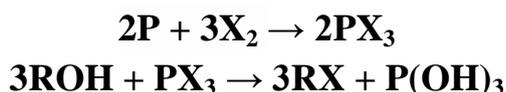
Приведённая реакция обратима, так как вода разлагает получающееся галогенпроизводное на исходные вещества. Чтобы реакция прошла практически до конца, необходимо удалять воду из реакционной смеси. Поэтому для получения галогенпроизводного удобнее применять не галогенводородную кислоту, а ее соль и концентрированную серную кислоту (в момент образования галогенводородная кислота действует активнее). Этим способом можно получить, например, бромистые метил, этил, бутил и др.

Существует также способ, который даёт возможность синтезировать два

галогенпроизводных одновременно, например при действии брома на легко бромлирующийся углеводород в присутствии первичного спирта. Таким путём можно получить  $\alpha$ -бромнафталин и бромистый этил,  $\alpha$ -бромнафталин и бромистый метил,  $\alpha$ -бромнафталин и бромистый пропил и др.:

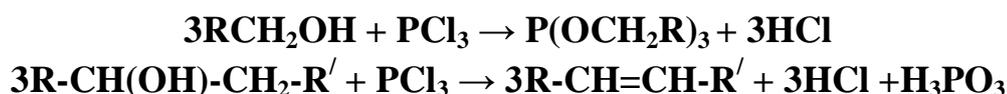


Замещение галогеном гидроксильной группы в спирте может быть достигнуто также при действии трехгалогенида и пятигалогенида фосфора. Из трехгалогенидов фосфора обычно применяют  $\text{PBr}_3$  и  $\text{PI}_3$ . При этом они реагируют со спиртами в момент своего образования из фосфора и галогена:



где X - I, Br.

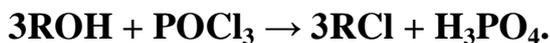
Необходимо отметить, что иодпроизводные получают почти исключительно указанным методом. Применение треххлористого фосфора ограничено. Его используют только при хлорировании третичных спиртов и фенолов, так как с первичными спиртами он даёт эфиры фосфористой кислоты, а со вторичными - ненасыщенные углеводороды:



Из пятигалогенидов фосфора применяют  $\text{PCl}_5$  и  $\text{PBr}_5$ , которые реагируют со спиртами следующим образом:



Реакция взаимодействия пятихлористого фосфора со спиртами (первичными, вторичными и третичными) - наиболее универсальный способ получения хлорпроизводных из спиртов. Образующаяся хлорокись фосфора ( $\text{POCl}_3$ ) при нагревании также реагирует со спиртами:



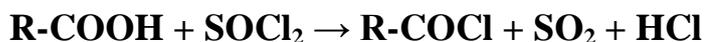
### 4.3.2 Замещение гидроксильной группы кислот галогеном

При замещении гидроксильной группы в кислотах галогеном образуются галогенангидриды кислот. Для их получения применяют галогениды фосфора и хлористый или бромистый тионил ( $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SOBr}_2$ ).

Широкое применение из галогенангидридов кислот находят хлорангидриды. Это объясняется большой подвижностью атома хлора. Для получения хлорангидридов кислот в основном применяют треххлористый фосфор, хлористый тионил ( $\text{SOCl}_2$ ) и пятихлористый фосфор:



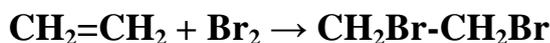
Выбор реагента зависит от многих факторов: от температуры кипения хлорангидрида, лёгкости, с которой реагирует кислота, но чаще всего имеет значение способ отделения хлорангидрида от побочных продуктов. С этой точки зрения удобен хлористый тионил, дающий только газообразные побочные продукты:



Треххлористый фосфор используют для получения хлорангидридов низших кислот, пятихлористый фосфор - для получения хлорангидридов высших кислот. Бромангидриды кислот получают аналогично хлорангидридам, т.е. с применением бромистых соединений фосфора. Иодангидриды кислот получают действием смеси иода и фосфора на кислоты.

### 4.3.3 Присоединение галогена по кратной связи

Непредельные углеводороды способны присоединять галогены к двойной и тройной связи. Реакция протекает по гетеролитическому механизму ( $A_E$ ). В лабораторной практике чаще всего применяют бромирование этиленовых углеводородов, при этом получают дибромпроизводные с атомами брома у соседних атомов углерода:



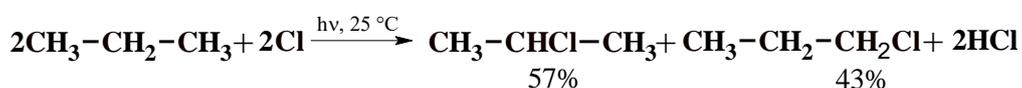
Реакция присоединения брома к непредельным углеводородам широко применяется в органическом анализе для открытия и количественного опреде-

ления этиленовых и ацетиленовых связей. Скорость реакции присоединения галогена к непредельным углеводородам зависит от строения углеводорода, катализатора, температуры и других факторов.

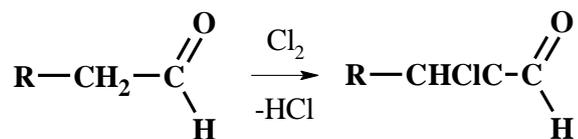
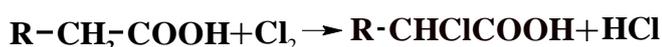
#### 4.3.4 Прямое замещение водорода галогеном

Галогенирование алканов осуществляется свободными галогенами при облучении УФ-светом по радикальному цепному механизму ( $S_R$ ). Легче всего протекает хлорирование.

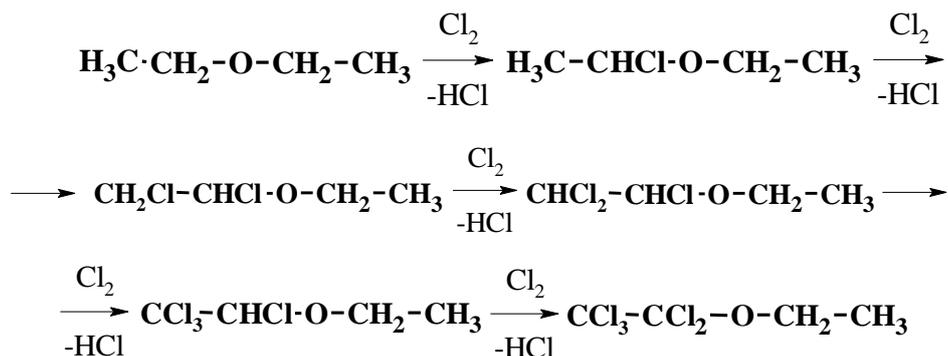
При реакциях прямого замещения атомов водорода галогеном часто получается смесь различных продуктов. При этом происходит последовательное замещение нескольких атомов водорода с образованием смеси моно-, ди- и тригалогенпроизводных и смеси изомеров.



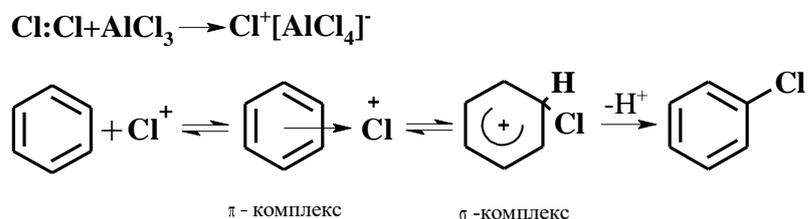
Получение смеси трудно разделить, так как температуры кипения компонентов близки. Поэтому реакция прямого замещения удобна лишь в тех редких случаях, когда в молекуле исходного вещества один атом водорода способен замещаться галогеном значительно легче, чем другие, т.е. имеется атом водорода в  $\alpha$ -положении электроноакцепторной группы. Отсюда следует, что легко галогенируются карбоновые кислоты, альдегиды, кетоны и простые эфиры жирного ряда:



при комнатной температуре:



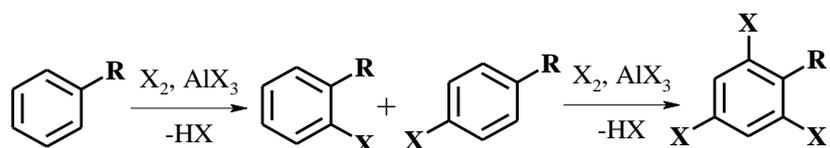
Реакция прямого замещения водорода галогеном широко используется также при синтезах галогенпроизводных ароматического ряда. Галогенирование ароматических углеводородов осуществляется действием галогенов в присутствии катализаторов: кислот Льюиса, железа, иода и др. по электрофильному механизму ( $S_E$ ):



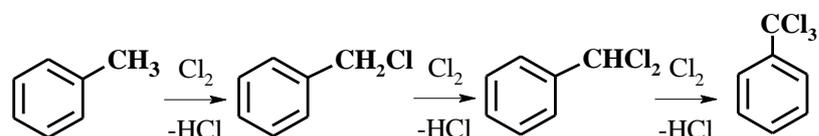
При подборе соответствующего катализатора, температуры и на свету нужный продукт будет получаться в преобладающем количестве. В зависимости от этих условий замещение водорода галогеном может идти в боковой цепи или в бензольном ядре. При нагревании и действии света без катализатора замещение идёт в боковой цепи (например, получение хлористого бензила из толуола). В присутствии катализатора замещение идёт в ароматическом ядре (например, получение бромбензола в присутствии железа).

Гомологи бензола галогенируются легче. Наличие в ядре гидроксила или аминогруппы увеличивают подвижность атомов водорода в о- и п-положении.

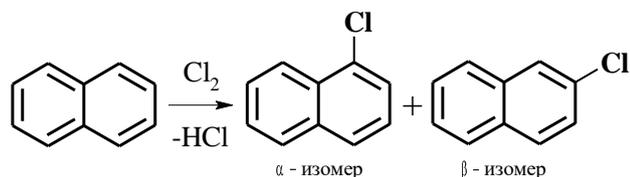
Каталитическое бромирование, хлорирование, иодирование приводит к о- и п-замещенным в ядре.



Без катализаторов при освещении и нагревании замещение идет в боковую цепь:



Нафталин вступает в реакции замещения легче, чем бензол. При этом заместитель почти всегда становится в  $\alpha$ -положение, так как в этом случае возникает энергетически более выгодный  $\sigma$ -комплекс, чем при замещении в  $\beta$ -положении. При галогенировании нафталина при комнатной температуре без катализаторов получаются  $\alpha$ -галогенонафталины с примесью небольших количеств (около 5 %)  $\beta$ -изомеров.



Галоген, связанный непосредственно с бензольным или нафталиновым ядром, более прочно связан с ним, чем галоген, стоящий в боковой цепи.

В лабораторных условиях галогеналкилы часто получают нуклеофильным замещением гидроксила в спирте на галоген. Для получения бромистого этила применяют этиловый спирт.

### *Лабораторная работа* *«Синтез бромистого этила (бромэтана)»*

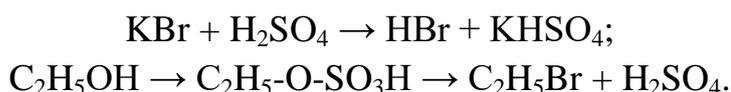
Бромэтан ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ) - прозрачная бесцветная или слегка желтоватая жидкость с запахом хлороформа. При хранении, особенно на свету, бромэтан разлагается с выделением свободного брома и бромоводорода. Хранят его в толстостенной склянке из тёмного стекла с притертой пробкой. При повышенных концентрациях вызывает поражение нервной системы. Несовместим с щелочными металлами, алюминием, магнием, сильными щелочами, водой, сильными окислителями. Физико-химические константы бромэтана представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Физико-химические константы бромистого этила

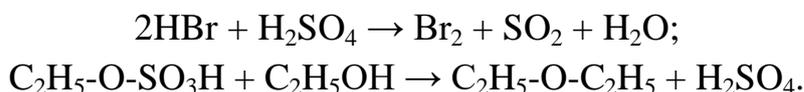
Молярная масса, г/моль	108,97
Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$	38,4
Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	-119
Плотность, $d_4^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	1,4239

При получении бромистого этила нуклеофильным замещением гидроксила в этиловом спирте на галоген (бром) протекают следующие реакции:

основные:



побочные:



### *Реактивы и материалы*

Спирт этиловый, 95% 20 мл

Кислота серная (конц.) 25 мл

Калий бромистый 20 г

Кислота азотная, 5% 0,2 мл

Кислота уксусная 0,2 мл

Натрия гидроксид (1 н раствор) 0,2 мл

Кальций хлористый безводный 10 г

Нитрат серебра (2 % в этиловом спирте) 2 мл

Йодид натрия 0,2 г

Ацетон 2 мл

Лед.

### *Посуда и оборудование*

Весы,

Штатив (3 шт),

Установка для перегонки: круглодонная колба (250 мл), термометр, холодильник Либиха, электрическая плитка, баня песчаная (колбонагреватель), баня со льдом, колба-приемник, алонж,

Делительная воронка -2 ,

Капельная воронка (или пипетка),

Коническая колба (100-150 мл),

Коническая колба (50 мл) с пробками - 2 шт.

Керновый цилиндр (20, 50 и 100 см<sup>3</sup>),

U-образная трубка,

Стакан (500 мл) высокий,

Штатив с пробирками,

Фильтровальная бумага,

«Кипелки»,

Резиновые перчатки, защитные очки.

### *Методика выполнения*

Собрать установку (рисунок 4.1).

В круглодонную колбу поместите измельченный бромид калия. В коническую колбу налейте 20 мл этилового спирта, 14 мл воды<sup>4</sup> и осторожно, небольшими порциями при постоянном перемешивании и охлаждении колбы ледяной водой 25 мл концентрированной серной кислоты (тяга!). Раствор охладите под струей воды или в водяной бане до комнатной температуры, перемешивая его

---

<sup>4</sup> Воду добавляют с целью подавления побочной реакции - образования диэтилового эфира и устранения потери бромоводородной кислоты за счет улетучивания

вращательными движениями!

