

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

# **ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

*Рекомендовано в качестве учебно-методического пособия  
Редакционно-издательским советом  
Томского политехнического университета*

*Составители* **В.Ю. Куксёнок, В.В. Штрыкова**

Издательство  
Томского политехнического университета  
2023

УДК 546(076.5)

ББК 24.1я7-5

Л12

**Л12 Лабораторный практикум по органической химии : учебно-методическое пособие / сост. В.Ю. Куксёнок, В.В. Штрыкова ; Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2023. – 131 с.**

Практикум является частью учебно-методического комплекса, разрабатываемого Научно-образовательным центром Н.М. Кижнера Томского политехнического университета. В практикуме представлены правила работы в лаборатории органического синтеза, способы разделения и очистки веществ, методы их качественного анализа и определения чистоты и лабораторные работы по получению различных классов органических соединений. Рассмотрены принципы расчёта органического синтеза, правила оформления отчёта по лабораторной работе. Для организации самостоятельной работы студентов после каждой синтетической методики представлены варианты задания для расчёта синтеза, что позволяет студентам приобрести навыки по расчёту загружаемых реагентов, а затем использовать полученные загрузки при выполнении синтеза.

Предназначен для аудиторной и самостоятельной работы студентов химических специальностей технических и государственных университетов.

**УДК 546(076.5)**

**ББК 24.1я7-5**

### *Рецензенты*

Доктор химических наук, профессор кафедры органической химии  
Томского государственного университета

*А.А. Бакибаев*

Кандидат химических наук, доцент кафедры химии  
Сибирского государственного медицинского университета

*И.А. Передерина*

© Составление. ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2023

© Куксёнок В.Ю., Штрыкова В.В.,  
составление, 2023

© Оформление. Издательство Томского  
политехнического университета, 2023

# СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	6
1. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ .....	7
1.1. Общие правила работы в лабораториях органической химии .....	7
1.2. Меры противопожарной безопасности и предупреждения несчастных случаев при работе в лаборатории ....	8
1.3. Правила обращения с лабораторной посудой и изделиями из стекла .....	9
1.4. Оказание первой медицинской помощи пострадавшим .....	10
2. СПОСОБЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ .....	12
2.1. Перекристаллизация .....	12
2.2. Возгонка .....	15
2.3. Простая перегонка органического вещества при атмосферном давлении .....	17
2.4. Дробная (фракционная) перегонка .....	19
2.5. Перегонка с водяным паром .....	20
2.6. Перегонка при пониженном давлении (вакуум-дистилляция) .....	22
2.7. Тонкослойная хроматография .....	24
3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ .....	26
3.1. Определение температуры плавления .....	26
3.2. Определение показателя преломления .....	28
4. ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ ОТЧЁТА ПО ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ .....	31
4.1. Содержание отчёта .....	31
4.2. Расчёт органического синтеза .....	32
5. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ .....	35
5.1. Очистка и идентификация органических веществ .....	35
5.1.1. Очистка органического растворителя методом простой перегонки .....	35
5.1.2. Определение состава смеси веществ методом тонкослойной хроматографии .....	36
5.2. Получение алифатических углеводородов .....	37
5.2.1. Синтез этилена .....	38
5.2.2. Синтез пропилена .....	39
5.2.3. Синтез циклогексена .....	40
5.2.4. Синтез 1-гексена .....	41
5.2.5. Синтез 1-гептена .....	41
5.2.6. Синтез ацетилена .....	42
5.2.7. Получение карбоциклических систем диеновым синтезом .....	43

5.3. Получение ароматических соединений .....	45
5.3.1. Синтез нитробензола .....	45
5.3.2. Синтез $\alpha$ -нитронафталина .....	47
5.3.3. Синтез <i>пара</i> -нитродифенила .....	48
5.3.4. Синтез <i>пара</i> -нитробромбензола .....	49
5.3.5. Синтез <i>пара</i> -бромтолуола .....	50
5.3.6. Синтез <i>пара</i> -иоддифенила .....	52
5.3.7. Синтез 2-нафталинсульфокислоты .....	53
5.3.8. Синтез <i>пара</i> -толуолсульфокислоты .....	54
5.3.9. Синтез 2-иод-5-нитро- <i>пара</i> -ксилола .....	55
5.4. Получение органических галогенидов .....	56
5.4.1. Синтез <i>пара</i> -бромацетанилида .....	59
5.4.2. Синтез бромистого этила .....	59
5.4.3. Синтез бромистого изопропила .....	61
5.4.4. Синтез бромистого бутила .....	62
5.4.5. Синтез хлороформа .....	63
5.4.6. Синтез иодоформа .....	64
5.4.7. Синтез бромбензола .....	65
5.4.8. Синтез <i>пара</i> -бромиодбензола .....	66
5.5. Получение спиртов и феолов .....	67
5.5.1. Синтез диметилэтилкарбинола .....	68
5.5.2. Синтез дифенилкарбинола (бензгидрола) .....	70
5.5.3. Синтез трифенилкарбинола .....	71
5.5.4. Синтез диметилизопропилкарбинола .....	73
5.5.5. Синтез метилдифенилкарбинола .....	75
5.5.6. Синтез фенола .....	76
5.6. Получение карбонильных соединений и синтеза на их основе .....	78
5.6.1. Синтез изомасляного альдегида .....	78
5.6.2. Синтез ацетона реакцией окисления изопропилового спирта ...	79
5.6.3. Синтез фенилглиоксиловой кислоты реакцией окисления ацетофенона .....	80
5.6.4. Синтез салицилового альдегида .....	80
5.6.5. Синтезы с участием альдегидов и кетонов .....	83
5.7. Получение карбоновых кислот и синтеза на их основе .....	85
5.7.1. Синтез бензойной кислоты из толуола .....	86
5.7.2. Синтез бензойной кислоты из бензилового спирта .....	87
5.7.3. Синтез адипиновой кислоты из циклогексана .....	87
5.7.4. Синтез пропионовой кислоты с использованием магнийорганических соединений .....	88
5.7.5. Синтез бензойной кислоты с использованием магнийорганических соединений .....	90
5.7.6. Синтез этилацетата .....	91
5.7.7. Синтез изопропилацетата .....	93
5.7.8. Синтез этилбензоата .....	94

5.7.9. Синтез нитрометана .....	95
5.8. Получение аминов .....	96
5.8.1. Синтез анилина .....	96
5.8.2. Синтез $\alpha$ -аминонафталина .....	100
5.8.3. Синтез фенилгидроксиламина .....	101
5.8.4. Синтез диэтиланилина .....	102
5.8.5. Синтез N-фенилглицина .....	103
5.8.6. Синтез ацетанилида .....	103
5.8.7. Синтез сульфаниловой кислоты .....	105
5.9. Получение diaзосоединений и синтеза на их основе .....	106
5.9.1. Синтез иодбензола .....	108
5.9.2. Синтез хлорбензола .....	109
5.9.3. Синтез <i>орто</i> -иодбензойной кислоты .....	110
5.9.4. Синтез <i>орто</i> -хлорбензойной кислоты .....	111
5.9.5. Синтез <i>пара</i> -нитроанилинового красного ( <i>пара</i> -нитробензолазо- $\beta$ -нафтола) .....	112
5.9.6. Синтез 4-гидрокси-3-карбоксиязобензола .....	114
5.10. Получение гетероциклических соединений .....	115
5.10.1. Синтез фурфуrolа .....	116
5.10.2. Синтез 1-фенил-3-метил-5-пиразолонa .....	116
5.10.3. Синтез хинолина .....	117
5.10.4. Синтез 2,3-дифенилхиноксалина .....	119
5.10.5. Синтез 2-метилбензоксазола .....	120
6. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ .....	121
6.1. Качественные реакции на неопределенные связи .....	121
6.2. Качественные реакции на органические галогениды .....	122
6.3. Качественные реакции на спирты .....	122
6.3.1. Качественные реакции на одноатомные спирты .....	122
6.3.2. Качественные реакции на многоатомные спирты .....	124
6.4. Качественные реакции на фенолы .....	124
6.5. Качественные реакции на карбонильные соединения .....	125
6.6. Качественные реакции на карбоновые кислоты .....	126
6.7. Качественные реакции на первичные ароматические амины .....	127
6.8. Качественные реакции на моносахариды .....	127
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	129

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Практикум включает в себя правила работы в лаборатории органического синтеза, способы разделения и очистки веществ, методы их качественного анализа и определения чистоты, лабораторные работы по получению различных классов органических соединений, принципы расчёта органических реакций, правила оформления отчёта. Методики синтеза сгруппированы по классам органических соединений, перед каждым разделом имеется небольшое теоретическое введение.

Для организации самостоятельной работы в методическом пособии после каждой методики по выполнению лабораторной работы предусмотрены варианты задания для расчета синтеза, позволяющие проверить навыки по расчету количеств загружаемого сырья, а затем использовать полученные загрузки при выполнении синтеза.

Лабораторный практикум будет полезен для студентов химических направлений бакалавриата и магистратуры, изучающих дисциплины «Органическая химия», «Углубленный курс органической химии» и «Дополнительные главы органической химии», а также при выполнении творческих проектов, научно-исследовательских и дипломных работ в области тонкого органического синтеза.

# 1. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ

## 1.1. Общие правила работы в лабораториях органической химии

Практически все органические вещества в той или иной степени ядовиты, а многие из них – огнеопасны и взрывоопасны. Поэтому при работе в лаборатории органического синтеза необходимо соблюдать определённые правила предосторожности не только в целях личной безопасности работающего, но и для обеспечения безопасности всех работающих в лаборатории.

Обычно характер мер предосторожности, обеспечивающих безопасность выполнения эксперимента, зависит от вида работы. Однако существуют общие правила, выполнение которых обязательно для каждого работающего в лаборатории.

К ним относятся следующие:

1. Находиться в лаборатории допускается только в рабочем халате из хлопчатобумажной ткани.

2. Запрещается выполнять работу в лаборатории в одиночку, т. к. при несчастном случае некому будет оказать помощь пострадавшему и ликвидировать последствия аварии.