Смесь осторожно добавляют к бромиду калия в круглодонную колбу, закрепленную на штативе. К колбе присоедините дефлегматор, холодильник Либиха и алонж. Через холодильник пропустить сильную струю воды. Конец алонжа опустите в коническую колбу (колбоприемник), в которую налейте воды и поместите кусочки льда. Конец алонжа погрузите в воду на 1-2 см<sup>5</sup>. Колбоприемник поставьте в баню со льдом.

Правильность сборки установки проверяет преподаватель или лаборант. Реакционную смесь нагрейте на песчаной бане. В случае сильного вспенивания из-за развития побочных реакций нагрев уменьшают. Бромэтан отгоняется в виде тяжелых маслянистых капель, опускающихся на дно приемника. После выделения основной части бромистого этила в колбе создается разрежение, и вода через алонж из приемника поднимается в холодильник и может попасть в колбу с нагретой серной кислотой. Необходимо быть внимательным при проведении синтеза, и в случае подъема жидкости в алонже сдвинуть его с холодильника. В колбе создается атмосферное давление, и жидкость опустится. После этого ставят алонж в первоначальное положение и продолжают работу. Реакцию ведут до прекращения выделения маслянистых капель бромистого этила.

*Выделение и очистка бромэтана.* Содержимое конической колбы-приемника перенесите в делительную воронку, предварительно проверьте герметичность крана (рисунок 3.6 а).

Нижний слой бромэтана слейте из воронки в сухую коническую колбу (50 мл). Для освобождения от непрореагировавшего этилового спирта, диэтилового эфира (побочный продукт) и удаления влаги бромэтан промывают концентрированной серной кислотой. Для этого осторожно по каплям добавляют серную кислоту (конц.) из капельной воронки, пока не соберется в виде отдельного слоя под бромэтаном. Серную кислоту (она будет внизу) отделяют от бромэтана на делительной воронке. Верхний слой (сухой бромэтан) переносят в сухую коническую колбу и перегоняют на водяной бане. До начала перегонки в колбу помещают «кипелки». Собирают фракцию, отгоняющуюся в интервале 35-40 °С. (температура кипения чистого бромэтана 38 °С). После перегонки определяют объем полученного бромэтана, рассчитывают массу.

Теоретический выход бромэтана рассчитывают по бромиду калия.

*Качественное определение галогеналкила.* Каплю пробы прибавьте к 2 мл 2 % раствора нитрата серебра в этиловом спирте. Если не будет заметно никакой реакции по истечении 5 мин стояния при комнатной температуре, то раствор подогрейте до кипения и обратите внимание на образование и цвет осадка. Затем прибавьте две капли разбавленной 5 % азотной кислоты и наблюдайте,

---

<sup>5</sup> Бромэтан летуч, поэтому его собирают под воду

растворился ли осадок. Галогениды серебра не растворяются в разбавленной азотной кислоте.

*Примечание.* Таким методом не могут быть обнаружены галогенарилы, галогенвинилы, четыреххлористый углерод и некоторые аналогичные по строению соединения.

### ***Контрольные вопросы***

1. Какие органические соединения называют галогенпроизводными углеводородов? Как классифицируют эти соединения?
2. Какими способами может быть осуществлен синтез галогенуглеводородов ?
3. Какие реакции называют реакциями алкилирования? Какое алкилирующее средство используется в синтезе бромэтана? Сравните его активность с другими алкилирующими средствами.
4. Охарактеризуйте физические свойства бромэтана.
5. Напишите реакции, протекающие при получении бромэтана. Какие побочные продукты образуются в ходе синтеза?
6. Какое вещество в синтезе выступает в роли нуклеофила? Используется ли катализатор для повышения нуклеофильности реагента? Если да, то поясните как он действует.
7. Будет ли обратимой реакция, лежащая в основе синтеза? Какие способы смещения равновесия в химических реакциях Вам известны? Какой из них реализуется в синтезе?
8. Объясните, почему спирт при синтезе бромэтана взаимодействием с  $\text{HBr}$  берется в значительном избытке (на 1 моль  $\text{HBr}$  – 1,4 моль  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ).
9. Можно ли получить бромэтан из этанола без использования концентрированной серной кислоты? Почему?
10. Для чего необходимо опускать кончик алонжа в воду? Для чего необходимо добавлять лед?
11. Зачем промывают бромэтан конц. серной кислотой?
12. По каким внешним признакам можно судить о протекании главной реакции, о ее завершении?
13. Укажите метод, используемый для окончательной очистки целевого продукта. На чем основана очистка вещества данным способом? Опишите прибор, который следует использовать, правила его сборки и эксплуатации.
14. Как провести отделение побочных продуктов от целевого продукта?
15. При получении бромэтан всегда имеет значительные примеси диэтилового эфира и этанола (их температуры кипения  $36^\circ\text{C}$  и  $78^\circ\text{C}$  соответственно). Как можно очистить полученный продукт от этих примесей.
16. Как провести высушивание бромэтана?

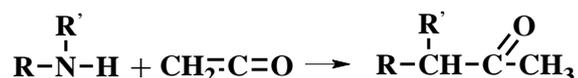
17. Какие меры техники безопасности следует соблюдать при получении бромэтана?
18. Каким образом качественно доказать присутствие атомов брома в полученном бромэтаноле?

#### 4.4 Ацилирование

**Ацилирование** – введение ацильного остатка (R–CO–) в молекулу соединения с подвижным атомом водорода. В качестве ацилирующих средств используют карбоновые кислоты и такие их функциональные производные, как галогенангидриды, ангидриды, сложные эфиры.

Введение ацила в молекулу органического соединения осуществляется следующими основными способами.

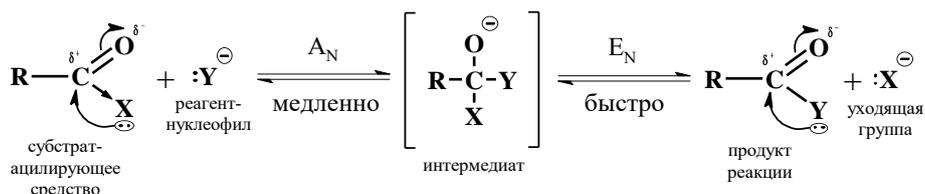
1. *Присоединением* ацилируемой молекулы к кетену или ацилхлориду по кратной углерод-углеродной связи:



2. *Замещением* атома водорода на ацильную группу при действии карбоновых кислот или их производных (ангидридов, хлорангидридов, сложных эфиров).

Замещение на ацильную группу атома водорода при атоме кислорода (у спиртов, фенолов и т. п.) называется *O-ацилированием*, при атоме азота (в аминах, азагетероциклах) – *N-ацилированием*, при атоме углерода (в ароматических углеводородах и СН – кислотах: β – дикетонах, ацетоуксусном эфире и др.) – *C-ацилированием*.

Механизм реакции нуклеофильного замещения у атома углерода ацильной группы можно представить следующим образом:

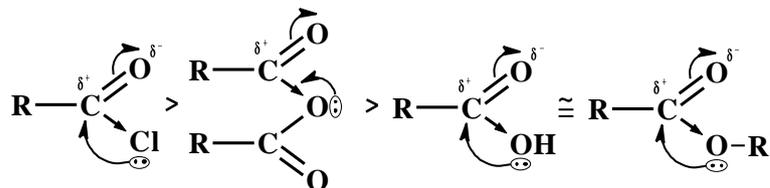


X = OH, OCOR, Cl, OR.

Поскольку скорость ацилирования лимитирует  $A_N$ -стадия, то активность ацилирующего средства будет определять величина частичного положительного заряда ( $\delta^+$ ) на ненасыщенном С-атоме. Следовательно, чем выше электроноакцепторное действие заместителя X, тем больше  $\delta^+$  на реакционном центре и тем выше скорость реакции ацилирования.

Ниже приведен ряд активности ацилирующих средств:

*галогенангидриды > ангидриды > карбоновые кислоты  $\equiv$  сложные эфиры*

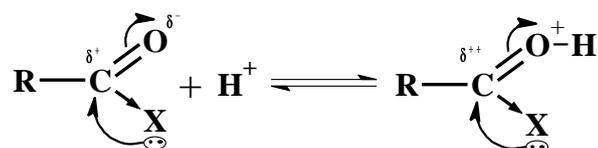


В кислотах карбонильная группа, будучи связана с гидроксилом, стабилизируется, становится менее реакционноспособной по сравнению с той же группой в альдегидах и кетонах. Это обусловлено уменьшением положительного заряда карбонильного углерода вследствие положительного мезомерного эффекта кислорода гидроксильной группы. В сложных эфирах предельных спиртов положительный индуктивный эффект алкильных групп оказывает еще более сильное влияние на снижение ацилирующей активности. Усиление электрофильности карбонильной группы в галогенангидридах кислот обусловлено отрицательным индуктивным эффектом атома галогена, доминирующим над положительным мезомерным эффектом. Ангидриды карбоновых кислот содержат два ацильных фрагмента, из которых в реакцию ацилирования вступает только один. Его более высокая реакционная способность по сравнению с кислотами и сложными эфирами объясняется электроноакцепторным влиянием второго остатка. Выбор ацилирующего агента зависит от относительной реакционной способности ацилируемого соединения.

Большинство реакций ацилирования – равновесные процессы. Положение равновесия определяется соотношением скоростей прямой и обратной реакций, и поэтому конечным продуктом всегда будет менее активное соединение. Если используются сильные ацилирующие средства (хлорангидриды, ангидриды), то увеличивается не только скорость реакции ацилирования, но и выход продукта, т.к. равновесие сильно сдвинуто вправо и реакция становится практически необратимой.

Если же различие в активности субстрата и продукта реакции невелико, то резкого смещения равновесия не наблюдается, т.е. реакция обратима. Так, при взаимодействии карбоновой кислоты со спиртом образуется сложный эфир, ацилирующая способность которого близка к активности кислоты, поэтому такая реакция – типичный равновесный процесс.

Скорость реакции ацилирования можно повысить, применив кислотный либо основной катализ. В присутствии кислого катализатора активируется субстрат – ацилирующее средство за счет увеличения частичного положительного заряда на карбонильном атоме углерода ( $\delta^{++} > \delta^+$ ):



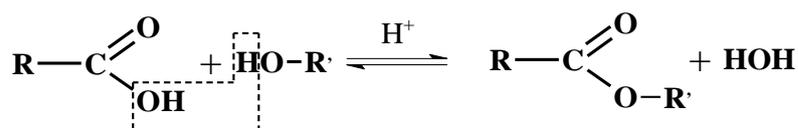
В присутствии оснований активируется нуклеофильный реагент:



Большое значение для практики имеют реакции O-ацилирования, т.е. реакции замещения атомов водорода или металла, связанных с атомом кислорода, на ацильный остаток (R-CO-). К ним относят реакции ацилирования спиртов, фенолов, солей карбоновых кислот, гидролиза. Подробное описание таких реакций приведено в [15].

#### *Ацилирование спиртов карбоновыми кислотами*

Наиболее важной и широко применяемой реакцией O-ацилирования является реакция *этерификации*, в которой спирты ацилируются карбоновыми кислотами с образованием сложных эфиров:



Эту реакцию формально можно сравнить с реакцией нейтрализации сильной кислоты основанием, протекающей с выделением воды. Но в отличие от реакции нейтрализации, которая относится к ионным реакциям и идет мгновенно, взаимодействие спирта с кислотой протекает медленно (спирт – слабый нуклеофил, а карбоновая кислота – слабое ацилирующее средство) и нуждается в катализе. Основной катализ невозможен, т.к. карбоновая кислота в щелочной среде превратится в соль, которая не проявляет электрофильных свойств и поэтому не может ацилировать. Для катализа используют кислоты, которые активируют ацилирующее средство (карбоновую кислоту).

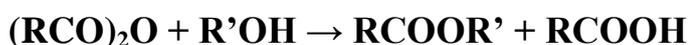
Механизм реакции этерификации следующий:



ние, связывает выделяющийся хлористый водород, и устраняет, таким образом, нежелательное воздействие последнего на чувствительные к нему соединения. Этот способ особенно удобен для ацилирования соединений, содержащих несколько гидроксильных групп. Кроме того, пиридин образует с хлорангидридами кислот солеобразные промежуточные продукты, которые являются еще более активными ацилирующими агентами. Однако, при использовании пиридина часто образуются побочные продукты, которые могут загрязнять основной продукт.

Если хлорангидрид (например,  $C_6H_5COCl$ ) медленно реагирует с водными растворами щелочей, то ацилирование можно проводить в разбавленных растворах последних. Эта модификация реакции известна под названием реакции Шоттен – Баумана.

Ангидриды кислот реагируют со спиртами медленнее, чем хлорангидриды:



На практике для ацилирования спиртов чаще всего используют уксусный ангидрид, действуя им на оксисоединения непосредственно или в среде индифферентного растворителя. Ускорить реакцию можно, добавляя небольшое количество серной кислоты, хлористого цинка, ацетата натрия или пиридина.

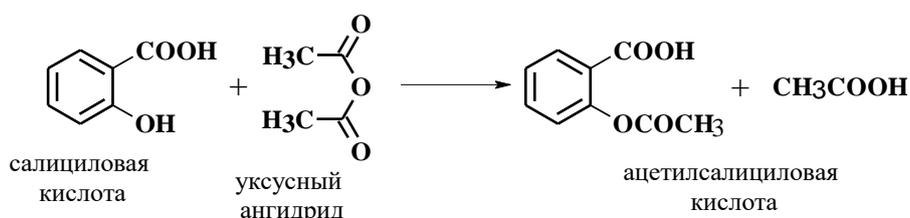
Длительность реакции и температуру устанавливают в зависимости от природы ацилируемого соединения.

Фенолы ацилируются только ангидридами и галогенангидридами кислот, поскольку, в отличие от спиртов, обладают кислотным характером



где  $X = NaI$  или  $OCOR$ .

Ацилированием салициловой кислоты уксусным ангидридом получают ацетилсалициловую кислоту:

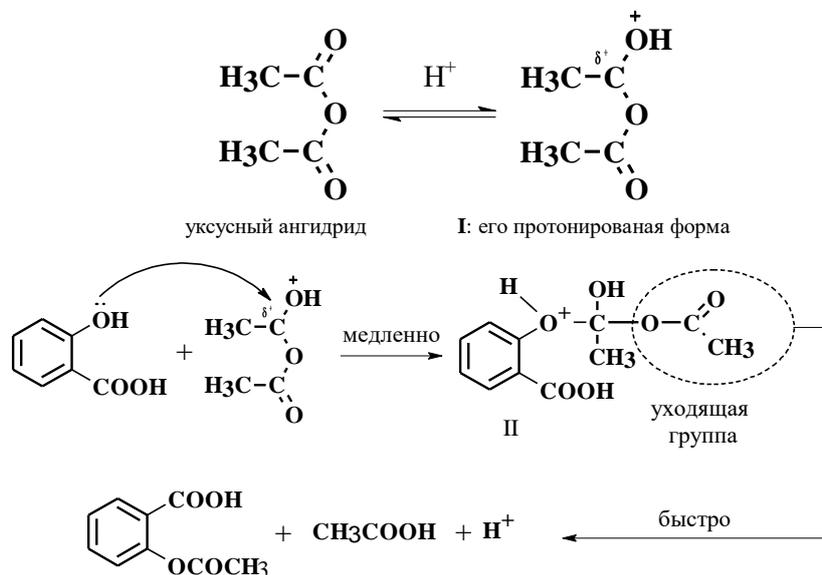


Водород фенольного гидроксила в салициловой кислоте замещается на остаток уксусной кислоты – ацетил ( $CH_3CO-$ ).

Это пример нуклеофильного замещения у карбонильного атома углерода в

уксусном ангидриде. Из-за электроноакцепторного влияния орто-карбоксовой группы в салициловой кислоте основные (и нуклеофильные) свойства фенольного гидроксила ослаблены. Это вызывает необходимость добавлять в смесь кислотный катализатор (конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Сам фенол ацилируется уксусным ангидридом в отсутствие кислоты.

Механизм реакции может быть представлен следующим образом:



Протонирование карбонильного кислорода приводит к катиону I, в котором электрофильность углерода сильно повышена. Это облегчает нуклеофильную атаку и образование промежуточного соединения II, в котором карбонильный углерод переходит из  $sp^2$  - в  $sp^3$  - состояние.

### *Лабораторная работа* «Синтез уксусноэтилового эфира (этилацетата)»

Этилацетат (ЭА) ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ) – этиловый эфир уксусной кислоты. Уксусноэтиловый эфир представляет собой летучую подвижную прозрачную жидкость. Запах резкий, сладковатый, напоминает запах фруктов и запах ацетона. Легко смешивается с этиловым, метиловым, изопропиловым спиртами, бензолом, толуолом, циклогексаном, хлороформом, диэтиловым эфиром и другими органическими растворителями. Вещество водорастворимо (12 г/100 мл при  $20^\circ\text{C}$ ), умеренно токсично. Горит, может самовоспламеняться, смесь с воздухом взрывоопасна. Высококонцентрированные пары вызывают раздражение слизистых глаз и органов дыхания, сонливость и головокружение. Смешивается со спиртом, хлороформом, бензолом и другими органическими растворителями. Физико-химические константы этилацетата представлены в таблице 4.4.

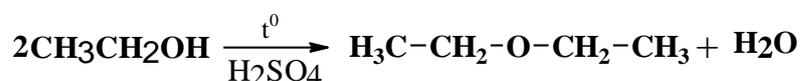
Таблица 4.4 – Физико-химические константы этилацетата

Молярная масса, г/моль	88,1
Температура кипения, °С	77,2
Температура плавления, °С	-83,6
Плотность, $d_4^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	0,9006

Основная реакция



Побочная реакция



*Реактивы*

Ледяная уксусная кислота (ЛУК) – 16 мл

Этиловый спирт (ректификат; 95,6 %(мас.) EtOH)– 23 мл

Серная кислота (конц.) – 8 мл

Карбонат натрия (насыщ. раствор)

Раствор хлористого кальция (8 г в 8 мл воды);

Хлорид кальция (б/в)

*Посуда и оборудование*

Весы,

Штатив (2шт),

Установка для перегонки: круглодонная колба (100 мл), термометр, холодильник Либиха, (колбонагреватель), баня со льдом, колба-приемник, алонж,

Делительная воронка -2 ,

Коническая колба (50 мл) с пробками - 2 шт.

Мерный цилиндр (10, 25 см<sup>3</sup>),

Универсальный индикатор

«Кипелки»,

Резиновые перчатки, защитные очки.

*Примечания и меры предосторожности*

Не допускайте попадания кислот на кожу и одежду!

Серную кислоту к спирту приливайте небольшими порциями при перемешивании.

При работе с масляной баней наденьте очки!

Избегайте попадания капель воды в масляную баню!

Прежде чем работать с делительной воронкой, проверьте, не течет ли кран.

#### *Методика выполнения*

В реакционную колбу объемом 100-200 мл помещают 8 мл этанола и осторожно при перемешивании и охлаждении проточной водой приливают по каплям 8 мл концентрированной серной кислоты. Затем добавляют ЛУК и оставшийся спирт, перемешивают 10-15 мин при комнатной температуре, а затем, присоединив холодильник Либиха, отгоняют образовавшийся ЭА в охлаждаемый льдом приемник при температуре 110-120 °С.

*Выделение полученного продукта.* По окончании реакции дистиллат при охлаждении льдом нейтрализуют насыщенным раствором карбоната натрия до  $\text{pH} > 7$  по универсальной индикаторной бумаге (или до нейтральной реакции на лакмус). При этом из отгона удаляется непрореагировавшая уксусная кислота, которая переходит в водный слой.

Органический слой отделяют от водного в делительной воронке, затем однократно промывают насыщенным раствором хлорида кальция (8 г в 8 мл воды) для удаления примеси этилового спирта, с которым хлористый кальций образует комплексное соединение  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , нерастворимое в ЭА : смесь взбалтывают, эфир отделяют с помощью делительной воронки, переносят в сухую колбу.

*Сушка полученного продукта.* Для удаления остатков воды из ЭА (растворимость воды в ЭА составляет 9,7 г/100 мл при 20 °С) последний сушат безводным хлоридом кальция. Для этого насыпают небольшое количество порошка осушителя (2-3 небольших шпателя) на дно колбы с эфиром, закрывают пробкой, встряхивают и дожидаются слипания частиц. Если слипания не произошло, эфир осушен, а если частицы слиплись или превратились в маслянистую каплю насыщенного раствора соли, сливают раствор с осушителя и проводят повторное высушивание новой небольшой порцией осушителя, до тех пор, пока слипание частиц не перестанет происходить.

*Очистка полученного продукта.* Высушенный эфир перегоняют (рисунок 3.2) на водяной бане. При 71-75 °С перегоняется смесь ЭА со спиртом, при 75-78 °С в приемник поступает сравнительно чистый ЭА. Собирают в качестве основной фракцию в интервале 75-78 °С.

Выход в этой реакции обычно не превышает 70 % от теоретического.

#### ***Контрольные вопросы***

1. Дайте определение реакции ацилирования.

2. Какие ацилирующие реагенты Вы знаете?
3. Какие факторы влияют на скорость прямой (этерификация) и обратной (гидролиз эфира) реакций. Какие приемы следует использовать для смещения равновесия в сторону образования продукта?
4. Как меняется скорость реакции этерификации при изменении условий проведения реакции (температура, избыток одного из реагентов, катализатор и его концентрация, удаление одного из продуктов реакции)?
5. Как скорость реакции этерификации зависит от строения спирта и кислоты?
6. Какая роль отводится серной кислоте в данном синтезе?
7. Как получить сложный эфир фенола?
8. Почему при ацилировании фенолов используют щелочь?
9. Приведите схему механизма этерификации свободных карбоновых кислот спиртами.
10. Какие примеси содержит продукт реакции этерификации спиртов?
11. Как получают сложные эфиры?
12. Какую роль играет серная кислота при получении этилацетата?
13. Возрастет ли скорость этерификации, если количество серной кислоты увеличить в 2-3 раза?
14. Каким ещё образом можно сместить равновесие реакции в сторону образования сложного эфира?
15. Что называют ледяной уксусной кислотой?
16. Почему реагенты вводят в зону реакции не сразу, а постепенно?
17. На какой бане нагревают реакционную смесь?
18. Почему во время синтеза нужно поддерживать температуру  $140^{\circ}\text{C}$ ?
19. С какой целью к полученному продукту добавляют соду?
20. С какой целью полученный этилацетат обрабатывают раствором хлористого кальция?

### *Лабораторная работа*

#### *«Синтез ацетилсалициловой кислоты (аспирина)»*

Ацетилсалициловая кислота (аспирин) ( $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ ) – белое кристаллическое вещество, температура плавления  $133 - 136^{\circ}\text{C}$ , а при нагревании свыше  $140^{\circ}\text{C}$  разлагается, малорастворимое в воде, хорошо растворимо в спирте, в растворах щелочей, при хранении во влажной атмосфере гидролизуется.

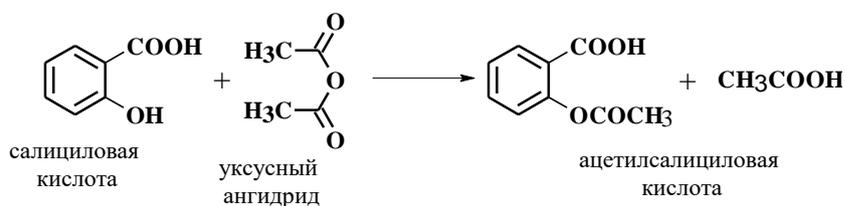
Ацетилсалициловая кислота уже более 100 лет широко применяется как лекарственное средство – жаропонижающее, обезболивающее и противовоспалительное, а еще разжижает кровь и поэтому применяется при опасности возникновения кровяных тромбов. Но ни в коем случае нельзя забывать, что лекарственными средствами, нельзя злоупотреблять.

Как и любое лекарственное средство, ацетилсалициловая кислота небезопасна. Передозировка может привести к отравлению, проявляющемуся тошнотой, рвотой, болями в желудке, головокружением, а в тяжелых случаях - к токсическому воспалению печени и почек, поражению центральной нервной системы (расстройство координации движений, помрачение сознания, судороги) и кровоизлияниям. Физико-химические константы ацетилсалициловой кислоты представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Физико-химические константы аспирина

Молярная масса, г/моль	180,157
Температура кипения, °С	135
Температура плавления, °С	136,5

Основная реакция:



#### Реактивы

Салициловая кислота – 12,5 г (0,09 моль)

Уксусный ангидрид – 10,2 г, или 10 мл (0,1 моль)

Серная кислота (d = 1,84) – 0,5 мл

Толуол (для промывания)

Этанол 5 мл

Этанол для перекристаллизации примерно 30 мл

Водный раствор хлорида железа (III) (0,1 М) несколько миллилитров

#### Оборудование

Весы, стекло, шпатель

Круглодонная колба со шлифом (100 мл)

Воздушный холодильник с хлоркальциевой трубкой (елочный дефлегматор)

Мерные цилиндры (10-15 мл -уксус. ангидрид, 1-5 мл -конц. серная кислота, 20, 100 мл -вода)

Водяная баня с термометром

Плитка

Фильтровальная бумага – красная лента

Воронка Бюхнера, колба Бунзена

Лед (ледяная вода)

Стаканы (100 мл), стеклянная палочка

Пробирка для реакции с хлоридом железа (III)

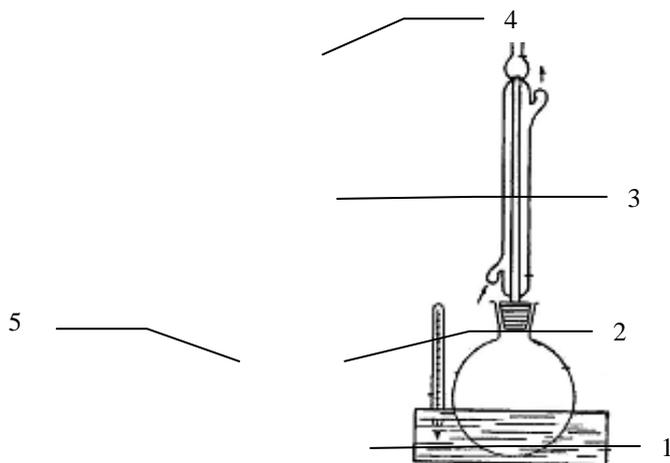
*Для перекристаллизации:*

Обратный холодильник

***Необходимо соблюдать меры предосторожности при работе с уксусным ангидридом (огнеопасен и раздражает кожу) и концентрированной серной кислотой (вызывает ожоги).***

*Методика выполнения*

1. В колбу емкостью 100 мл (круглодонная или коническая со шлифом), снабженную воздушным холодильником, заканчивающимся хлоркальциевой трубкой (можно елочный дефлегматор), помещают 12,5 г салициловой кислоты, 10 мл уксусного ангидрида и 0,5 мл концентрированной серной кислоты (рисунок 4.3).



1 - водяная баня; 2 - реакционная колба; 3- обратный холодильник;  
4 - хлоркальциевая трубка; 5 - термометр

Рисунок 4.3 – Установка для синтеза ацетилсалициловой кислоты

2. Смесь нагревают на водяной бане при  $60^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч периодически встряхивая. После этого доводят температуру до  $90-95^{\circ}\text{C}$  и выдерживают реакционную смесь при этой температуре 20 мин.

Если на дне колбы наблюдаются остатки салициловой кислоты, то раствор фильтруют (фильтр – красная лента) через горячую воронку Бюхнера (подогреть предварительно в сушильном шкафу до  $100^{\circ}\text{C}$ ). Затем охлаждают при помешивании.