3. Необходимо соблюдать чистоту, тишину, порядок и правила техники безопасности, т. к. поспешность, беспорядочность и неряшливость в работе часто приводит к необходимости её повторения и даже к несчастным случаям.

4. Каждый работающий в лаборатории должен знать, где находятся электрический щиток, средства пожаротушения (огнетушители, ящики с просеянным песком, асбестовое или войлочное одеяло), аптечка с медикаментами для оказания первой помощи (растворы танина в спирте, перманганата калия, борной кислоты, гидрокарбоната натрия, иода; валериановые капли, вата, бинт, резиновый жгут, мази от ожогов).

5. Совершенно недопустимо в лаборатории курить, принимать пищу, пить воду из химической посуды.

6. Приступая к работе, необходимо заранее изучить свойства используемых и синтезируемых веществ. Прежде чем начать эксперимент, нужно хорошо уяснить технику выполнения работы, а также схему химической установки. План работы, уравнения реакций, необходимые справочные данные, расчёты должны быть записаны в рабочем журнале. К работе можно приступать только с разрешения преподавателя.

7. Запрещается держать на лабораторных столах портфели, сумки и другие посторонние предметы. Вешать в лаборатории верхнюю

одежду и оставлять обувь допускается только в специально отведённых для этого местах.

8. Запрещается засорять раковины бумагой, песком и другими твёрдыми предметами, выливать в раковины остатки растворителей, кислот, щелочей, реакционных смесей, дурно пахнущих, слезоточивых, огнеопасных веществ. Указанные вещества нужно сливать в специально отведённую стеклянную посуду (слив).

9. Все работы, при которых может произойти загрязнение воздуха, следует выполнять только в вытяжном шкафу.

10. Работу необходимо проводить аккуратно, следя за тем, чтобы вещества не попадали на кожу лица и рук, т. к. многие из них действуют раздражающе на кожу и слизистые оболочки.

11. Категорически запрещается пробовать какие-либо вещества на вкус. Испытывать вещества на запах можно, осторожно направляя к себе его пары лёгким движением руки.

12. Нельзя оставлять действующие приборы, химические установки без присмотра.

13. На всех банках, склянках и другой посуде, где хранятся вещества, должны быть этикетки с названиями веществ. В случае, если этикетка отсутствует или не читается, реактив использовать запрещается.

14. При нагревании жидкостей и твёрдых веществ в пробирках и колбах нужно следить за тем, чтобы отверстия сосуда были направлены в сторону от себя и других работающих. Нельзя заглядывать сверху в открытые нагреваемые сосуды во избежание поражения при неожиданном выбросе горячей массы.

15. После окончания работы необходимо выключить воду, электроприборы, привести в порядок рабочее место.

## **1.2. Меры противопожарной безопасности и предупреждения несчастных случаев при работе в лаборатории**

1. При возникновении пожара необходимо немедленно отключить электроприборы и вытяжную систему (обесточить помещение); быстро убрать все горючие вещества от зоны огня; тушить пламя с помощью углекислотного или порошкового огнетушителя, песка или противопожарного одеяла. Не следует заливать пламя водой, т. к. во многих случаях это приводит к экзотермической реакции и увеличению зоны пожара.

2. При возгорании на ком-то одежды нужно быстро накрыть пострадавшего войлочным одеялом. Ни в коем случае нельзя давать пострадавшему бегать, т. к. это усилит разгорание пламени.

3. Перед включением в сеть электроприбора (например, электрических плиток) необходимо провести его визуальный осмотр и убедиться



в целостности корпуса, отсутствия повреждений изоляции электрического шнура.

4. Запрещается работать с легковоспламеняющимися веществами (ЛВЖ), например с диэтиловым, петролейным эфирами, ацетоном, сероуглеродом, бензолом, спиртом и т. д. вблизи огня и включённых нагревательных приборов. Нельзя нагревать ЛВЖ на открытом огне, электроплитках в открытой посуде. Эти вещества можно нагревать в колбах, снабжённых водяными холодильниками, на предварительно нагретых водяных банях.

5. Нельзя хранить легковоспламеняющиеся или легколетучие вещества (диэтиловый эфир, эфирные растворы, бромистый этил, иодистый метил и др.) вблизи работающего термостата, электроплитки, нагретой батареи и т. п.

6. Перед разборкой приборов, в которых содержатся легковоспламеняющиеся вещества, следует сначала выключить и убрать нагревательные приборы, находящиеся поблизости.

7. При всех работах с металлическим натрием и калием, едкими щелочами, кислотами, взрывчатыми веществами или взрывчатыми смесями, при работах под пониженным давлением (например, при работе с запаянными стеклянными трубками, в автоклавах), а также при всех других работах, связанных с опасностью для глаз, необходимо надевать защитные очки.

8. При работе с металлическим натрием или калием необходимо соблюдать особую осторожность (они энергично реагируют с кислородом воздуха, галогенами, алкилгалогенидами, серой и, что является наиболее существенным в условиях лаборатории, – с водой). Реакция этих металлов с водой при одновременном контакте с воздухом сопровождается взрывом и пожаром. Неосторожное обращение с натрием или калием не раз приводило к несчастным случаям с тяжёлыми последствиями.

### **1.3. Правила обращения с лабораторной посудой и изделиями из стекла**

Значительная часть аварий и несчастных случаев в учебных лабораториях происходит из-за неправильного или неосторожного обращения со стеклянной посудой. Наиболее частыми травмами при работе со стеклянной посудой являются порезы рук, ожоги при неосторожном прикосновении к сильно разогретому стеклу и попадание осколков стекла в глаза.

Травмы стеклом могут быть получены:

- при неосторожном введении стеклянных трубок в пробки;
- при нагревании неправильно собранных химических установок, внутренний объём которых не сообщается с окружающей атмосферой;

- при взрыве плотно закрытой посуды, содержащей летучие вещества;
- при эвакуировании воздуха из вакуум-эксикатора, из склянки Бунзена при фильтровании осадков;
- при разламывании незащищёнными руками стеклянных трубок и палочек;
- при проведении перегонки в вакууме;
- при запаивании ампул с большим количеством вещества.

Число травм, получаемых при работе со стеклом, может быть значительно снижено при соблюдении некоторых основных правил:

1. В случаях, когда возможны перечисленные выше аварии, необходимо пользоваться защитными очками или масками и предохранять руки перчатками или полотенцем.

2. Собранные для проведения синтеза установки до начала эксперимента и внесения в них исходных веществ должны быть показаны преподавателю.

3. Вставляя в пробку стеклянную трубку, необходимо у последней оплавить концы и слегка смочить их водой или глицерином; при этом трубку следует держать пальцами ближе к тому концу, который вставляют в пробку; операцию производить, обернув руку полотенцем. Трубку вводить осторожно, ввинчивающим движением.

4. При разламывании надрезанных стеклянных трубок их нужно растягивать, а не сгибать, чтобы избежать порезов рук.

#### **1.4. Оказание первой медицинской помощи пострадавшим**

1. При попадании в организм через пищевой тракт ядовитых органических веществ: ацетона, формалина, анилина и т. д. необходимо вызвать рвоту и затем дать молока и яичный белок.

2. При лёгких термических ожогах (покраснение кожи) необходимо приложить к пострадавшему участку лёд или холодный компресс либо промыть этиловым спиртом, а затем наложить мазь от ожогов. При серьёзных ожогах (волдыри, повреждения кожного покрова) следует освободить повреждённый участок от одежды, закрыть его асептической повязкой и направить пострадавшего в медицинское учреждение.

3. При ожогах кислотами и щелочами обожжённый участок кожи следует обильно промыть холодной водой, а затем на поражённое место наложить примочку: при ожогах кислотой из 2–3%-го раствора пищевой соды, при ожогах щёлочью – из 1–2%-го раствора уксусной кислоты.

4. При попадании кислоты или щёлочи в глаз следует немедленно промыть глаз в течение 3–5 мин большим количеством воды, а затем 1–2%-м раствором пищевой соды (в случае попадания в глаз кислых

реагентов) или 0,5%-м раствором борной кислоты (при попадании в глаз щёлочи). После этого пострадавшего необходимо доставить к врачу.

5. При ожогах фенолом обожжённое место следует обработать спиртом.

6. При поражении кожи органическим веществом, нерастворимым в воде, нужно быстро промыть этот участок большим количеством растворителя данного вещества, а затем смазать кремом.

7. При ожогах бромом следует быстро смыть бром спиртом или разбавленным раствором щёлочи, а затем спиртом. После этого поражённое место смазать мазью от ожогов.

8. Если несчастный случай произошёл при работе, связанной с применением металлического натрия или калия, необходимо тампоном ваты снять с кожи эти вещества, а затем промыть поражённый участок обильным количеством воды.

9. При порезах стеклом нужно удалить из раны видимые осколки стекла, обработать повреждённое место антисептическим раствором и перевязать. При сильных кровотечениях следует наложить выше раны жгут (записав время наложения жгута) или тугую повязку из стерильного материала на рану и направить пострадавшего в медицинское учреждение.

10. При поражении электрическим током после обесточивания рабочего места и освобождения пострадавшего от действия тока, обеспечить покой и приток свежего воздуха. Если нарушены дыхание и сердечная деятельность, необходимо немедленно прибегнуть к искусственной вентиляции лёгких и непрямому массажу сердца и не прекращать эти действия до полного восстановления функций или до прибытия медицинских работников.

## 2. СПОСОБЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

### 2.1. Перекристаллизация

*Кристаллизация (перекристаллизация)* – важный способ очистки твёрдых органических веществ. Определение температуры плавления позволяет при этом легко оценить чистоту полученного вещества.

Наряду с кристаллизацией из расплава и парообразного состояния большое значение имеет перекристаллизация из растворов. С этой целью загрязнённое кристаллическое вещество при нагревании растворяют в подходящем растворителе, фильтруют горячий раствор от нерастворившихся примесей и дают выкристаллизоваться при охлаждении.

Успех кристаллизации определяется выбором растворителя. Растворитель не должен химически реагировать с кристаллизуемым веществом. Поскольку в большинстве случаев растворяющая способность растворителя особенно быстро возрастает вблизи температуры кипения, раствор готовят путём кипячения с обратным холодильником. Требования к растворителю настолько сложны, что выбор его может быть сделан только эмпирически, т. е. на основе некоторых общих правил и собственного экспериментального опыта. Так, в идеальном случае растворимость подлежащего кристаллизации вещества в используемом растворителе при комнатной температуре должна быть минимальной, а при температуре кипения – очень хорошей. Примесь должна быть либо нерастворима при нагревании (тогда её можно отделить горячим фильтрованием), либо обладать хорошей растворимостью, тогда она останется в растворе после охлаждения и выпадения чистого вещества в осадок. Температура кипения растворителя должна лежать не менее чем на 10–15 °С ниже предполагаемой температуры плавления кристаллизуемого вещества: это позволит избежать выделения вещества в виде масла.

Давно известное правило «подобное растворяется в подобном» имеет значение и при перекристаллизации. Однако оно не гарантирует, что удастся хорошо перекристаллизовать «подобное из подобного». Часто приходится изменять растворяющие свойства растворителя добавлением к нему другого, «неподобного» растворителя.

Сравнивая растворитель и кристаллизуемое из него вещество, следует обращать внимание на значение их дипольных моментов, диэлектрической проницаемости, на возможность образования водородных связей.

Вода имеет ярко выраженный дипольный характер, высокую диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon = 81,1$ ) и способна за счёт свободных

электронных пар кислорода образовывать водородные связи. Поэтому в воде хорошо растворяются полярные органические соединения, например низшие алифатические спирты и карбоновые кислоты. По мере того как гидрофильная группа ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ) становится всё меньше в составе молекулы в сравнении с гидрофобным алкильным радикалом, растворимость в воде уменьшается, как это заметно, например, для соединений, содержащих 4–5 и более атомов углерода. Малополярные или неполярные органические вещества, как, например, конденсированные ароматические или гетероароматические соединения, растворяются в неполярных растворителях – бензоле ( $\eta = 2,3$ ), гексане ( $\eta = 1,9$ ).

Температура плавления органического вещества может служить критерием его растворимости. Так, высокоплавкие алифатические дикарбоновые кислоты с чётным числом атомов углерода хуже растворимы в воде, чем их гомологи с нечётным числом атомов углерода, имеющие и более низкие температуры плавления. Увеличение размера молекулы приводит, как правило, к понижению растворимости. Например, растворимый в воде мономерный формальдегид при полимеризации превращается в нерастворимый в воде параформ.

На растворимость изомеров влияет структурный фактор. Например, кислота  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$  с неразветвлённой углеродной цепью нерастворима в воде, тогда как её изомер с разветвлённой цепью  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOH}$  растворим.

На чистоту продукта, получаемого одной или многократной кристаллизацией, влияет величина кристаллов. При быстром охлаждении обычно образуются мелкие кристаллы, которые имеют большую общую поверхность и поэтому способны адсорбировать из раствора большее количество примесей, чем крупные кристаллы, получаемые при медленной кристаллизации. Однако крупные кристаллы могут содержать включения маточного раствора. Кристаллы оптимальной средней величины получают, растворяя нагреванием первоначально выпавшие кристаллы и охлаждая прозрачный раствор с регулируемой скоростью, например, в водяной бане с горячей, медленно охлаждающейся водой.

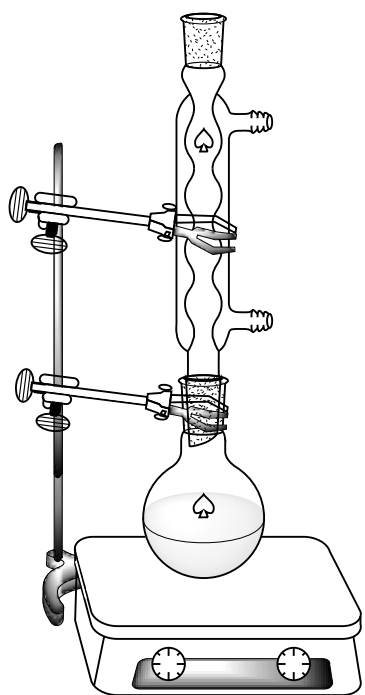
Кроме перекристаллизации, имеющей целью очистку индивидуального органического вещества от примесей, существует метод фракционной кристаллизации, позволяющий разделить смесь двух или более кристаллических органических веществ. В ходе фракционной кристаллизации последовательно отделяют кристаллы, постепенно выпадающие при понижении температуры, а затем повторно кристаллизуют отдельные фракции. Фракционная (дробная) кристаллизация имеет большое значение, но для её использования требуется отличное владение более простым методом перекристаллизации.

### *Проведение перекристаллизации*

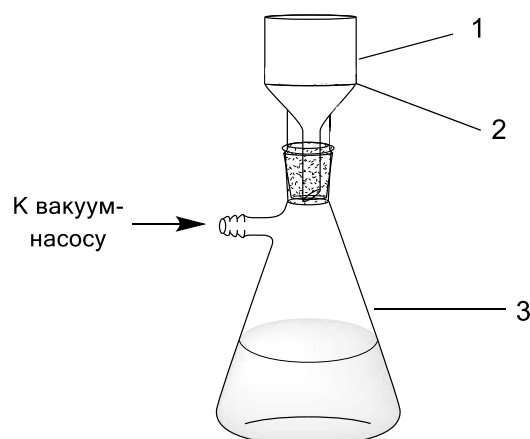
Вещество помещают в круглодонную колбу и добавляют подобранный растворитель в количестве, недостаточном для полного растворения вещества, бросив в колбу «кипелки» (кусочки пористого неглазурованного фарфора), затем присоединяют к ней обратный холодильник и нагревают до кипения на водяной бане (рис. 1). Если растворителем служит вода, то процесс растворения вещества можно проводить в колбе без обратного холодильника или в термостойком стакане, поместив их на плитку.

Затем через обратный холодильник малыми порциями добавляют столько растворителя, чтобы вещество полностью растворилось в кипящем растворителе, при этом могут остаться нерастворимые примеси.

Горячий раствор фильтруют под вакуумом, используя заранее нагретые в сушильном шкафу воронку Бюхнера и колбу Бунзена (рис. 2). Фильтрат из колбы Бунзена переливают в небольшой стакан и охлаждают в бане с холодной водой или льдом. Выпавшие кристаллы отфильтровывают от маточного раствора под вакуумом, промывают на фильтре небольшим количеством охлаждённого растворителя и сушат на воздухе, в сушильном шкафу или в вакуум-эксикаторе.



*Рис. 1. Схема установки для перекристаллизации:  
1 – плитка; 2 – круглодонная колба;  
3 – обратный холодильник*



*Рис. 2. Схема установки для фильтрации:  
1 – воронка Бюхнера;  
2 – фильтровальная бумага;  
3 – колба Бунзена*

## 2.2. Возгонка

**Возгонка (сублимация)** – процесс испарения твердого вещества с последующей конденсацией паров (десублимацией) в твердую фазу, минуя жидкую фазу. Возгоняется вещество при температуре ниже температуры плавления. Процессы сублимации и десублимации протекают при условии, если температура и давление ниже, чем в тройной точке на фазовой диаграмме возгоняемого вещества (рис. 3). В случае, если давление в тройной точке вещества превышает атмосферное, то возгонку возможно проводить при атмосферном давлении. Для других соединений возгонку осуществляют при пониженном давлении.

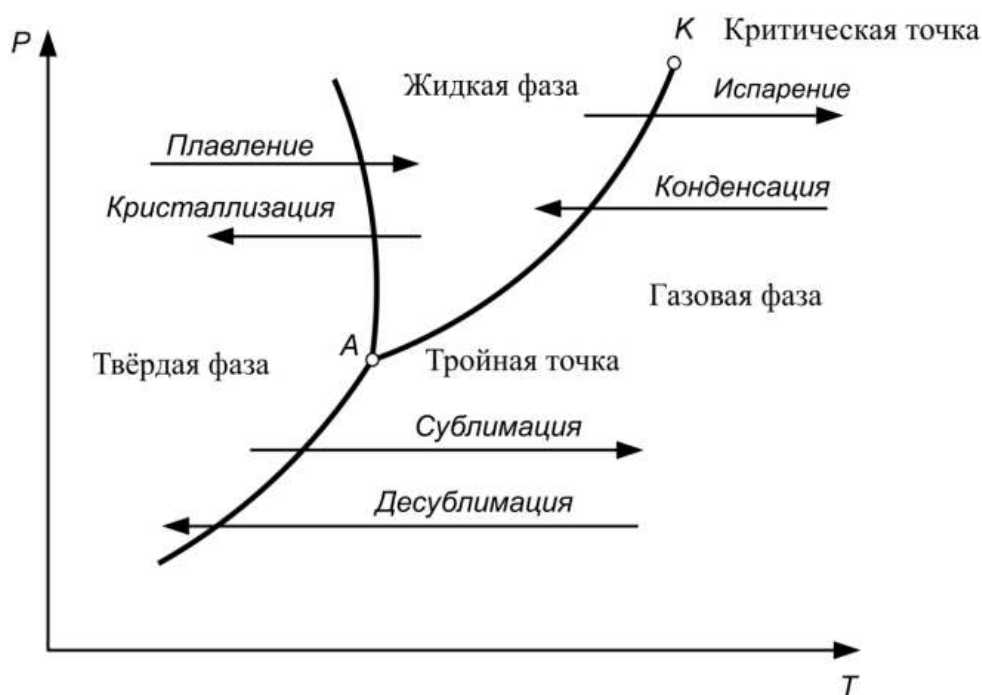


Рис. 3. Фазовая диаграмма с указанием фазовых переходов

Этим способом хорошо очищаются вещества, если летучесть загрязнений отличается от летучести целевого соединения. При атмосферном давлении возгонкой можно очистить бензойную кислоту, антрацен, нафталин, иод, серу и некоторые другие вещества.

Преимуществами метода возгонки по сравнению с кристаллизацией являются высокие выходы чистого продукта (иногда выход достигает 98–99 %), простота аппаратного оформления, отсутствие стадии сушки и возможность проведения процесса на малых количествах вещества. Часто возгонка служит хорошим способом очистки твердого органического вещества от смолистой примеси, отделить которую с помощью перекристаллизации крайне сложно.