3. После охлаждения жидкость выливают в 20 мл воды, перемешивают, от-

сасывают на воронке Бюхнера выделившийся аспирин и промывают его 100 мл ледяной воды.

Повторную промывку можно сделать небольшим количеством толуола.

4. Неочищенный продукт на фильтре анализируют на возможное содержание салициловой кислоты, используя раствор хлорида железа (III).

*Тест с хлоридом железа (III).* Примерно 10 мг вещества растворяют в примерно 5 мл этанола и прибавляют от 1 до 2 капель 0,1 М водного раствора хлорида железа (III). Интенсивное фиолетовое окрашивание раствора указывает на присутствие салициловой кислоты.

Если результат теста отрицательный, продукт сушат.

5. Продукт высушивают на воздухе или в сушильном шкафу при температуре около 60-70 °С, взвешивают. Выход аспирина ~ 16 г.

6. *Перекристаллизация.* С целью дальнейшей очистки, если продукт все еще содержит салициловую кислоту, его перекристаллизовывают из смеси этанол-вода<sup>6</sup>. Для этого неочищенный продукт растворяют при нагревании в примерно 30 мл этанола, затем добавляют через обратный холодильник примерно 60 мл горячей воды. Смесь медленно охлаждают и колбу помещают на ледяную баню для завершения кристаллизации. Перекристаллизованный продукт отфильтровывают и осадок промывают сначала небольшим количеством ледяной воды, а затем холодным толуолом, затем сушат.

Чистая ацетилсалициловая кислота имеет температуру плавления 144 °С. Однако при нагревании она разлагается, поэтому ее истинную температуру плавления определить трудно. Обычно получается препарат, плавящийся в интервале 129 – 133 °С.

### ***Контрольные вопросы***

1. Какие реакции называют реакциями ацилирования? К какому типу реакций они относятся? Для каких субстратов характерны такие реакции?
2. Какое ацилирующее средство используется в синтезе? Сравните его активность с другими ацилирующими средствами.
3. Напишите уравнение реакции синтеза аспирина. Назовите среди участвующих в реакции веществ - субстрат, реагент (его тип). Классифицируйте реакцию по механизму.
4. Почему при взаимодействии салициловой кислоты и уксусного ангидрида в

---

<sup>6</sup> Аспирин для очистки можно перекристаллизовать из разбавленной (1:1) уксусной кислоты, бензола, хлороформа или этилового спирта. При перекристаллизации продукта из разбавленной уксусной кислоты не следует кипятить раствор дольше, чем требуется для растворения ацетилсалициловой кислоты во избежание ее гидролитического разложения.

качестве нуклеофильного центра выступает кислород фенольной, а не карбоксильной группы OH?

5. Почему салициловая кислота ацилируется труднее фенола?
6. Почему серная кислота ускоряет реакцию ацилирования салициловой кислоты?
7. Опишите механизм реакции синтеза аспирина.
8. Будет ли обратимой реакция, лежащая в основе синтеза? Какие способы смещения равновесия в химических реакциях Вам известны? Какой из них реализуется в синтезе?
9. Как осуществляется выделение «сырого» продукта? Почему применяют те или иные физические и химические методы?
10. Укажите метод, используемый для окончательной очистки целевого продукта. На чем основана очистка вещества данным способом?
11. С помощью какой цветной реакции можно обнаружить примесь салициловой кислоты в долго хранившемся аспирине?
12. Какие предосторожности нужно соблюдать при синтезе ацетилсалициловой кислоты?

## 4.5 Нитрование

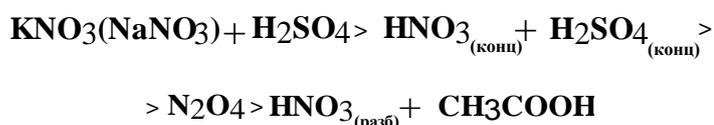
**Нитрование** - замещение атома водорода или других групп в органическом соединении на нитрогруппу (NO<sub>2</sub>).

Нитрование аренов – одна из важнейших реакций органической химии, широко используемая в промышленности для производства взрывчатых веществ, полупродуктов в синтезе красителей, фармацевтических препаратов, а также других практически ценных соединений.

Нитрование аренов является типичной реакцией электрофильного замещения (S<sub>E</sub>). В качестве электрофильной частицы в реакциях нитрования выступает катион **нитрония** NO<sub>2</sub><sup>+</sup>.

Для нитрования аренов применяются азотная кислота различных концентраций, смеси азотной кислоты с серной (нитрующая смесь), с уксусным ангидридом, уксусной кислотой, оксиды азота и др.

Нитрующие агенты по нитрующей активности можно расположить в следующем порядке:



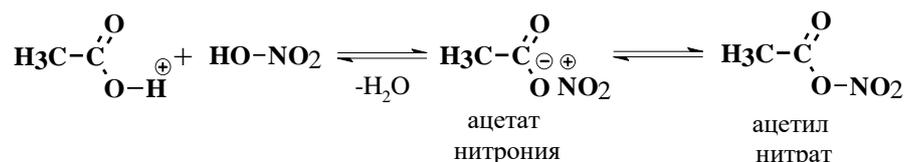
Нитрующий агент и условия реакции выбираются в зависимости от реакционной способности ароматического соединения и от числа нитрогрупп, кото-

рое следует ввести в молекулу.

При использовании концентрированной азотной кислоты нитроний – катион  $\text{NO}_2^+$  образуется в результате аутопротонирования азотной кислоты::

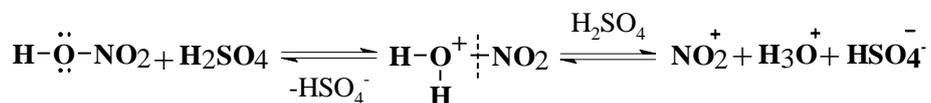


В растворах азотной кислоты в уксусной кислоте образуется смешанный ангидрид – ацетилнитрат, который является мягким нитрующим реагентом:



Широко используемым нитрующим агентом является смесь концентрированных азотной и серной кислот или олеума различной концентрации, так называемая *нитрующая смесь*. Количество азотной кислоты в таких смесях близко к рассчитанному. Серная кислота участвует в генерации катиона нитрония, выполняет роль растворителя, водоотнимающего средства, что предотвращает разбавление азотной кислоты водой, выделяющейся в реакции.

При использовании нитрующей смеси нитроний – катион возникает по реакции:



Использование растворов солей азотной кислоты в концентрированной серной кислоте для нитрования производных бензола, содержащих электроноакцепторные заместители (нитробензол, бензальдегид, бензойная кислота), позволяет усилить нитрующие свойства реагента по сравнению с нитрующей смесью. В таком случае азотная кислота имеет более высокую концентрацию, так как выделяется в момент реакции и не содержит воду:



#### *Условия реакции нитрования и побочные процессы*

Реакция нитрования необратима, идёт с большой скоростью и сопровождается значительным выделением тепла (~150 кДж/моль при введении одной нитрогруппы).

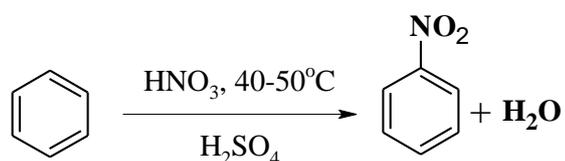
При нитровании нитрующей смесью тепло выделяется также за счет раз-

бавления серной кислоты водой, образующейся при реакции. Для получения каждого нитросоединения существует своя оптимальная температура. При более низкой температуре скорость реакции резко уменьшается, а при более высокой настолько возрастает, что приводит к образованию полинитросоединений, усилению окисляющего действия азотной кислоты, а иногда даже к взрыву. При нитровании нитрующей смесью в начале процесса требуется охлаждение, медленное смешение нитрующей смеси и субстрата, а затем уже производят нагревание до нужной температуры. Для успешного нитрования необходимо постоянное и энергичное перемешивание для хорошего контакта реагентов и избежания местных перегревов.

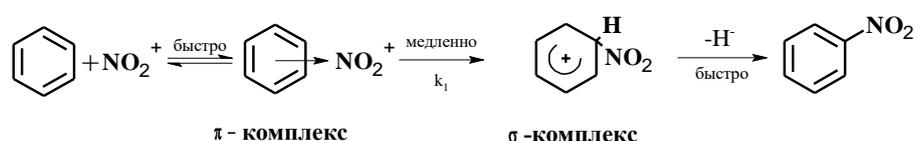
Нитрование ацетил-бензоилнитратами можно проводить при невысоких температурах, в неводных средах (уксусном ангидриде, тетрахлорметане), а также без растворителя. Нитрование в этих условиях ароматических углеводородов (бензола, толуола, нафталина) и их производных приводит к продуктам монозамещения, образующимся почти с количественными выходами. Выделение нитросоединений обычно не вызывает затруднений: твёрдые продукты отсасывают, жидкие отделяют при помощи делительной воронки и отмывают водой от следов кислоты.

При нитровании азотной кислотой и нитрующей смесью наиболее частой побочной реакцией является окисление (наблюдается выделение оксидов азота бурого цвета), чему благоприятствует повышение температуры. В качестве побочных продуктов образуются нитрофенолы.

*Нитрование бензола.* Нитрование бензола осуществляют нитрующей смесью, состоящей из концентрированных азотной ( $d=1,40$ ) и серной ( $d=1,84$ ) кислот при температуре  $40 - 50^{\circ}\text{C}$ . Для завершения реакции смесь нагревают до  $60^{\circ}\text{C}$ . В этих условиях образуется нитробензол с выходом  $\sim 95\%$ :



Механизм реакции нитрования бензола можно представить следующим образом:



Первая стадия – образование  $\pi$ -комплекса, включает взаимодействие элек-

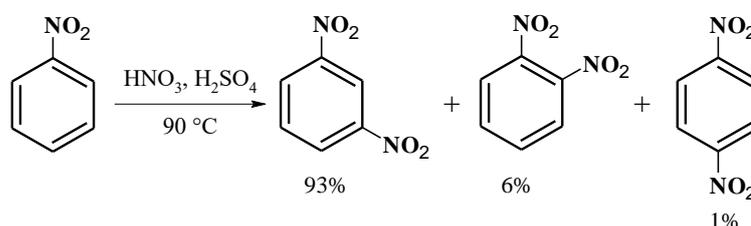
трофильного реагента с делокализованной шестиэлектронной системой  $\pi$ -электронов ароматического ядра. Эта стадия осуществляется всегда быстро и обратимо. При этом происходит лишь незначительная поляризация  $\pi$ -электронного облака.

Вторая стадия заключается в перестройке  $\pi$ -комплекса в карбениевый катион, который называется  $\sigma$ -комплексом. В  $\sigma$ -комплексе ароматический секстет электронов нарушен: четыре из шести  $\pi$ -электронов делокализованы по р-орбиталям пяти С-атомов, а шестой атом углерода образует  $\sigma$ -связь с электрофилом за счет двух электронов и переходит из  $sp^2$ - в  $sp^3$ -гибридное состояние.

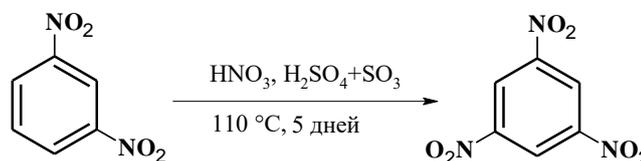
Третья стадия реакции – отщепление протона и образование молекулы замещенного бензола.

Скорость реакции электрофильного замещения водорода в ароматическом ядре меняется при переходе от бензола к его гомологам и производным – она зависит от числа и природы уже имеющихся в ядре заместителей. Электронодонорные заместители ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}_2$ ), повышающие общую электронную плотность в ядре, стабилизируют  $\sigma$ -комплекс, облегчают и ускоряют реакции электрофильного замещения. Электроноакцепторные заместители ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COH}$ ,  $-\text{COR}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{CN}$ ) понижают электронную плотность в кольце, дестабилизируют  $\sigma$ -комплекс, вследствие чего реакция электрофильного замещения затрудняется и протекает более медленно.

Например, нитрование нитробензола, содержащего дезактивирующую нитрогруппу, проводят в более жестких условиях – при  $90^\circ\text{C}$  и использовании смеси концентрированных азотной и серной кислот или нитрата натрия в концентрированной серной кислоте. При этом главным продуктом является метадинитробензол. Побочно получают в небольших количествах орто- и парадинитробензолы, которые отделяют при перекристаллизации продуктов реакции из спирта:

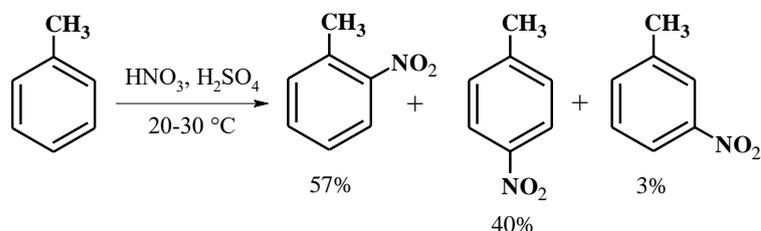


Третья нитрогруппа вводится в ядро бензола в ещё более жестких условиях: при нагревании мета – динитробензола со смесью дымящей азотной кислоты и олеума при  $110^\circ\text{C}$  в течении 5 дней. 1,3,5-Тринитробензол образуется лишь с выходом 45 %:



Прямым нитрованием бензола нельзя ввести в бензольное кольцо более трёх нитрогрупп. Тетранитробензолы получают косвенным путём.

Гомологи бензола нитруются легче, чем бензол, благодаря электронодонорному эффекту алкильных групп. Так, при нитровании толуола нитрующей смесью при 20 – 30 °С получается смесь изомерных нитротолуолов с количественным суммарным выходом:



Дальнейшее нитрование орто- и пара- нитротолуолов до 2,4-динитро- и 2,4,6- тринитротолуолов осуществляется в более жестких условиях (нитрующая смесь, 60-80 °С; азотная кислота, олеум, 110 °С). С увеличением числа алкильных групп в бензольном цикле нитрование облегчается. Ксилолы нитруются легче, чем толуол, а мезитилен (1,3,5 – триметилбензол) удаётся пронитровать ацетил- или бензоилнитратом при низкой температуре (-10 °С).