Характер образующегося сублимата в значительной степени зависит от температуры конденсации паров очищаемого вещества. Чем ниже температура охлаждающего устройства (холодильника), тем тверже и мельче образующиеся кристаллы. Наилучшая форма кристаллов сублимата достигается в том случае, когда температура конденсирующей поверхности лишь немного ниже температуры плавления вещества.

Существует разное аппаратное оформление процесса возгонки (рис. 4). Возгонку можно проводить как при атмосферном (рис. 4, а, б), так и при пониженном давлении (рис. 4, в).

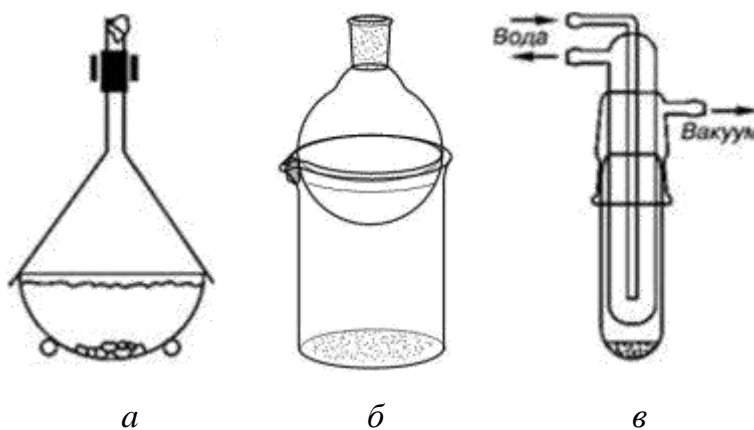


Рис. 4. Схемы установок для возгонки:  
а, б – при атмосферном давлении; в – под вакуумом

Для возгонки небольшого количества вещества часто пользуются часовым стеклом, накрытым конической воронкой (рис. 4, а). На часовое стекло помещают возгоняемое вещество, между нижней и верхней частями установки зажимают перфорированный в нескольких местах листок фильтровальной бумаги, чтобы образующиеся кристаллы сублимата не падали на нагретое часовое стекло. Часовое стекло осторожно нагревают, верхнюю часть установки охлаждают кусочками влажной фильтровальной бумаги.

Наиболее распространённый прибор для проведения возгонки состоит из химического стакана, на который сверху помещают круглодонную колбу, заполненную холодной водой или льдом (рис. 4, б). Носик стакана уплотняют ватой во избежание потерь в атмосферу возгоняемого вещества. В стакан помещают очищаемое вещество, собирают установку и начинают нагревать её на плитке. Вещество возгоняется и затем кристаллизуется на дне колбы.

В случае, если соединение имеет низкую летучесть, возгонку проводят в вакууме. Для этой цели используют прибор, представленный на рис. 4, в, состоящий из двух пробирок разного диаметра с отводами.



### 2.3. Простая перегонка органического вещества при атмосферном давлении

*Перегонкой* называют процесс, в ходе которого жидкое вещество нагревается в соответствующей аппаратуре до кипения, образовавшийся пар конденсируется в холодильнике и полученный конденсат отводится через холодильник в приемник.

Перегонку применяют для очистки жидких веществ от нелетучих примесей или для отделения друг от друга жидких веществ, отличающихся по температуре кипения. Существует три способа перегонки жидкостей: 1) при нормальном давлении (простая и фракционная перегонка); 2) при пониженном давлении (перегонка в вакууме); 3) перегонка с водяным паром.

Простую перегонку применяют, когда основное вещество надо отделить от нелетучих примесей или когда разница температур кипения веществ, входящих в состав разделяемой смеси, значительна (не менее 80–90 °С).

Для проведения перегонки собирают прибор из круглодонной колбы с боковым отводом (колбы Вюрца), термометра, нисходящего прямого холодильника (холодильник Либиха), аллонжа и приемника, нагревательного устройства и бани. Прибор закрепляют на двух штативах при помощи необходимого количества лапок и муфт. На рис. 5 представлен другой вариант установки: в ней вместо колбы Вюрца используется обычная круглодонная колба и насадка Вюрца.

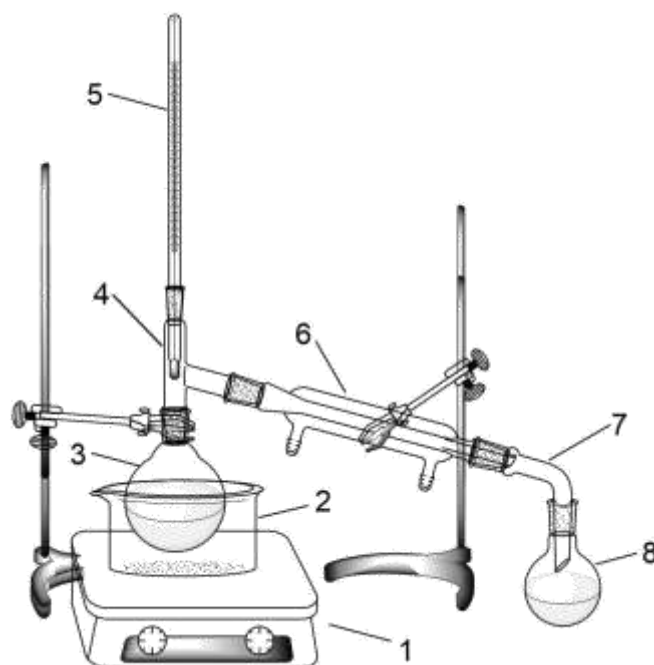


Рис. 5. Установка для простой перегонки:  
1 – плитка; 2 – водяная баня; 3 – круглодонная колба; 4 – насадка Вюрца;  
5 – термометр; 6 – прямой холодильник; 7 – аллонж; 8 – колба-приемник

При сборке прибора следует обратить внимание на следующие моменты:

1. Термометр, измеряющий температуру паров перегоняемой жидкости, вставляют в колбу Вюрца вертикально так, чтобы ртутный шарик находился на 0,5 см ниже отверстия отводной трубки и полностью омывался парами кипящей жидкости.

2. Вода из водопроводного крана поступает в нижний отвод холодильника, а выпускается через верхний отвод.

3. Охлаждение проточной водой в холодильнике применяют при перегонке жидкостей, кипящих ниже 120–130 °С, а при перегонке веществ, кипящих при температуре 120–160 °С, охлаждение производят не проточной водой или в холодильнике без воды; при перегонке веществ, температура кипения которых 160 °С и выше, используют воздушный холодильник.

4. При перегонке легковоспламеняющихся жидкостей с очень низкими температурами кипения (например, диэтилового эфира с  $T_{\text{кип}} = 34,6$  °С) перегонную колбу нагревают при помощи водяной бани с горячей водой. Использование плитки в этом случае недопустимо! При перегонке жидкостей с температурами кипения 50–80 °С нагрев осуществляют на водяной бане, установленной на плитке. Более высококипящие жидкости перегоняют, установив колбу в 1–2 см над плиткой, либо с использованием глицириновой, песчаной или металлической бани. Для эффективного нагрева колба должна быть опущена в баню таким образом, чтобы уровень жидкости в перегонной колбе был ниже уровня жидкости в бане.

5. Прибор собирают в вытяжном шкафу обычно так, как показано на рис. 5, т. е. слева нагревательный прибор, справа – приемник. Если в вытяжном шкафу работает два студента, то по технике безопасности лучше собирать приборы навстречу друг другу, чтобы нагревательные приборы находились на максимальном расстоянии от приемников с перегнанными летучими жидкостями.

Техника проведения перегонки заключается в следующем: колбу Вюрца заполняют определенным количеством жидкости (объем жидкости не должен превышать 2/3 объема колбы). После этого колбу соединяют с холодильником и термометром, помещают в баню (перегонная колба и холодильник должны быть закреплены на отдельных штативах). Перед началом перегонки в колбу для равномерного кипения помещают несколько «кипелок» (кусочки неглазурованного фарфора). Включают воду и нагревательный прибор.

Температуру перегонки записывают. Заканчивают перегонку тогда, когда температура понижается на 2–3 °С выше той, при которой перегонялась основная масса жидкости. Чистое вещество обычно перегоняется

в узком температурном интервале 1–2 °С. По окончании перегонки измеряют объем дистиллята. Если жидкость содержит небольшое количество летучих примесей, то они предшествуют основной фракции в виде так называемого предгона. Предгон собирают в отдельный приемник до тех пор, пока температура не поднимется до температуры кипения главной составной части перегоняемой жидкости. После замера объема основной составной части перегнанной жидкости вычисляют выход чистого вещества, определяют его показатель преломления и вычисляют молекулярную рефракцию.

#### 2.4. Дробная (фракционная) перегонка

Дробную перегонку используют для разделения смеси жидкостей, отличающихся по температуре кипения и не образующих друг с другом азеотропных смесей. При данном способе перегонки установка для перегонки дополняется дефлегматором, в котором при неполном охлаждении пара кипящей жидкости происходит частичная конденсация пара более высококипящей жидкости. Обогащенный высококипящим компонентом промежуточный дистиллят (флегма) возвращается в колбу, а пар обогащается более низкокипящим веществом. При этом фракционная перегонка позволяет эффективно разделять смеси веществ с небольшой разницей в температурах кипения (~10–20 °С).

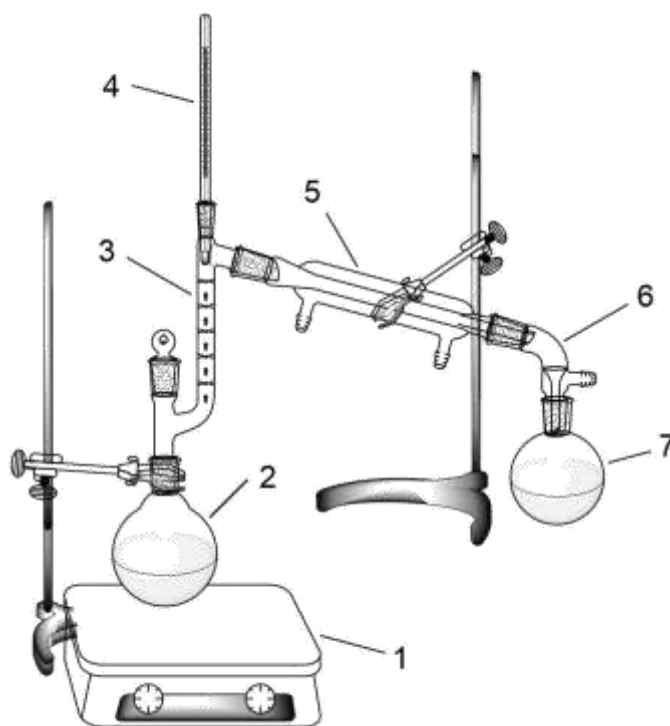


Рис. 6. Установка для фракционной перегонки:  
1 – круглая колба; 2 – дефлегматор; 3 – термометр;  
4 – нисходящий холодильник; 5 – аллонж; 6 – приемник

Перегонку смеси проводят на установке, изображённой на рис. 6. Прибор состоит из перегонной колбы 2, дефлегматора 3, термометра 4, прямого холодильника 5, аллонжа 6 и приёмной колбы 7. После того как прибор собран, вынимают пробку из насадки с дефлегматором 3, вставляют коническую воронку и наливают разделяемую смесь. Пробку закрывают и проводят перегонку. Техника проведения фракционной перегонки аналогична технике проведения простой перегонки, представленной в разделе 2.3.

## 2.5. Перегонка с водяным паром

Перегонка с водяным паром является эффективным способом очистки органических соединений, нерастворимых или труднорастворимых в воде. Метод заключается в перегонке смеси воды и несмешивающейся с ней жидкости.

Достоинство данного способа очистки – возможность выделения высококипящего соединения при атмосферном давлении и температуре ниже 100 °С (т. е. значительно ниже его температуры кипения). Это имеет особое значение для термически нестойких веществ, разлагающихся при высокой температуре. Часто метод применяют для выделения продукта, когда в реакционной массе содержится большое количество смолистых нелетучих примесей. Например, в промышленности с помощью перегонки с водяным паром очищают от примесей анилин, нафталин, бензол и другие соединения.

В случае практически не растворимых друг в друге жидкостей испарение каждой из них идет независимо от другой и давление паров каждого компонента при неизменной температуре остается постоянным при любых соотношениях масс взятых жидкостей.

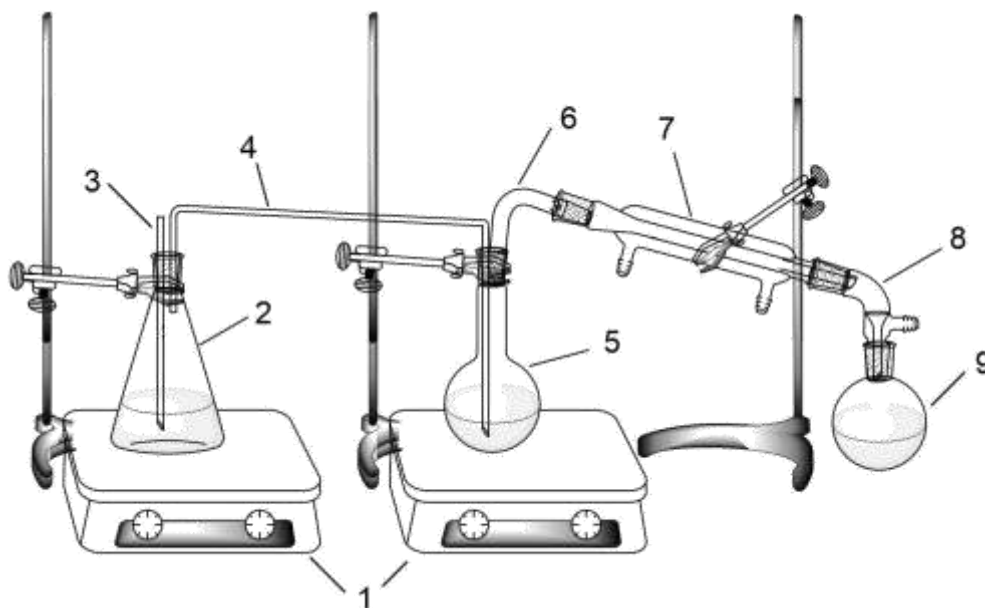
Согласно закону Дальтона, общее давление насыщенного пара таких несмешивающихся жидкостей  $P$  равно сумме парциальных давлений ее компонентов  $p_1$  и  $p_2$ :

$$P = p_1 + p_2.$$

Когда общее давление станет равным атмосферному, смесь закипает. Температура кипения смеси двух несмешивающихся жидкостей всегда ниже температур кипения каждого из компонентов смеси, т. к.  $P$  больше, чем  $p_1$  и  $p_2$ . Температура кипения смеси остается постоянной до тех пор, пока полностью не отгонится один из её компонентов.

Для проведения перегонки с водяным паром очищаемое вещество вместе с небольшим количеством воды помещают в большую круглодонную колбу 5 с высоким горлом (рис. 7). К колбе присоединяют длинный прямой холодильник, в рубашку которого подают холодную воду. Водяной

пар генерируют в парообразователе 2, снабжённом опущенной почти до самого дна предохранительной трубкой 3 и трубкой для подачи пара 4. Холодильник соединяют аллонжем с колбой-приемником. Стекло́нная трубка, подводящая пар, должна быть несколько согнута вниз и доходить почти до дна колбы 2. Колбу часто располагают несколько наклонно, чтобы летящие при перегонке вверх брызги не попадали в отводящую пары трубку; эта трубка должна лишь немного выдаваться из пробки.



*Рис. 7. Установка для перегонки с водяным паром:*  
 1 – плитка; 2 – колба-парообразователь; 3 – предохранительная трубка;  
 4 – стеклянная трубка для подачи пара; 5 – перегонная колба;  
 6 – насадка Вюрца (или изогнутая трубка); 7 – прямой холодильник;  
 8 – аллонж; 9 – колба-приёмник

Последовательность работы такова: сначала нагревают колбу с перегоняемой жидкостью и водой почти до кипения (для предотвращения слишком сильного увеличения объема смеси в колбе за счет конденсации водяного пара в ходе перегонки). В дальнейшем перегонную колбу можно не нагревать. В некоторых случаях предварительного нагревания не производят, тогда следует обернуть колбу куском теплоизоляционного материала, чтобы она не остывала. Затем начинают нагревать воду в парообразователе 2. Через некоторое время из парообразователя в колбу 5 начнёт переходить водяной пар и начнётся перегонка.

Перегонку с водяным паром заканчивают, когда отгоняющийся дистиллят становится прозрачным (т. е. начинает отгоняться чистая вода). Если перегоняемое вещество имеет заметную растворимость в воде

(например, анилин), следует собрать небольшое количество прозрачного дистиллята, содержащего растворенное очищаемое вещество.

Полученную смесь целевого соединения с водой разделяют при помощи делительной воронки (рис. 8). Для этого смесь заливают в воронку (предварительно убедившись, что кран, расположенный внизу воронки, закрыт), и добиваются полного разделения верхнего и нижнего слоёв. Если в нижнем слое на стенках воронки присутствуют капли менее плотной жидкости, их необходимо перевести в верхний слой при помощи аккуратного перемешивания стеклянной палочкой. Затем осторожно открывают кран и спускают в приёмник нижний слой, содержащий более тяжёлую жидкость. Когда весь нижний слой жидкости спущен, кран необходимо перекрыть, не допустив попадания в приёмник жидкости из верхнего слоя. Верхний слой сливают в чистый приёмник через верхнее отверстие делительной воронки.

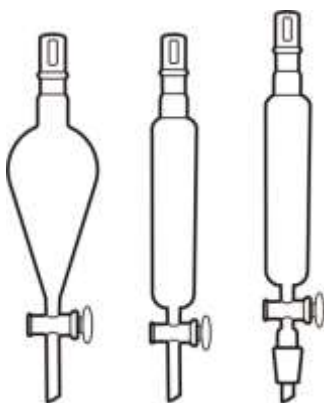


Рис. 8. Виды делительных воронок

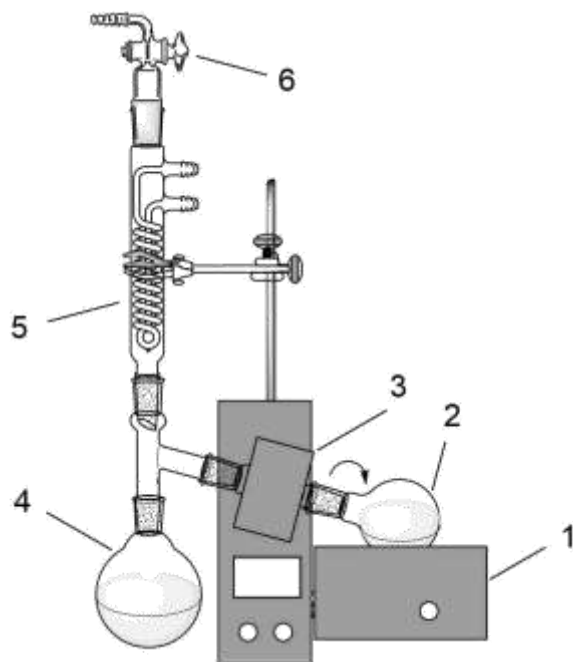
## 2.6. Перегонка при пониженном давлении (вакуум-дистилляция)

Перегонку при пониженном давлении проводят в тех случаях, когда перегоняемое вещество имеет слишком высокую температуру кипения и/или легко разлагается в процессе нагревания. Поскольку с падением давления температура кипения веществ понижается, данный метод позволяет проводить отгонку при более низких температурах и очищать термически нестойкие соединения.

Аппаратурное оформление процесса вакуум-дистилляции может повторять установку для простой либо для фракционной перегонки. Для создания пониженного давления к аллонжу с боковым отводом, изображённому на рис. 6, подключают водоструйный насос.