Подробнее о реакциях электрофильного замещения можно прочитать в [13,14].

### ***Лабораторная работа «Синтез нитробензола»***

Нитробензол ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ) - жидкость с запахом горького миндаля, нерастворимая в воде. Неограниченно смешивается с диэтиловым эфиром, бензолом, некоторыми другими органическими растворителями. Растворяется в концентрированных кислотах (при разведении таких растворов водой осаждается).

Нитробензол остротоксичен, впитывается через кожу, оказывает сильное действие на центральную нервную систему, нарушает обмен веществ, вызывает заболевания печени, окисляет гемоглобин в метгемоглобин.

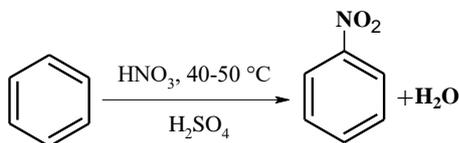
Является горючим веществом. При пожаре выделяет раздражающие или токсичные пары (или газы). При температуре выше 88 °С могут образовываться взрывоопасные смеси паров с воздухом.

Нитробензол является исходным сырьем для получения анилина и других ароматических азотсодержащих соединений.

Физико-химические константы нитробензола представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Физико-химические константы бензола

Молярная масса, г/моль	123,06
Температура кипения, °C	210,9
Температура плавления, °C	5,85
Плотность, $d_4^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	1,2037
Показатель преломления $n_D$	1,5562



### Реактивы

Бензол ( $d=0,879$ ) 7,8г (9 мл; 0,1 моль)

Азотная кислота ( $d=1,4$ ) 10 мл (0,14 моль)

Серная кислота конц. ( $d=1,84$ ) 13 мл (0,225 моль)

Гидроксид натрия, 5% раствор – 200 мл

Хлористый кальций (гранул.)

Универсальный индикатор

### Оборудование и посуда

Трехгорлая круглодонная колба (250 мл)

Мерный цилиндр (10, 20, 150 мл)

Обратный воздушный холодильник (форштосс)

Делительные воронки,

Капельная воронка (или пипетка),

Термометр (100, 250 °C)

Коническая колба (500 мл) с пробкой

Штативы

Водяная баня

Плоскодонная колба (сухая, ~100 мл) с пробкой, в которую вставлен обратный холодильник

Установка для перегонки с воздушным холодильником.

«Кипелки»,

Резиновые перчатки, защитные очки.

***Необходимо соблюдать меры предосторожности при работе с концентрированными кислотами, избегать их попадания на одежду и открытые участки тела. Работу выполняют в вытяжном шкафу в защитных очках и резиновых перчатках.***

### *Методика выполнения*

Собрать установку: в штативе, расположенном под тягой, над магнитной мешалкой закрепляют трехгорлую круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную термометром, достигающим почти до дна сосуда, обратным холодильником и капельной воронкой.

В круглодонную колбу объемом 250 мл помещают 13 мл концентрированной серной кислоты и постепенно при перемешивании и охлаждении добавляют 10 мл концентрированной азотной кислоты. После охлаждения смеси до комнатной температуры к колбе присоединяют обратный воздушный холодильник (форштосс).

Затем прибавляют через форштосс (или при помощи капельной воронки) небольшими порциями при сильном встряхивании (обязательным условием успешного протекания реакции является интенсивное перемешивание!) 9 мл бензола, следя за тем, чтобы температура не превышала 50-60 °С. Если температура поднимается выше указанной, то добавление бензола временно прекращают и охлаждают колбу проточной водой.

После прибавления всего бензола колбу нагревают 30 минут на водяной бане при температуре 60 °С, периодически энергично перемешивая жидкость.

*Выделение и очистка нитробензола.* Реакционную смесь переливают в полулитровую колбу, содержащую 150 мл воды, перемешивают и при помощи делительной воронки отделяют нижний кислотный слой от верхнего, содержащего нитробензол. Нитробензол промывают в делительной воронке сначала водой (продукт в нижнем слое!), затем 5 %-ным раствором едкого натра несколько раз (порциями по 10 мл), пока промывная жидкость не будет иметь нейтральной или щелочной реакции, затем снова водой. При этом нитробензол оказывается в нижнем слое.

Тщательно отделенный от воды нитробензол помещают в небольшую сухую плоскодонную колбу и прибавляют несколько кусочков прокаленного хлорида кальция. Колбу закрывают пробкой, в которую вставлен обратный холодильник, и нагревают на водяной бане (~40 °С) до тех пор пока жидкость станет прозрачной.

Нитробензол переносят в колбу Вюрца и перегоняют с воздушным холодильником. Перегонную колбу нагревают на песчаной бане. Собирают нитробензол при температуре 207-211 °С. Не следует перегонять продукт досуха во избежание взрыва, который может произойти при разложении динитробензола – возможного побочного продукта.

Выход 11 г (89 %).

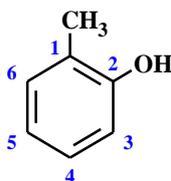
Определить показатель преломления  $n_D$  полученного нитробензола, сравнить с табличным значением.

## Контрольные вопросы

1. Реакции нитрования ароматических соединений.
2. Нитрующие реагенты, нитроний-катион. Механизм реакции.
3. Влияние заместителей в ароматическом кольце на реакционную способность и ориентацию замещения при нитровании замещённых бензолов.
4. Особенности нитрования фенола. Влияние гидроксильной группы на реакционную способность ядра.
5. Области применения ароматических нитросоединений.
6. Напишите реакцию получения нитробензола. Опишите ход синтеза.
7. Опишите процесс выделения и очистки нитробензола.

## Тесты

1. Укажите места предпочтительной атаки электрофила в соединении:



2. Расположите соединения в порядке возрастания их активности в реакциях электрофильного замещения;

а. Нитробензол - Хлорбензол - Бензол - Тoluол - Ацетанилид - Фенол - N,N-Диметиланилин

б. N,N-Диметиланилин - Фенол - Ацетанилид - Тoluол - Бензол - Хлорбензол - Нитробензол

в. Ацетанилид - Бензол - N,N-Диметиланилин - Нитробензол - Тoluол - Фенол - Хлорбензол

3. Выберите ряд, в котором все группы являются орто-пара-ориентантами:

а. CH<sub>3</sub>, COOH, Br, NO<sub>2</sub>

б. CH<sub>3</sub>, Br, OH, NHCOCH<sub>3</sub>

в. COOH, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, CN

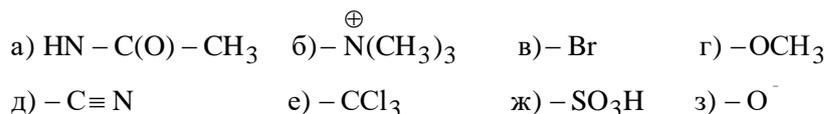
г. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Cl, CF<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

4. Отметьте соединения, образующиеся при действии на фенол 5% азотной кислоты:

а. Нитробензол

- б. о-Нитрофенол
  - в. м-Нитрофенол
  - г. п-Нитрофенол
  - д. 2,4,6-Тринитрофенол
  - е. 2,5-Динитрофенол
- Составьте уравнение реакции.

5. Какие из приведенных заместителей обладают активирующим действием в реакциях электрофильного замещения:



6. Реакционная способность фенола в реакциях электрофильного замещения  $S_EAr$  по сравнению с бензолом

- а. Выше
- б. Ниже
- в. одинаковая

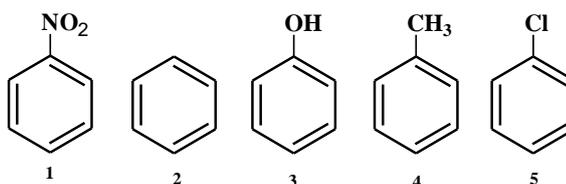
7. Какой из приведенных ниже агентов нитрования Вы выберете для осуществления синтеза нитрофенола из фенола:

- а. нитрующая смесь,
- б. разбавленная азотная кислота,
- в. нитрат натрия,
- г. концентрированная азотная кислота;

8. Укажите, какие из приведенных ниже соединений могут быть использованы в процессе бромирования бензола в качестве катализаторов (может быть несколько вариантов):

- а. Fe ,    б. I<sub>2</sub> ,    в. FeBr<sub>3</sub>,    г. NaOH.

9. Укажите правильный порядок веществ по возрастающей легкости протекания реакций электрофильного замещения:



- а. 1,3,2,4,5;
- б. 5,4,1,3,2;
- в. 1,5,2,4,3.

10. Нитрование ароматических углеводородов протекает по механизму:

- а.  $S_N$ ; б.  $A_N$ ; в.  $S_E$ ; г.  $S_R$ ; д.  $A_E$ .

11. Нитрование алифатических углеводородов в реакции Коновалова осуществляется по механизму:

- а.  $S_R$ ; б.  $S_E$ ; в.  $A_R$ ; г.  $S_N$ ; д.  $A_E$ .

12. Атакующим агентом в реакции электрофильного нитрования является:

а. нитрозоний катион;

б. нитроний катион;

в. нитрат-ион;

г. нитрит-ион;

д.  $NO_2$ -радикал.

13. Условия реакции Коновалова:

а. 20 °С,  $HNO_3$  конц.;

б. 450 °С,  $NO_2$ ;

в. 140 °С,  $HNO_3$  разб.;

г. 140 °С,  $HNO_3$  конц.;

д.  $KNO_3 + H_2SO_4$ .

## 4.6 Окисление

### 4.6.1 Общие представления об окислении органических соединения

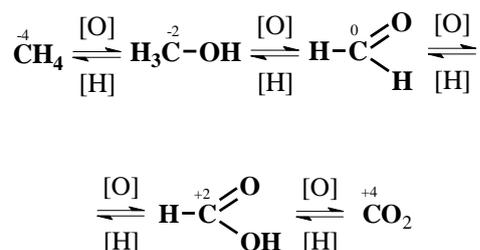
Реакции окисления широко используются в органической химии как для получения различных кислородсодержащих соединений, так и для определения строения органических веществ.

Окисление в органической химии - процессы, сопровождающиеся отнятием от субстрата электронов. В этих реакциях окислителями являются соединения, обладающие большим сродством к электрону (электрофильностью), а субстратами – соединения, имеющие склонность к отдаче электронов (нуклеофильность).

При окислении органических соединений полной передачи электронов и соответственно изменения валентности атомов не происходит.

Таким образом, окисление органических соединений — это процесс уда-

ления водорода с образованием кратной связи или новой связи между атомом углерода и гетероатомом, более электроотрицательным, чем водород.



Восстановление представляет собой процесс, обратный окислению.

Процессы окисления протекают под действием тех или иных окислительных агентов.

Наиболее распространенными окислителями являются вещества с сильно выраженными электрофильными свойствами: азотная кислота, кислород, озон и пероксидные соединения (пероксид водорода, пероксиды металлов, неорганические и органические надкислоты), сера, диоксид селена, хлор, бром, кислородные кислоты галогенов и их соли (гипохлориты и гипобромиты, хлорная кислота, иодная кислота и т. д.). К эффективным окислителям относятся соединения металлов в высших степенях окисления: соединения железа (III), перманганат калия, диоксид марганца, хромовая кислота и ее ангидрид, диоксид и тетраацетат свинца, ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и др.

Различают полное и неполное окисление.

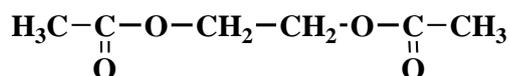
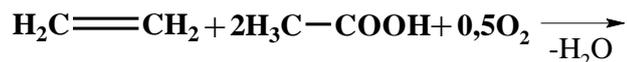
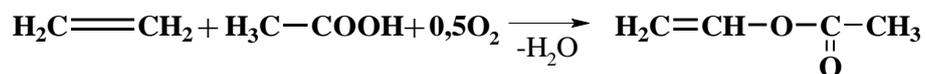
*Полное окисление* – сгорание веществ с образованием диоксида углерода, воды и веществ с другими элементами, если они присутствовали в молекуле, например  $\text{N}_2$ .

В органическом синтезе полное окисление является нежелательным побочным процессом. Для синтеза важны лишь реакции *неполного окисления*, которые можно разделить на три главные группы.

1. Окисление без разрыва углеродной цепи, когда число атомов углерода остается таким же, как в исходном соединении. Эти реакции можно в свою очередь разделить на две группы:

- окисление по насыщенному атому углерода в парафинах, нафтенах, олефинах и алкилароматических углеводородах и в производных этих соединений, особенно в спиртах и альдегидах:



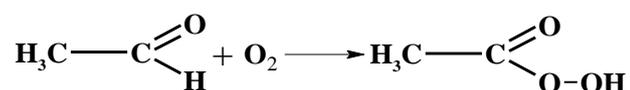


(окислительный аммонолиз)

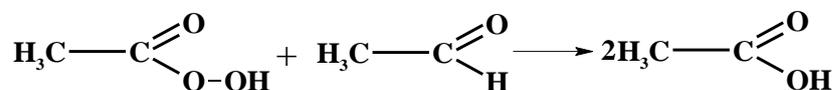
В лабораторной технике и при тонком органическом синтезе нередко применяют такие окислительные агенты, как перманганаты (в щелочной, нейтральной или кислой среде), дихроматы, хромовый ангидрид, пероксиды некоторых металлов (марганца, свинца, натрия). В промышленности основного органического и нефтехимического синтеза стараются пользоваться более дешевыми окислителями и лишь в отдельных случаях применяют другие агенты.

*Окисление кислородом воздуха.* Кислород воздуха является наиболее доступным и дешевым окислителем.