В других случаях применяют роторный вакуумный испаритель (рис. 9). Колба 2 с перегоняемым веществом нагревается на водяной бане 1. При помощи двигателя 3 колбе сообщается вращение, благодаря чему

обеспечивается её перемешивание, более равномерный нагрев, а также увеличивает площадь поверхности испарения жидкости. Пары отгоняющегося вещества поступают в холодильник 5, где конденсируются и собираются в колбу-приёмник 4. Пониженное давление в системе создаётся при помощи вакуум-насоса. Для экстренного сброса вакуума предусмотрен кран 6.



*Рис. 9. Роторный вакуумный испаритель:  
1 – водяная баня; 2 – перегонная колба; 3 – двигатель; 4 – приёмная колба;  
5 – обратный холодильник; 6 – кран для сброса вакуума*

Перегонку веществ на роторном испарителе проводят следующим образом:

1. Перегонную колбу наполняют перегоняемой жидкостью не более чем на 1/3 объёма во избежание переброса жидкости из колбы при бурном кипении. Для работы под вакуумом допускаются только круглодонные колбы без повреждений (трещин, сколов и т. п.).

2. Закрепляют на установке перегонную колбу и колбу-приёмник при помощи держателей.

3. В баню наливают дистиллированную воду, чтобы уровень воды в бане был выше уровня жидкости в перегонной колбе.

4. В холодильник пускают охлаждающую воду.

5. С помощью элементов управления роторного испарителя включают вращение перегонной колбы, нагрев бани и опускают перегоняемую колбу в баню.

6. После того как температура бани достигла требуемого значения, включают вакуумный насос. Если прибор оснащён автоматической

регулировкой вакуума, предварительно вводят на дисплее название перегоняемой жидкости и температуру бани.

7. Перегонку ведут до тех пор, пока в приёмник не перестанут поступать капли отгоняемого вещества. После этого отключают подачу вакуума, останавливают вращение колбы и поднимают её из бани. Перегонную и приёмную колбы отсоединяют после того, как давление в системе сравняется с атмосферным.

8. Если по окончании процесса на стенках холодильника остались капли отгоняемой жидкости (например, воды), холодильник промывают, перегоняя небольшое количество ацетона.

## 2.7. Тонкослойная хроматография

*Хроматографией* называется физико-химический метод разделения смеси веществ, заключающийся в перемещении этой смеси потоком подвижной фазы (растворителя) через неподвижную фазу (сорбент). В результате передвижения смечи растворителя и исследуемых веществ происходит разделение анализируемой смеси на компоненты, основанное на различной скорости их перемещения в слое сорбента.

Хроматографический метод разделения и очистки органических веществ был открыт М.О. Цветом в 1903 г. и благодаря высокой эффективности широко применяется в органической химии и в настоящее время.

По агрегатному состоянию подвижной фазы различают жидкостную и газовую хроматографию.

По природе сорбента различают несколько типов хроматографии:

1. Адсорбционная хроматография. Адсорбирующей поверхностью является тонко измельчённая твёрдая неподвижная фаза; подвижной фазой служат жидкость или газ.

2. Распределительная хроматография. Распределение растворённого вещества происходит между двумя или более неподвижными фазами или между неподвижной жидкой и газовой фазами.

3. Ионообменная хроматография. Нерастворимой неподвижной фазой служит полимерная ионообменная смола (с кислотными или основными свойствами); подвижной фазой является ионный раствор (водные растворы кислот, оснований, солей).

4. Электрофорез. При электрофорезе компоненты смеси ионов на твёрдом носителе мигрируют с различными скоростями и разделяются на зоны под действием электрического поля, прикладываемого к носителю.

5. Гель-проникающая хроматография. Основана на разделении веществ по размерам молекул (молекулярное «просеивание») с использованием гелей, приготовленных из соединений с известными размерами пор.



По технике хроматографического разделения различают колоночную, бумажную и тонкослойную (ТСХ) хроматографию.

Тонкослойная хроматография, или, как часто её называют, хроматография в тонком слое сорбента, получила всеобщее признание. Метод ТСХ предложен Н.А. Измайловым и М.О. Шрайбэр в 1938 г. для разделения и анализа алкалоидов из экстракта лекарственных растений. Однако потребовалось ещё два десятка лет, чтобы этот метод получил широкое распространение.

В качестве сорбентов в ТСХ используют окись алюминия и силикагель. В ТСХ применяют два типа слоёв: закреплённый и незакреплённый. ТСХ может быть восходящей, нисходящей, горизонтальной, круговой, двумерной.

Основными силами, действующими в ТСХ (при восходящей хроматографии), являются капиллярные силы, которые преобладают над гравитационными силами. Благодаря им обеспечивается продвижение разделяемых компонентов смеси. Помимо этого в ТСХ действуют и силы диффузии, влияющие на перемещение хроматографируемого вещества как в продольном, так и в поперечном направлениях. Это приводит к меньшему размыванию пятен, что даёт значительно большую эффективность разделения.

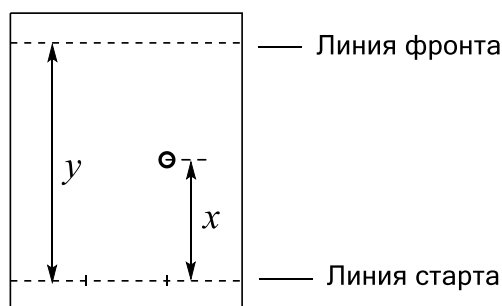
ТСХ является простым и быстрым методом разделения и идентификации очень малых количеств органических соединений.

#### *Величина $R_f$*

Величина  $R_f$  определяется как отношение расстояния, пройденного фронтом пятна компонента разделяемой смеси, к расстоянию, пройденному фронтом растворителя (рис. 10).

$$R_f = \frac{x}{y}$$

Величина  $R_f$  является характеристикой данного соединения, хроматографируемого на данном сорбенте, в данном растворителе и в данных условиях опыта.



*Рис. 10. Тонкослойная хроматография*

### 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

После получения органического соединения перед химиками встаёт задача подтверждения структуры вещества и определения его чистоты. С этой целью проводят определение различных физических констант для полученного продукта, которые затем сравнивают со справочными значениями. Так, для жидких веществ определяют температуру кипения и показатель преломления; для твёрдых веществ – температуру плавления. Совпадение экспериментальных данных со справочными говорит о подлинности и высокой чистоте полученного соединения. В случае если данные несколько отличаются (например, температура плавления оказалась ниже справочной на 5 °С), можно сделать вывод о том, что соединение содержит примеси и требуется его дополнительная очистка. Полное несоответствие экспериментальных данных справочным означает, что структура продукта не отвечает предполагаемой.

Если соединение было получено впервые и данные о его физических характеристиках отсутствуют в литературе, для доказательства его структуры используют комплекс методов физико-химического анализа (электронную, инфракрасную спектроскопию, спектроскопию ядерного магнитного резонанса, масс-спектрометрию и др.). Также поступают и в случае, если ранее известное вещество получено новым способом.

Ниже будут рассмотрены способы определения температуры плавления и показателя преломления веществ.

#### 3.1. Определение температуры плавления

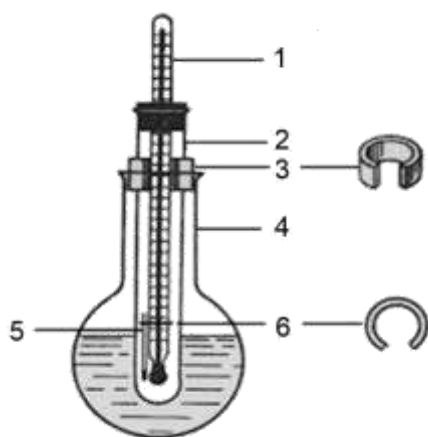
Температура плавления вещества является важным показателем для идентификации кристаллических соединений, а также для определения его чистоты.

Температура, при которой вещество из кристаллического состояния переходит в жидкое, обычно представляет собой диапазон: за начало плавления принимают температуру, при которой начинается размягчение вещества, расплавление первых кристаллов; концом плавления считают температуру, при которой расплавляются последние кристаллы и исследуемый образец становится прозрачной жидкостью.

Если вещество не содержит примесей, то его плавление происходит в температурном интервале 0,5–1 °С. Чёткая температура плавления, совпадающая со справочными данными, является признаком чистоты исследуемого соединения. Присутствие примесей увеличивает температурный интервал и понижает температуру плавления вещества.

Температуру плавления определяют с использованием различного оборудования: прибора Сиволобова, автоматического прибора для определения температуры плавления или под микроскопом на столике Кофлера. Для быстрого определения температуры плавления можно использовать плавильный блок, однако данный метод не является достаточно точным и служит для идентификации вещества, но не для определения его чистоты.

**Прибор Сиволобова** (рис. 11) представляет собой большую пробирку 2, помещённую в колбу 4 с теплоносителем (серной кислотой). В пробирке находится термометр 1, к которому прикреплен запаянный снизу капилляр 5.



*Рис. 11. Прибор Сиволобова:*

*1 – термометр; 2 – пробирка; 3 – уплотнительное кольцо;  
4 – колба с теплоносителем; 5 – капилляр с исследуемым веществом;  
6 – кольцо для закрепления капилляра*

Перед проведением анализа в капилляр помещают небольшое количество измельчённого вещества. Для того чтобы уплотнить столбик вещества, капилляр несколько раз бросают в стеклянную трубку высотой 40–50 см. Высота столбика в капилляре после уплотнения должна составлять 2–3 мм. После этого капилляр закрепляют на термометре таким образом, чтобы вещество находилось на уровне середины измерительного шарика термометра. Затем термометр помещают в прибор и включают нагревание, следя за показаниями термометра. Рекомендуется в начале осуществлять нагрев со скоростью 5–10 °С в минуту. Когда до предполагаемой температуры плавления вещества останется 10–15 °С, скорость нагрева следует уменьшить до 1 °С в минуту, чтобы не пропустить начало плавления вещества. Заметив признаки начала плавления (движение, оплывание кристаллов), скорость нагрева сокращают до 0,5 °С в минуту. Начальную и конечную точки плавления записывают.

**Столик Кофлера** (рис. 12) – ещё один прибор для измерения температуры плавления вещества. Для проведения анализа этим способом требуется очень малое количество вещества, при этом можно визуально наблюдать за плавлением отдельных кристаллов с помощью микроскопа.

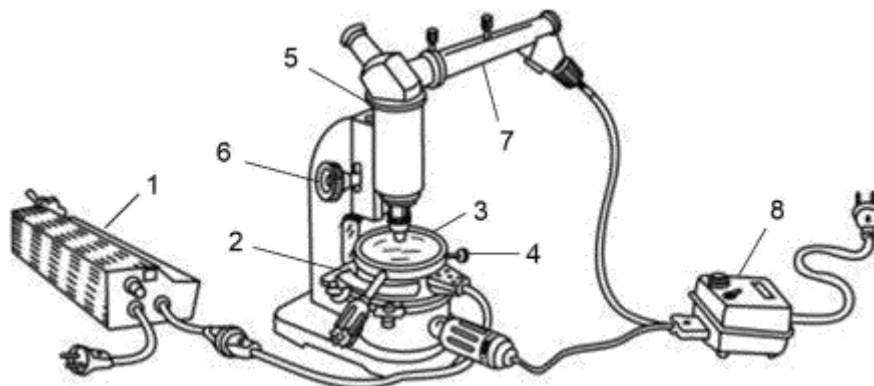


Рис. 12. Столик Кофлера:

- 1 – реостат; 2 – нагревательный столик; 3 – защитное стекло;  
 4 – отверстие для термометра; 5 – микроскоп;  
 6 – винт для регулировки чёткости; 7 – приспособление для слежения  
 за показаниями термометра; 8 – осветительное устройство

Прибор состоит из нагревательного столика 2, соединённого с реостатом 1, и микроскопа 5. Несколько кристаллов исследуемого вещества помещают между двух предметных стёкол, растирают до пылеобразного состояния и помещают на нагревательный столик. Сверху накрывают защитным стеклом 3. С помощью устройства 8 включают освещение микроскопа и при помощи винта 6 настраивают чёткость изображения, видимого в окуляре. В отверстие 4 вставляют термометр, за которым ведут наблюдение при помощи приспособления 7. На реостате 1 устанавливают максимальную температуру нагрева на 10–15 °С выше, чем ожидаемая температура плавления вещества, после чего включают нагревание. Если температура плавления вещества не известна, реостат настраивают таким образом, чтобы скорость нагрева составляла 3–5 °С в минуту.

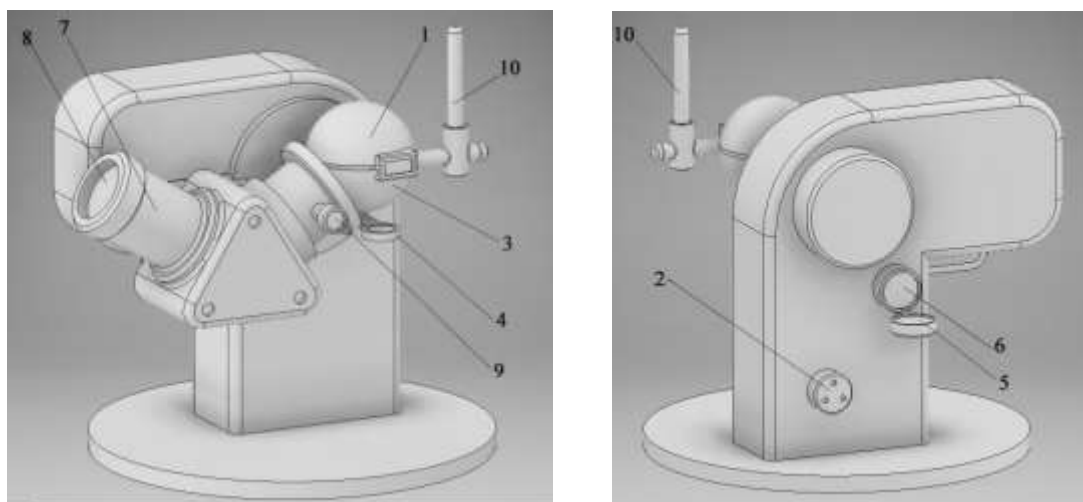
Современные приборы для определения температуры плавления полностью автоматические, определение происходит с помощью фотоэлектрического детектора.

### 3.2. Определение показателя преломления

**Показатель преломления вещества** ( $n$ ) – это безразмерная величина, показывающая, во сколько раз скорость света в веществе ( $V$ ) меньше, чем в вакууме:

$$n = \frac{c}{V}.$$

Показатель преломления относится к важнейшим физическим константам вещества и используется для идентификации веществ и проверки их чистоты. Величина показателя преломления меняется с изменением температуры и длины волны света, при которых проводится измерение. Как правило, значение показателя преломления определяют при длине волны, соответствующей длине волны желтой линии натрия  $D$  ( $\lambda = 589,3$  нм). Символ  $n_D^{20}$  показывает, что показатель преломления был определен для линии  $D$  при  $20$  °С. Показатель преломления определяют на рефрактометре (рис. 13).

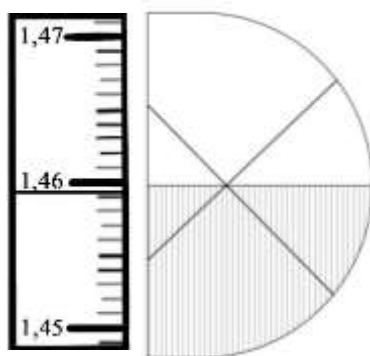


*Рис. 13. Рефрактометр ИРФ-22:*

- 1 – верхнее полушарие измерительной головки; 2, 9 – маховички;  
3 – нижнее полушарие измерительной головки; 4 – осветительное зеркало;  
5 – зеркало для освещения шкалы; 6 – окошко; 7 – зрительная труба;  
8 – окуляр; 10 – термометр*

Работа на рефрактометре проводится следующим образом: открывают верхнее полушарие  $1$  измерительной головки (рис. 14), плоскости призм протирают ватой, смоченной спиртом, для удаления посторонних примесей. Поворотом маховичка  $2$  плоскость нижнего полушария  $3$  приводят в горизонтальное положение. Затем на поверхность измерительной призмы нижнего полушария  $3$  наносят пипеткой несколько капель исследуемого вещества и осторожно закрывают верхнее полушарие  $1$  измерительной головки. Осветительное зеркало  $4$  устанавливают так, чтобы свет поступал через окошко измерительной головки к осветительной призме и равномерно освещал поле зрения. Зеркало  $5$  для освещения шкалы ставят в такое положение, чтобы свет поступал в окошко  $6$ , освещающее шкалу прибора. Глядя в зрительную трубу  $7$ , фокусируют окуляр  $8$  так, чтобы шкала прибора была отчетливо видна. Вращая маховичок  $2$  и наблюдая в окуляр зрительной трубы  $8$ , находят границу раздела света

и тени (рис. 14). Если граница размыта и окрашена в желто-красный или сине-зеленый цвет, при помощи вращения маховичка 9 добиваются обесцвечивания этой границы. Затем поворотом маховичка 2 точно совмещают границу света и тени с перекрестием сетки и снимают значение по шкале показателя преломления с точностью до четвертого знака после запятой. Так, например, в случае, изображенном на рис. 14, показатель преломления  $n_D^{20}$  равен 1,4593. Измеренный показатель преломления заносится в лабораторный журнал и сопоставляется со справочным значением.



*Рис. 14. Снятие показания на рефрактометре ИРФ-22:  
слева – шкала; справа – вид перекрестия с границей света и тени*

## 4. ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ ОТЧЁТА ПО ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ

### 4.1. Содержание отчёта

В отчёте по лабораторной работе необходимо привести **название работы**, её **цель**. Например, в лабораторной работе «Синтез этилацетата» цель работы – синтезировать этилацетат реакцией этерификации уксусной кислоты с этанолом и определить практический выход продукта.

Далее необходимо отразить следующие пункты:

1. Уравнения основных реакций.
2. Уравнения побочных реакций (если есть).
3. Свойства исходных и синтезируемого веществ по литературным данным (заполнить табл. 1).

Таблица 1

Формула	Мол. масса	T <sub>пл</sub> , в °С	T <sub>кип</sub> , в °С	Плотность, г/мл	Содержание, %	Примечания

4. Расчёт синтеза (заполнить табл. 2).

Таблица 2

Названия исходных веществ	Количество по методике				Количество по уравнению в молях	Избыток	
	в молях	в граммах		в мл данной конц.		в молях	в %
		вещества в 100%-й конц.	вещества в данной конц.				

5. Расчёт теоретического выхода продукта (в молях, в граммах, для жидкого продукта – в мл).
6. Ход работы.
7. Схема химической установки.
8. Расчёт практического выхода продукта в процентах от теоретического.
9. Основные химические свойства продукта.

В конце отчёта необходимо сформулировать **выводы**, отражающие основные результаты работы.

## 4.2. Расчёт органического синтеза

Проведение расчёта количеств реагентов является необходимым навыком работы в химической лаборатории. При работе с известной методикой часто возникает необходимость провести пересчёт количеств загружаемых соединений (на другое количество моль, граммов, миллилитров).

Прежде чем приступить к расчётам, необходимо заполнить таблицу со свойствами исходных и синтезируемого веществ (см. табл. 1). Данная информация необходима как для проведения расчётов, так и для осуществления синтеза, его правильного аппаратного оформления. Например, понимание агрегатного состояния реагента позволяет выбрать правильные расчётные единицы для его измерения (жидкое вещество – в миллилитрах, кристаллическое – в граммах), а знание физических свойств продукта – подобрать метод его выделения после синтеза.

Для заполнения табл. 1 необходимо пользоваться справочными данными – справочниками по органической химии, химическими базами данных (см. раздел «Литература и Информационное обеспечение»). Брутто-формулу соединения и его молекулярную массу можно определить при помощи программы ChemDraw.

Особое внимание следует обратить на содержание веществ. Информацию о содержании реагентов необходимо получить у преподавателя вместе с заданием на расчёт. Содержание продукта принимают равным 100 %.