Например, многие жирные и ароматические альдегиды окисляются при стоянии на воздухе, причем в качестве промежуточных продуктов образуются соединения перекисного характера (надкислоты):



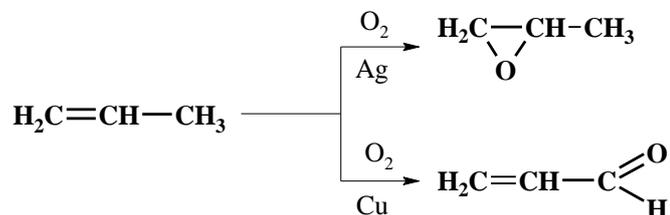
Надкислоты, вступая в реакцию с исходным альдегидом, образуют кислоты:



Этот метод применяется в технике для окисления уксусного альдегида в уксусную кислоту. При окислении в газовой фазе, когда примесь азота затрудняет выделение продуктов или их рециркуляцию, используют и технический кислород. Меньшую скорость реакции при окислении воздухом компенсируют повышением температуры или увеличением общего давления, что ведет к росту парциального давления кислорода.

За последнее время все большее значение приобретает окисление органических соединений кислородом воздуха в присутствии катализаторов.

Катализаторами процесса являются окислы металлов и их соли, наиболее активны в этом отношении соли жирных и нафтеновых кислот с металлами с переменной валентностью (Pb, Mn, Cu). Иногда окисление проводят в газовой фазе при атмосферном или повышенном давлении. Направление реакции и получаемые продукты зависят от природы катализатора, например:



*Окисление азотной кислотой.* Азотная кислота (реже оксиды азота) служит вторым по масштабам применения окислительным агентом. Ее действие нередко сопровождается побочным нитрованием органического соединения, усиливающимся с повышением концентрации кислоты. По этой причине для окисления используют 40–60 %  $\text{HNO}_3$ . Азотная кислота как окислитель никогда не применяется для реакций с парафинами. Для нее наиболее типичны реакции деструктивного окисления циклических соединений и веществ с ненасыщенными связями, идущие с участием  $\text{HNO}_3$  с лучшим выходом, чем при окислении кислородом:

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

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



Азотная кислота обладает сильными окислительными свойствами и применяется главным образом для получения карбоновых кислот.

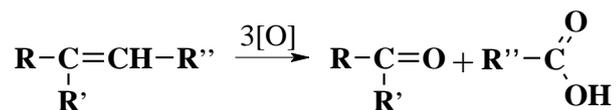
*Окисление перманганатом калия.* Наиболее часто применяемым окислителем органических соединений является перманганат калия, окислительная способность которого зависит от среды. Для окисления применяют водные растворы перманганата калия различной концентрации в нейтральной, кислой или щелочной средах.

Наиболее сильно окислительные свойства перманганата калия выражены в кислой среде. Чаще всего реакцию ведут в присутствии серной кислоты. Для

подсчета количества окислителя можно использовать следующее расчетное уравнение:



Например, при проведении реакции в кислом растворе происходит окислительное расщепление непредельных соединений и в зависимости от их строения получают кетоны, кислоты или углекислый газ:

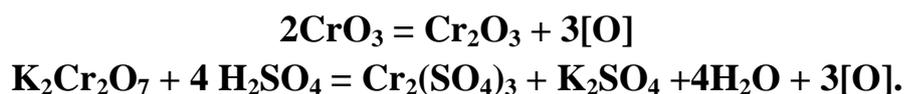


Этот метод дает возможность получать кетоны и карбоновые кислоты из непредельных углеводородов, а также устанавливать их строение.

*Окисление соединениями шестивалентного хрома.* В лаборатории часто применяют для окисления хромовый ангидрид и хромовую смесь.

Хромовый ангидрид обычно растворяют в уксусной кислоте, бихроматы – в разбавленной серной кислоте. В качестве растворителя для органических соединений рекомендуется ледяная уксусная кислота. Окисление проводят как на холоду, так и при нагревании. Окрашивание реакционной смеси в зеленый цвет указывает на окончание реакции.

Для подсчета количества окислителя можно использовать следующие расчетные уравнения:



Хромовый ангидрид применяют, например, для окисления антрацена в антрахинон, трифенилметана в трифенилкарбинол.

Бихромат натрия или калия в растворе, подкисленном серной кислотой, широко используется для окисления первичных и вторичных спиртов. В результате окисления первичные спирты превращаются в альдегиды, вторичные – в кетоны.

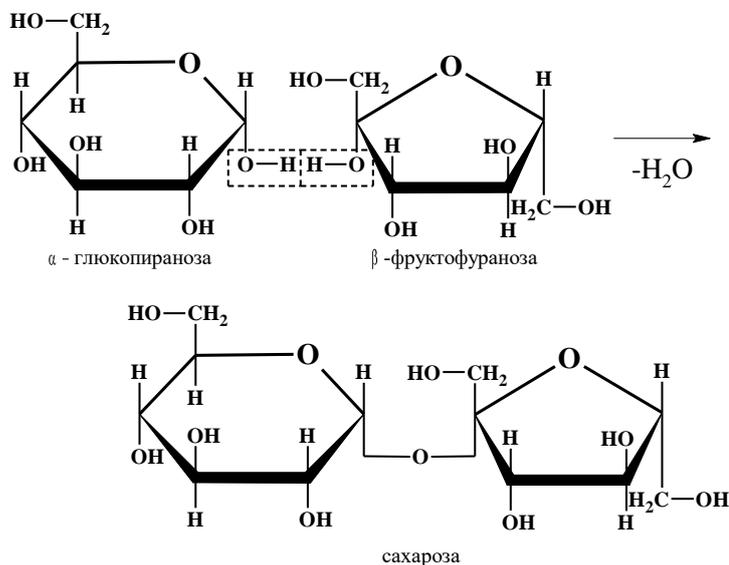
Более подробная информация в [24].

#### 4.6.2 Общие сведения об окислении сахарозы

Сахароза  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  – широко распространённый в природе дисахарид. Получают из сахарной свеклы или сахарного тростника. Синтетическим путём по-

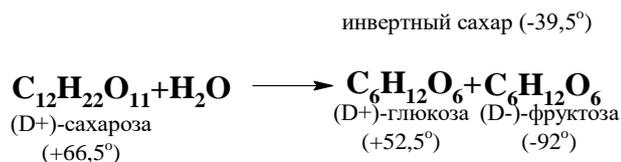
лучить не удалось.

Молекула сахарозы состоит из остатков двух различных моносахаридов –  $\alpha$ -D-глюкозы (в пиранозной или  $\delta$ -оксидной форме) и  $\beta$ -D-фруктозы (в фуранозной или  $\gamma$ -оксидной форме), которые связаны между собой  $\alpha$ -(1,4')-гликозид-гликозидной связью:



В молекуле сахарозы нет ни одного полуацетального гидроксила (оба затрачены на образование связи), поэтому она не имеет таутомерных форм и не обладает восстанавливающими свойствами.

При гидролизе (кислотном или ферментативном) молекула сахарозы расщепляется на две молекулы - глюкозу и фруктозу:



Образующаяся смесь глюкозы и фруктозы имеет левое вращение ( $-39,5^\circ$ ), в то время как сама сахароза имеет правое вращение ( $+66,5^\circ$ ). Такое изменение знака связано с тем, что при гидролизе образуется фруктоза, имеющая угол вращения  $-92^\circ$ , и глюкоза, вращающая вправо на  $52,5^\circ$ . Разница между этими величинами и равна углу вращения смеси глюкозы и фруктозы. Изменение угла вращения под влиянием гидролиза называют инверсией (от лат. *inversia* – перевёртывание), а смесь глюкозы и фруктозы, полученную при этом, – инвертным сахаром или искусственным мёдом.

При окислении сахарозы сильными окислителями происходит её окислительная деструкция с образованием щавелевой кислоты  $\text{HOOC} - \text{COOH}$ .

**Лабораторная работа**  
**«Синтез щавелевой (этандиовой) кислоты»**

Щавелевая кислота (этанди́овая кислота) (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) — органическое соединение, двухосновная предельная карбоновая кислота, с формулой HOOC–COOH, простейшая двухосновная кислота, первый член гомологического ряда двухосновных предельных карбоновых кислот. Обладает всеми химическими свойствами, характерными для карбоновых кислот. Это бесцветные гигроскопичные кристаллы, которые разлагаются при плавлении. Существует в двух полиморфных модификациях: ромбической бипирамидальной и моноклинной. Хорошо растворяется в воде. Растворимость в 100 г воды: при 20 °С – 10 г, при 100 °С – 120 г. Растворима в спирте, плохо в эфире, нерастворима в бензоле, хлороформе, бензине. Сильная органическая кислота. Константы диссоциации: K<sub>1</sub> = 3,6·10<sup>-2</sup>, K<sub>2</sub> = 6,4·10<sup>-5</sup>. Кислота ядовита.

Физико-химические константы щавелевой кислоты представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Физико-химические константы щавелевой кислоты

Молярная масса, г/моль	90
Температура кипения, °С	100,7
Температура плавления, °С	189,5
Плотность, d <sub>4</sub> <sup>20</sup> , г/см <sup>3</sup>	1,36

В промышленности щавелевую кислоту получают окислением углеводов, спиртов и гликолей смесью HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в присутствии V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, либо окислением этилена и ацетиленом HNO<sub>3</sub> в присутствии PdCl<sub>2</sub> или Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, а также окислением пропилена жидким NO<sub>2</sub>. Перспективен способ получения щавелевой кислоты из СО через формиат натрия.

На сегодняшний день щавелевую кислоту производят в основном окислением азотной кислотой различных отходов, содержащих целлюлозу: солома, опилки, отходы деятельности сельского хозяйства. По данной технологии работают 80 % китайских производителей.

Около 20 % щавелевой кислоты получают из сахара (в основном в Индии). Такая технология применяется в основном для производства чистой щавелевой кислоты для фармацевтики.

Основная реакция



или



### *Реактивы*

Сахароза – 12,5 г

Азотная кислота (d = 1,38) – 100 г

Оксид ванадия (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) на кончике шпателя.

### *Оборудование*

Весы

Стакан (50, 100 мл)

стеклянная палочка

Электрическая плитка

Мерные цилиндры (конц. азотная кислота, вода, Насыщенный раствор хлорида кальция)

Фарфоровая чашка (100 мл)

Водяная баня

Установка для вакуум-фильтрования

Фильтры для воронки Бюхнера

Фильтровальная бумага

Асбестовая ткань

Воронка с короткой трубкой и складчатый фильтр (или воронка для горячего фильтрования)

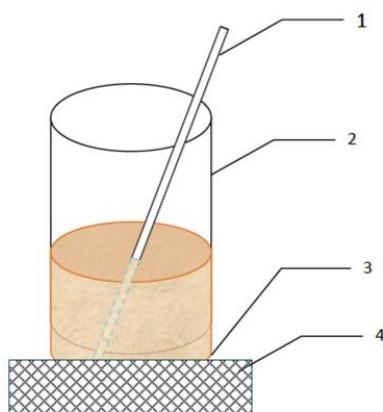
Кристаллизатор с холодной водой

Резиновые перчатки

**Внимание: синтез проводится строго обязательно под тягой с хорошей вентиляцией!!!**

### *Методика выполнения*

В стакане объемом 100 мл засыпают 12,5 г сахарозы наливают 100 г азотной кислоты и вносят на кончике шпателя каталитическое количество (несколько крупинок) оксида ванадия (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Нагревают на электрической плитке под тягой (рисунок 4.4). Как только начнется бурное выделение окислов азота, нагревание прекращают. Нельзя допускать перегрева реакционной массы, поэтому колбу периодически снимают с плитки, а когда выделение двуоксида азота прекращается, нагревание возобновляют.



1 - стеклянная палочка; 2 - стакан технический; 3 - асбестовая сетка;  
4 - электроплитка

Рисунок 4.4 – Установка для синтеза щавелевой кислоты

По окончании реакции жидкость выливают в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане, пока не начнется кристаллизация (до объема 15-20 мл).

После охлаждения раствора выпавший осадок щавелевой кислоты отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают холодной водой и перекристаллизовывают из воды.

#### *Перекристаллизация щавелевой кислоты*

*Сущность метода:* **перекристаллизация** - один из самых эффективных методов очистки твердых соединений. Этот метод основан на различной растворимости химических соединений в горячем и холодном растворителе (изогидрическая кристаллизация) или на изменении концентрации раствора (изотермическая кристаллизация).

Растворимость большинства органических соединений существенно зависит от температуры растворителя: с увеличением температуры – увеличивается растворимость. В итоге в горячем растворителе удастся растворить большее количество вещества, чем может содержать тот же самый растворитель при низкой температуре. И, при охлаждении, из насыщенного при высокой температуре раствора выпадает «лишнее» вещество.

#### *Ход работы*

Перекристаллизацию щавелевой кислоты проводят следующим образом: 5 г щавелевой кислоты взвешивают с точностью до первого десятичного знака и растворяют при кипячении в 8,5 см<sup>3</sup> воды.

Горячий раствор весь сразу фильтруют через складчатый фильтр, вложенный в воронку с короткой трубкой. В длинной трубке воронки может произой-

ти кристаллизация щавелевой кислоты, и трубка будет забита кристаллами. Во избежание кристаллизации во время фильтрования желательно пользоваться воронкой для горячего фильтрования. Фильтрат собирают в стакан, поставленный в кристаллизатор с холодной водой. После окончания фильтрования фильтрат хорошо перемешивают в течение 10 мин стеклянной палочкой.

Выделившиеся кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера с отсасыванием. В воронку вкладывают два фильтра, смочив и плотно прижав их ко дну воронки, и включают водоструйный насос. Весь раствор вместе с кристаллами выливают в воронку. Остатки кристаллов очищают стеклянной палочкой со стенок стакана в воронку. Отсасывание ведут до тех пор, пока не прекратится появление капель на кончике трубки воронки, а кристаллы не приобретут снежно-белый цвет. После отсасывания сначала отсоединяют колбу от насоса, а затем закрывают кран водоструйного насоса.

Воронку вынимают из колбы и вытряхивают из нее кристаллы на сложенный вдвое лист фильтровальной бумаги. Стеклянной палочкой распределяют кристаллы ровным слоем, накрывают другим листом сложенным вдвое, и отжимают кристаллы между листами. Если бумага стала мокрой, берут новые листы и снова отжимают кристаллы до тех пор, пока бумага не перестанет увлажняться. Кристаллы «перебирают» стеклянной палочкой, и если они не пристают к ней или полностью отстают от нее при легком встряхивании, то высушивание считают законченным. Кристаллы оставляют на воздухе еще на полчаса, распределив их тонким слоем на листе фильтровальной бумаги, затем пересыпают в банку или бюкс с хорошей пробкой<sup>7</sup>.

Определяют выход кислоты.

### ***Контрольные вопросы***

1. Понятие окисления в органической химии
2. Какие окислители используются для окисления органических соединений?
3. Полное и неполное окисление в органическом синтезе. Виды неполного окисления.
4. Особенности окисления:
  - а) кислородом воздуха
  - б) азотной кислотой
  - в) перманганатом калия
  - г) соединениями шестивалентного хрома
5. Методы получения щавелевой кислоты
6. Что представляет собой сахароза? Основные свойства. Что такое инверсия?

---

<sup>7</sup> Выход при перекристаллизации около 70 %.

7. Реакция получения щавелевой кислоты из сахарозы
8. Условия и ход синтеза.
9. Суть метода кристаллизации веществ
10. Проведение перекристаллизации
11. Отделение кристаллов
12. Применение щавелевой кислоты

### 4.6.3 Общие сведения об окислении спиртов

Первичные и вторичные спирты легко подвергаются окислению различными окислителями.

Для окисления первичных спиртов до альдегидов обычно применяют хромовую смесь, диоксид марганца и азотную кислоту. В процессе окисления первичные спирты последовательно превращаются сначала в альдегиды, а потом в карбоновые кислоты. Для того, чтобы предотвратить образование кислоты и повысить выход альдегида, необходимо удалять альдегид из реакционной смеси и не допускать избытка окислителя.

Окисление вторичных спиртов идет легче, чем первичных, при этом образуются кетоны, которые устойчивы к действию окислителей. Однако, в жестких условиях (нагревание с хромовой смесью или азотной кислотой) кетоны окисляются с разрывом углеродной цепи и образованием смеси карбоновых кислот с меньшим количеством углеродных атомов, чем в исходном кетоне.

Третичные спирты окисляются только в жестких условиях (длительное нагревание, сильные окислители) с разрывом связи С–С возле группы С–ОН (с любой из трех сторон) и окисление образовавшихся радикалов до кетонов и карбоновых кислот.

### *Лабораторная работа «Синтез ацетона»*

Ацетон ( $C_3H_6O$ ) - бесцветная летучая жидкость (при н. у.) с характерным резким запахом. Он отличается высокой гигроскопичностью, во всех соотношениях смешивается с водой, диэтиловым эфиром, бензолом, метанолом, этанолом, многими сложными эфирами и т. д.

Ацетон является ценным промышленным растворителем с низкой токсичностью, благодаря чему широко используется в производстве лаков, лекарственных средств и других продуктов. Он является исходным сырьем в различных органических синтезах. В лабораторной практике его применяют в качестве полярного апротонного растворителя, для приготовления охлаждающих смесей, а также для мытья химической посуды.

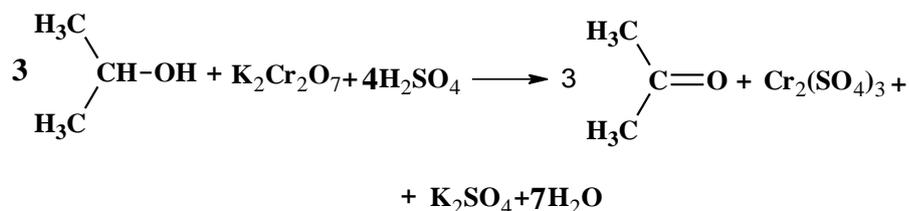
Ацетон является одним из продуктов метаболизма живых организмах, в частности, у человека. В норме содержание ацетона в организме очень мало, но при некоторых заболеваниях (например, сахарный диабет) содержание ацетона в крови, в моче, в выдыхаемом воздухе увеличивается. В больших дозах токсичен.

Физико-химические константы ацетона представлены в таблице 4.8.

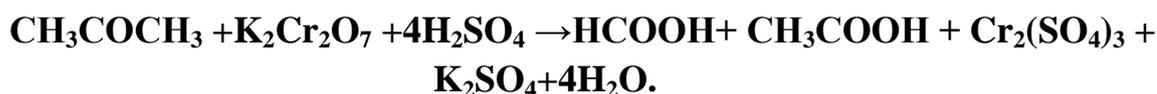
Таблица 4.8 – Физико-химические константы ацетона

Молярная масса, г/моль	58
Температура кипения, °С	56,1
Температура плавления, °С	-95,35
Плотность, $d_4^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	0,7899
Показатель преломления $n_D$	1,3591

Основная реакция:



Побочная реакция:



#### Реактивы

Изопропиловый спирт 15 г (20 мл)

Двуххромовокислый калий 28 г

Серная кислота ( $d = 1.84$ ) 25 см<sup>3</sup>

#### Посуда и оборудование

Колбонагреватель

Колба двугорлая круглодонная (250 см<sup>3</sup>)

Химический стакан (250 см<sup>3</sup>)

Колба приемная коническая (100 см<sup>3</sup>) - 2 шт.

Капельная воронка

Холодильник Либиха

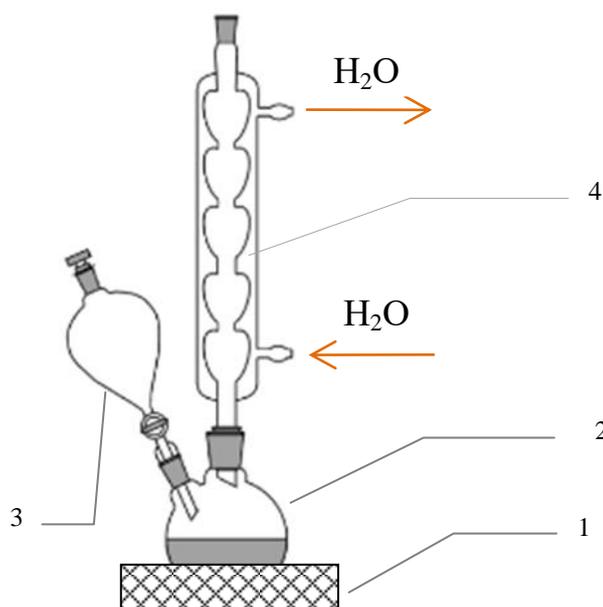
Обратный холодильник

Термометр  
Аллонж  
Мерные цилиндры

*Методика выполнения*

Собирают установку для синтеза (рисунок 4.5).

В двугорлую круглодонную колбу вставляют капельную воронку и обратный холодильник. Колбу закрепляют в штативе таким образом, чтобы ее можно было периодически встряхивать. В двугорлую круглодонную колбу налить 20 мл изопропилового спирта.



1 - нагревательный прибор; 2 - реакционная колба; 3 - капельная воронка;  
4 - обратный холодильник

Рисунок 4.5 – Установка для синтеза ацетона

В химическом стакане приготовить хромовую смесь: 28 г двуххромовокислого калия растворяют в 100 см<sup>3</sup> воды. Раствор ставят в небольшую емкость с водой для охлаждения и **осторожно (!)** приливают 25 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты. Хромовую смесь (окислитель) охлаждают до комнатной температуры и переносят в капельную воронку. Медленно прибавляют окислитель к изопропиловому спирту. **Прибавление окислителя необходимо вести с такой скоростью, чтобы жидкость в колбе кипела, но не отгонялась.** При слишком быстром прибавлении окислителя происходит неконтролируемый саморазогрев реакционной смеси с выбросом ее наружу! Можно поместить реакционную колбу в емкость с водой.

Когда весь окислитель будет добавлен, колбу нагревают на водяной бане ~ 10 мин. Затем обратный холодильник заменяют на прямой, капельную

воронку заменяют термометром (рисунок 3.2) и медленно перегоняют продукт реакции (примерно 3 ч). Собирают фракцию, кипящую в интервале 55-58 °С.

### ***Контрольные вопросы***

1. Какие спирты легче подвергаются окислению? Приведите примеры реакций. Какие продукты при этом получаются?
2. Какие побочные продукты образуются при окислении спиртов?
3. Напишите реакцию получения ацетона. Какие побочные продукты могут образоваться?
4. Что такое хромовая смесь, как ее готовят?
5. Какие визуальные изменения происходят при окислении изопропилового спирта хромовой смесью?
6. Опишите методику синтеза, какое оборудование используется?
7. Как выделяют полученный ацетон из реакционной смеси?

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящий практикум представляет собой руководство к лабораторным работам по дисциплине «Органическая химия» для обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 Химическая технология. Выполнение работ по органическому синтезу нацелено на закрепление студентами ранее полученных теоретических знаний о свойствах органических веществ, механизмах протекания органических реакций, позволяет освоить методические приемы и сформировать практические навыки синтеза органических веществ, работы с лабораторными установками, оборудованием и т.д. Полученные практические навыки, несомненно, будут полезны при выполнении лабораторных работ по другим специальным дисциплинам направления подготовки 18.03.01 Химическая технология, а также при выполнении студентами различных научных исследований.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Великородов А.В. Органический синтез: учебное пособие. - М.: КНО-РУС; Астрахань: АГУ, ИД «Астраханский университет», 2016. - 348 с.
- 2 Смит В.А., Дильман А.Д. Основы современного органического синтеза: учебное пособие. – 2012.
- 3 Грандберг И. И., Нам Н. Л. Практические работы и семинарские занятия по органической химии. – Общество с ограниченной ответственностью Издательство ЮРАЙТ, 2018. - 349 с.
- 4 Теренин, В. И. Практикум по органической химии / В. И. Теренин, М. В. Ливанцов, Л. И. Ливанцова [и др.]; под ред. Н. С. Зефирова. - 4-е изд., электрон. - Москва: Лаборатория знаний, 2020. - 571 с.
- 5 Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. - М.: Лаборатория знаний, 2012.
- 6 Травень, В. Ф. Практикум по органической химии : учебное пособие / В. Ф. Травень, А. Е. Щекотихин. - 3-е изд. - Москва: Лаборатория знаний, 2021. - 595 с.
- 7 Шарп Дж., Госни И., Роули А. Практикум по органической химии. М.: Мир, 1993.
- 8 Синтез органических соединений: учеб.-метод. пособие / В.В. Доценко, А.В. Беспалов, Д.Ю. Лукина. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2020. – 171 с.
- 9 Основы постановки химического эксперимента. Ч.2: практикум / Р. С. Бегунов, А. Н. Валяева; Яросл. гос. ун-т им. П. Г. Демидова. - Ярославль: ЯрГУ, 2014. - 64 с.
- 10 Практикум по органической химии : учебное пособие / Л. В. Чупрова, О. В. Ершова, О. В. Коляда и др. ; МГТУ. - Магнитогорск : МГТУ, 2016. URL:<https://magtu.informsystema.ru/uploader/fileUpload?name=2364.pdf&show=dcatalogues/1/1130016/2364.pdf&view=true> - Макрообъект. - Текст : электронный.
- 11 Чупрова, Л. В. Основы органической химии: учебное пособие / Л. В. Чупрова, О. В. Ершова, Л. Г. Коляда; МГТУ. - Магнитогорск: МГТУ, 2016. - 130 с. : ил., табл. - URL: <https://magtu.informsystema.ru/uploader/fileUpload?name=1238.pdf&show=dcatalogues/1/1122498/1238.pdf&view=true> - Макрообъект. - Текст: электронный.
- 12 Куликова Т.М. и др. Синтезы соединений алифатического ряда: метод. указ. к лаб. практикуму по дисц. «Органическая химия».- Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ», 2009.- 41 с.
- 13 Твердохлебов, В.П. Органическая химия: учебник. - Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2018. - 492 с.
- 14 Органическая химия. Основной курс: Учебник / А.Э. Щербина, Л.Г. Матусевич; Под ред. А.Э. Щербины. - Москва: НИЦ ИНФРА-М; Минск : Нов.

знание, 2013. - 808 с.: ил.; 70x100 1/16. - (Высшее образование:Бакалавриат). (п)  
ISBN 978-5-16-006956-2 – Текст: электронный. - URL:  
<https://new.znaniium.com/catalog/product/415732>.

15 Ким А. М. Органическая химия. – Новосибирск: Сибирское университетское издательство, 2017. – 844 с.

16 Шабаров Ю.С. Органическая химия. - М.: Лань, 2011.- 145 с.

17 Шкутина И. В., Саркисян З. М. Идентификация органических соединений спектральными методами, 2021. - 48 с.

18 Мазур Д.М. Установление структуры органических соединений в индивидуальном виде и смесях современными методами масс-спектрометрии: дис. ... д.х.н.; 02.00.03, 02.00.02 / Мазур Дмитрий Михайлович. – М., – 2017. – 149 с.

19 Инструментальные методы исследования органических веществ. Составители: Гендин Д.В., Шаглаева Н.С., Баяндин В.В. - Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2007. - 77 с.

20 Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии/ А.Т. Лебедев. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. - 493 с.

21 Лебедев А. Масс-спектрометрия в органической химии. – Litres, 2020.

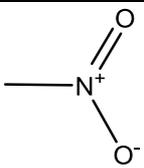
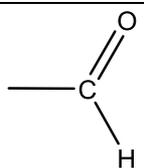
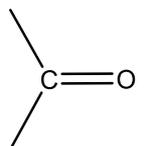
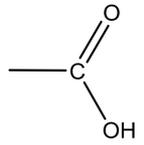
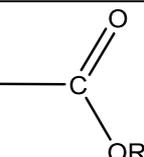
22 Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Лаборатория знаний, 2012.

23 Редькин Н. А. и др. ИК-Фурье спектрометрия и масс-спектрометрия в идентификации органических соединений // Самара: Изд-во Самар. ун-та. – 2019.

24 Данилин А. А. и др. Окисление органических соединений : учебное пособие / А. А. Данилин, П. П. Пурыгин. – Самара : Изд-во «Самарский университет», 2015. – 32 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1 – Основные функциональные группы (ФГ) и классы органических соединений

ФГ	Название ФГ (в префиксе)	Название класса	Примеры соединений
1	2	3	4
-Hal (F, Cl, Br, I)	Галоген- (фтор-, хлор-, бром-, иод-)	Галоген- производные	CH <sub>3</sub> I – йодметан C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl - хлорбензол
-OH	Гидрокси-	Спирты, фенолы	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH - этанол C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH - фенол
-OR (R-радикал)	Алкокси-	Простые эфиры	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O – диэтиловый эфир
 (-NO <sub>2</sub> )	Нитро-	Нитро- соединения	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> – нитрометан C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> – нитробензол
-NH <sub>2</sub> -NHR -NR <sub>1</sub> R <sub>2</sub>	Амино-	Амины (первичные вторичные третичные)	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> - метиламин (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N - триэтиламин
 (-CHO)	Формил-	Альдегиды	HCHO - формальдегид H <sub>2</sub> C=CH-CHO акролеин
	Оксо- (кето-)	Кетоны	CH <sub>3</sub> C(O)*CH <sub>3</sub> – ацетон * (O) – кислород связан толь- ко с атомом, стоящим слева от него, и не связан с атомом, стоящим справа
 (-COOH)	Карбокси-	Карбоновые ки- слоты	CH <sub>3</sub> COOH – уксусная кислота
 (-COOR)	Алкоксикарбонил-	Сложные эфиры	HCOOCH <sub>3</sub> - метилформиат CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - этилацетат

Продолжение таблицы П1

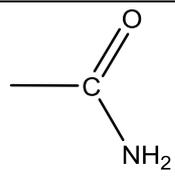
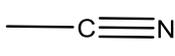
1	2	3	4
 (-O)NH <sub>2</sub>	Карбамоил-	Амиды	CH <sub>3</sub> C(O)NH <sub>2</sub> - ацетамид C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C(O)NH <sub>2</sub> - бензамид
 (-CN)	Циано-	Нитрилы	CH <sub>3</sub> CN - ацетонитрил

Таблица П2 – Характеристика некоторых осушителей

Осушитель	Применимо для	Не применимо для	Поглощающая способность (г H <sub>2</sub> O/г осушителя)	Механизм действия
1	2	3	4	5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Углеводороды, воздух, аммиак, аргон, гелий, азот, кислород, эфиры	-	0.2	Хемосорбция, адсорбция
BaO	Органические основания, спирты, альдегиды, амины	Кислоты, CO <sub>2</sub>	0.1	Абсорбция и адсорбция
CaO	Спирты, амины, аммиак	Кислоты, сложные эфиры	0.3	Хемосорбция
CaCl <sub>2</sub>	Галогеноводороды, эфиры, насыщенные и ароматические углеводороды	Спирты, амины, фенолы, альдегиды, амиды, аминокислоты, кетоны	0.2 (1H <sub>2</sub> O) 0.3 (2H <sub>2</sub> O)	Образование кристаллогидратов
CaSO <sub>4</sub>	Большинство органических соединений	-	0.066	Образование кристаллогидратов
MgO	Углеводороды, альдегиды, спирты, амины	Кислоты	0.5	Хемосорбция
MgSO <sub>4</sub>	Большинство органических соединений	Чувствительные к кислотам соединения	0.2 0.8	Образование кристаллогидратов
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Спирты, нитрилы, кетоны, сложные эфиры, амины	Кислоты, фенолы	0.2	Образование кристаллогидратов

Продолжение таблицы П2

1	2	3	4	5
КОН	Амины, органические основания	Кислоты, фенолы, сложные эфиры, амиды, альдегиды	н.д.	Абсорбция
Силикагель 6-16 Mesh	Большинство органических соединений	HF, кислотолabile соединения	0.2	Адсорбция
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, эфиры, галогеноводороды, нитрилы, ангидриды, нитриты, сложные эфиры	Спирты, кислоты, амины, кетоны	0.5	Хемосорбция
Na	Углеводороды и эфиры	Кислоты, спирты, альдегиды, кетоны, амиды, сложные эфиры, галогеноводороды растворы с большим содержанием воды		Хемосорбция
NaOH	Амины	Кислоты, фенолы, сложные эфиры, амиды	н.д.	Абсорбция
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Большинство органических соединений	-	1.2	Образование кристаллогидратов
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Инертные газы, HCl, Cl <sub>2</sub> , CO, SO <sub>2</sub> , air, применяется в эксикаторах	Не для органических веществ	н.д.	Абсорбция

Таблица ПЗ – Плотности растворов сильных неорганических кислот различной концентрации

$d_4^{20}$	Массовая доля ( $\omega$ ), %			$d_4^{20}$	Массовая доля ( $\omega$ ), %		$d_4^{20}$	Массовая
	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		доля ( $\omega$ ), %
								H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1,00	0,16	0,10	0,09	1,29	45,95	38,03	1,58	66,71
1,01	2,14	1,90	1,57	1,30	47,49	39,19	1,59	67,61
1,02	4,13	3,70	3,03	1,31	49,07	40,35	1,60	68,51
1,03	6,15	5,50	4,49	1,32	50,71	41,50	1,61	68,43
1,04	9,16	7,26	5,96	1,33	52,37	42,66	1,62	70,32
1,05	10,17	9,99	7,37	1,34	54,07	43,74	1,63	71,16
1,06	12,18	10,68	8,77	1,35	55,79	44,82	1,64	71,99
1,07	14,17	12,33	10,19	1,36	57,57	45,88	1,65	72,82
1,08	16,15	13,95	11,60	1,37	59,39	45,94	1,66	73,64
1,09	18,11	15,53	12,99	1,38	61,27	48,03	1,67	74,51
1,10	20,01	17,11	14,35	1,39	63,23	49,06	1,68	75,42
1,11	21,92	18,67	15,71	1,40	65,30	50,11	1,69	76,30
1,12	23,82	20,23	17,01	1,41	67,50	51,15	1,70	77,17
1,13	25,75	21,77	18,31	1,42	69,80	52,15	1,71	78,04
1,14	27,66	23,31	19,61	1,43	72,17	53,11	1,72	78,92
1,15	29,57	24,84	20,91	1,44	74,68	54,07	1,73	79,80
1,16	31,52	26,36	22,19	1,45	77,29	55,03	1,74	80,68
1,17	33,46	27,80	23,47	1,46	79,98	55,97	1,75	81,52
1,18	35,39	29,38	24,76	1,47	82,90	56,90	1,76	82,44
1,19	37,22	30,88	26,04	1,48	86,05	57,83	1,77	83,51
1,20	39,11	32,36	27,32	1,49	89,60	58,74	1,78	84,50
1,21	–	33,82	28,58	1,50	94,09	59,70	1,79	85,70
1,22	–	35,28	29,84	1,51	98,10	60,65	1,80	86,92
1,23	–	36,78	31,11	1,52	99,67	61,59	1,81	88,30
1,24	–	38,29	32,28	1,53	–	62,53	1,82	90,05
1,25	–	39,82	33,43	1,54	–	63,43	1,83	92,10
1,26	–	41,34	34,57	1,55	–	64,26	1,84	95,60
1,27	–	42,87	35,71	1,56	–	65,08	1,84	98,00
1,28	–	44,41	36,87	1,57	–	66,09	1,83	100,00

Таблица П4 – Физико-химические характеристика некоторых органических веществ

Кетоны и альдегиды

Вещество	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	$\rho, г/мл$	$n_D^{25}$
Ацетон	-94,7 - 95,35	56,29 - 56,24	0,7844 - 0,790	1,3590
Бутан-2-он (метилэтилкетон)	-86,69 - -83,4	79,64 - 79,5	0,7996	1,3785
Бензальдегид	-26	179	1,0434	1,5450

Кислоты и ангидриды

Вещество	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	$\rho, г/мл$	$n_D^{25}$
Муравьиная кислота	8,25	100,7	1,2131	1,3704
Уксусная кислота	16,66 - 16,75	117,9 - 118,1	1,0441	1,3720
Уксусный ангидрид	-73,1 - -73,0	140	1,0751	1,3902
Салициловая кислота	159	211	1,443	-
Ацетилсалициловая кислота	136,5	140 разл	1,35	-
Щавелевая кислота	190 разл.	-	-	-

Спирты

Вещество	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	$\rho, г/мл$	$n_D^{25}$
Метанол (метиловый спирт)	-97,68 - -97,49	64,51	0,7863	1,3290
Этанол (этиловый спирт)	-114,15 - -114,5	78,29 - 78,32	0,7850	1,3611
н-Пропанол (пропиловый спирт)	-126,2	97,15	0,7995	1,3850
н-Бутанол	-88,62 - -89,53	117,72 - 117,25	0,8057	1,3990
изо-Бутанол	-108	107,89	0,7981	1,3958
1,2-Этандиол	-12,9	197,3	1,113	1,4318
Бензиловый спирт	-15,3	205,35 - 205,45	1,0424	1,5396

Углеводороды

Вещество	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	$\rho, г/мл$	$n_D^{25}$
Бензол	5,53	80,07 - 81,03	0,8736	1,5010
Толуол	-94,99	110,62	0,865	1,4960
Этилбензол	-94,97	136,19	0,8626	1,4959
М-Ксилол	-47,87	139,1	0,8999	1,4972
О-Ксилол	-25,175	144,414	0,8759	1,5054
П-Ксилол	13,263	138,348	0,8567	1,4958
Фенол	43	181,8	1,072	1,5418 <sup>45</sup>
Нафталин	80,6	218	1,03	1,5898 <sup>85</sup>
Сахароза	186	> 200 разл	1,5879	-

#### Замещенные углеводороды

Вещество	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	$\rho, г/мл$	$n_D^{25}$
Хлороформ	-66,55 - -63,55	61,15	1,4800	1,4460
Четыреххлористый углерод	-22,99 - -22,87	76,75	1,5842	1,4603
Этилбромид	-118,6	38,39	1,4505	1,4239
Хлорбензол	-45,58	131,69	1,1016	1,5246
Бромбензол	-30,82	155,91	1,4882	1,5590

#### Простые и сложные эфиры

Вещество	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	$\rho, г/мл$	$n_D^{25}$
Диэтиловый эфир	-116,3	34,48 - 35,6	0,7076	1,3530
Дибутиловый эфир	-95,37	141,97	0,7646	1,3992
Метилацетат	-98,05	56,32	0,9273	1,3593
Этилацетат	-83,97 - -83,6	77,1	0,8945 - 0,901	1,3720
Пропилацетат	-95	74,55	0,8830	1,3844
Бутилацетат	-73,5	126,11	0,8763	1,3941

Таблица П5 – Электронные эффекты некоторых заместителей

Заместитель	Электронные эффекты		Характер совместного действия
	Индуктивный	Мезомерный	
Алкильные группы R (-CH <sub>3</sub> , -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> и т.д.)	+I	-	Электронодонорный
-O <sup>-</sup>	+I	+M	
-NH <sub>2</sub> , -NHR, -NR <sub>2</sub>	-I	+M	
-OH, -OR (-OCH <sub>3</sub> , -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> и т.д.)	-I	+M	
-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , -NR <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-I	-	Электроноакцепторный
Галогены (F, Cl, Br, I)	-I	-M	
>C=O	-I	-M	
-COOH, -COOR	-I	-M	
-NO <sub>2</sub>	-I	-M	
-C≡N	-I	-M	
-SO <sub>3</sub> H	-I	-M	

Таблица П6 – Классификация реагентов

<p>Радикалы R - частицы со свободными электронами</p>	<p>Электрофилы E - частицы с вакантной орбиталью</p>	<p>Нуклеофилы N - частицы со свободными электронными парами</p>
<p>1. Атомы: H·, F·, I·, Cl·, Br·</p> <p>2. Группы атомов (частицы) с не- спаренным элек- троном: ·NO<sub>2</sub>, ·CH<sub>3</sub>, ·OOR, ·OH, ·R и др.</p>	<p>1. Катионы: H<sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>+</sup>, Br<sup>+</sup> и др.</p> <p>2. Нейтральные молекулы с электронным дефици- том: SO<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, SbCl<sub>5</sub>, BF<sub>3</sub></p> <p>3. Положительно заря- женные фрагменты поля- ризованных молекул и комплексов (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>Br<sup>+</sup> и др.),</p>	<p>1. Анионы: Hal<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, OR<sup>-</sup>, RS<sup>-</sup>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, RCOO<sup>-</sup> и др.</p> <p>2. Нейтральные молекулы, обладающие свободной па- рой электронов: H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>OH, R<sub>3</sub>N, R<sub>2</sub>S, R<sub>3</sub>P, ROH, RCOOH</p> <p>3. металлоорганич. соедине- ния R - Me с достаточно по- ляризованной связью C - Me<sup>+</sup>, т.е. способные быть донора- ми карбанионов R<sup>-</sup>.</p> <p>4. Доноры π-электронов: CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, бензол и его про- изводные и др. (алкены, аро- матические углеводороды)</p>

КРЫЛОВА СВЕТЛАНА АЛЕКСАНДРОВНА  
АЛЕКСЕЕВ ДАНИЛ ИГОРЕВИЧ

## СИНТЕЗЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

### ПРАКТИКУМ

для студентов, обучающихся по направлению подготовки  
18.03.01 Химическая технология,  
всех форм обучения

Подписано в печать 23.10.2023 г.		
Формат 60x90 $\frac{1}{16}$ Рег. № 254	Печать цифровая Тираж 100 экз.	Уч.-изд.л. 6,81

ФГАОУ ВО

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Новотроицкий филиал

462359, Оренбургская обл., г. Новотроицк, ул. Фрунзе, 8.

E-mail: [nf@misis.ru](mailto:nf@misis.ru)

Контактный тел. 8 (3537) 67-97-29.