От содержания жидких реагентов будет зависеть их плотность (для твёрдых веществ плотность не указывают, т. к. для расчётов она не требуется). Для определения плотности растворов с заданным содержанием основного вещества необходимо воспользоваться соответствующим разделом справочника.

После заполнения таблицы со свойствами веществ приступают к расчёту синтеза (см. табл. 2).

Первым этапом расчёта является составление пропорций для определения количеств всех реагентов (т. н. загрузки).

Например, по методике на 5 г вещества *A* загружают 10 г вещества *B*, а по заданию необходимо взять 2 г вещества *A*, тогда составляют пропорцию:

$$\begin{array}{l} 5 \text{ г} - 10 \text{ г;} \\ 2 \text{ г} - x \text{ г.} \end{array}$$

В результате масса вещества *B* составит:

$$m_B = x = \frac{2 \cdot 10}{5} = 4 \text{ г.}$$

Аналогично можно провести расчёт, если на 5 г вещества *A* загружают 15 мл вещества *C*:

$$V_C = \frac{2 \cdot 15}{5} = 6 \text{ мл.}$$



Расчёт по молям аналогичный. Полученные величины заносят в соответствующие графы табл. 2.

После определения загрузки реагентов заполняют оставшиеся графы таблицы, находящиеся в столбце «Количество по методике».

При пересчётах пользуются следующими переходами:

$$n(\text{моль}) \leftrightarrow m_{\text{в } 100\% \text{ конц.}} (\text{г}) \leftrightarrow m_{\text{в дан. конц.}} (\text{г}) \leftrightarrow V(\text{мл})$$

Другими словами, зная количество вещества ( $n$ ), можно рассчитать массу вещества со 100%-м содержанием (т. е. чистого вещества), из него вычислить массу вещества в данной концентрации (в случае жидких веществ это будет масса раствора), с помощью которой определяют объём.

Аналогичную последовательность можно выполнить в обратном направлении.

Например, известно, что для реакции по методике необходимо 50 мл соляной кислоты концентрацией 36 %.

Масса соляной кислоты с 36%-й концентрацией будет равна:

$$m_{\text{HCL, 36 \%}} = V \cdot \rho = 50 \cdot 1,19 = 59,5 \text{ г,}$$

где  $\rho$  – плотность 36%-й соляной кислоты (из таблицы со свойствами веществ).

Тогда масса чистого вещества (HCl), содержащегося в 36%-м растворе, составит:

$$m_{\text{HCL, 100 \%}} = \frac{m_{\text{HCL, 36 \%}} \cdot \omega}{100 \%} = \frac{59,5 \cdot 36}{100} = 21,42 \text{ г,}$$

где  $\omega$  – массовая доля HCl в растворе.

Отсюда находим количество вещества HCl:

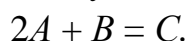
$$n_{\text{HCL}} = \frac{m_{\text{HCL, 100 \%}}}{M_{\text{HCL}}} = \frac{21,42}{36,5} = 0,58 \text{ моль,}$$

где  $M_{\text{HCL}}$  – молярная масса соляной кислоты.

*Примечания:* 1. Для кристаллических соединений объём не рассчитывается. 2. В случае, если содержание вещества составляет 100 %, то масса вещества в 100%-й концентрации будет равна массе вещества в данной концентрации. Во всех остальных случаях масса вещества в 100%-й концентрации будет меньше, чем в данной, т. е. во всех случаях справедливо выражение  $m_{\text{в } 100\% \text{ конц.}} \leq m_{\text{в дан. конц.}}$ .

Для заполнения колонки «Количество моль по уравнению» необходимо найти вещество, взятое в недостатке, т. е. то, у которого количество моль будет наименьшим. При определении недостатка необходимо учитывать коэффициенты в уравнении реакции.

Например, рассмотрим условную химическую реакцию



Согласно лабораторной методике, в реакцию загружают 2 моль вещества  $A$  и 1,5 моль вещества  $B$ . Тогда в недостатке будет находиться вещество  $A$ , т. к. по уравнению с 1,5 молями  $B$  может прореагировать 3 моль  $A$ , но имеется только 2 моль. Следовательно, вещество  $A$  является **субстратом** в данной реакции (т. е. лимитированным компонентом, вступающим в реакцию полностью). Как правило, субстратом являются наиболее дорогостоящие и сложные по структуре органические вещества. Количество моль по уравнению для вещества  $A$  составит 2 моль.

Для остальных соединений количество моль по уравнению также определяют исходя из уравнения реакции.

Для рассматриваемого примера по уравнению на 2 моль вещества  $A$  потребуется в 2 раза меньше вещества  $B$ . Следовательно, количество моль по уравнению для  $B$  равно:  $2 \text{ моль} / 2 = 1 \text{ моль}$ .

Избыток веществ в молях рассчитывается как разность между количеством моль, взятым по методике, и количеством моль по уравнению. Очевидно, что у субстрата избыток всегда отсутствует. Избыток вещества  $B$  в нашем случае составит:  $1,5 \text{ моль} - 1 \text{ моль} = 0,5 \text{ моль}$ .

Избыток в процентах рассчитывают по пропорции, исходя из того, что за 100 % принимают количество моль по уравнению, а за  $x$  % – избыток в молях. В случае вещества  $B$  избыток равен:

$$\frac{0,5 \cdot 100 \%}{1} = 50 \%$$

Теоретический выход продукта определяют по веществу, находящемуся в недостатке. Например, в случае рассматриваемой реакции из 2 моль субстрата  $A$  по уравнению получается 1 моль продукта  $C$ . Далее рассчитывают выход продукта в граммах и миллилитрах (если продукт жидкий).

Практический выход продукта в процентах от теоретического ( $\eta$ ) рассчитывают по формуле

$$\eta = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100 \%, \text{ или } \eta = \frac{V_{\text{практ}}}{V_{\text{теор}}} \cdot 100 \%,$$

где  $m_{\text{практ}}$ ,  $V_{\text{практ}}$  – практический выход вещества в граммах или миллилитрах соответственно, который измеряется после проведения синтеза;  $m_{\text{теор}}$ ,  $V_{\text{теор}}$  – теоретический выход вещества в граммах или миллилитрах.

## 5. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

### 5.1. Очистка и идентификация органических веществ

#### 5.1.1. Очистка органического растворителя методом простой перегонки

**Цель:** очистить неизвестный органический растворитель методом простой перегонки и идентифицировать его.

**Реактивы:** загрязнённый органический растворитель (ацетон, гексан, изопропанол, хлороформ или четырёххлористый углерод).

**Посуда:** колба Вюрца на 100 мл, прямой холодильник, аллонж, приёмная колба (2 шт.), пробка с закреплённым в ней термометром, водяная баня.

##### **Методика выполнения работы**

Перед выполнением работы изучают теоретические разделы 2.3 «Простая перегонка» и 3.2 «Определение показателя преломления» данного пособия.

Собирают установку для простой перегонки, показанную на рис. 5. В колбу Вюрца заливают 30 мл выданного преподавателем загрязнённого органического растворителя (№ 1–12). Включают подачу охлаждающей воды в холодильник. После проверки преподавателем правильности сбора установки включают электроплитку и начинают перегонку.

Как только в колбу-приёмник начинают поступать первые капли жидкости, записывают температуру начала перегонки. Первая фракция (предгон) содержит легколетучие примеси и собирается в отдельную колбу-приёмник.

При достижении постоянной температуры перегонки колбу-приёмник заменяют на чистую и собирают основную фракцию (погон), содержащую чистый органический растворитель. Температуру, при которой собирают погон, записывают. Это температура соответствует температуре кипения перегоняемого растворителя.

Перегонку проводят до момента, пока показания температуры на термометре не начнут снова повышаться. Если этого не происходит, но в колбе Вюрца остаётся мало растворителя, перегонку также завершают. Перегонять растворитель «досуха» запрещено.

После окончания перегонки выключают электроплитку и оставляют установку до её охлаждения. После охлаждения перекрывают подачу воды в холодильник, прибор разбирают в порядке, обратном порядку сборки.

Погон исследуют на рефрактометре и определяют его показатель преломления. По полученным данным определяют неизвестный растворитель и составляют таблицу.

	Экспериментальное значение	Справочное значение
Температура кипения		
Показатель преломления		

Сравнивая экспериментальные данные со справочными, делают вывод об эффективности проведённой очистки и чистоте полученного растворителя.

### 5.1.2. Определение состава смеси веществ методом тонкослойной хроматографии

**Цель:** идентифицировать состав смеси веществ.

**Оборудование:** хроматографические пластинки, стеклянные капилляры, камеры для хроматографии.

Перед выполнением работы изучают теоретический раздел 2.7 «Тонкослойная хроматография» данного пособия.

#### **Методика выполнения работы**

##### *1. Нанесение веществ на хроматографическую пластинку.*

Параллельно нижнему краю пластинки на расстояние 10 мм от края осторожно проводят простым карандашом по линейке линию старта. Затем на стартовую линию с помощью капилляров наносят по капле растворов стандартных соединений «свидетелей» и каплю раствора анализируемой смеси веществ, полученной от преподавателя.

**ВНИМАНИЕ!** Для нанесения каждого раствора используют отдельный капилляр.

При нанесении вещества на пластинку следует осторожно прикасаться капилляром к сорбенту, чтобы не повредить его слой. Пластинку с нанесёнными соединениями сушат на воздухе в течение 1–2 мин.

##### *2. Получение хроматограммы.*

В подготовленную заранее камеру помещают хроматографическую пластинку, нижний конец которой опускают в элюент. Элюент – растворитель, подвижная фаза. В качестве камеры используют стеклянные толстостенные стаканы с крышками. Толщина слоя элюента на дне стакана – 5 мм. Линия старта на хроматографической пластине должна быть выше уровня элюента. Камеру закрывают крышкой. После того как растворитель поднимется почти до верха пластины (около 10 мм от верхнего края), её вынимают, отмечают карандашом положение фронта растворителя и сушат под тягой.

В качестве элюента желательно опробовать два различных растворителя, чтобы оценить влияние элюента на качество получаемых

хроматограмм. Хроматограмму, на которой получилось более чёткое разделение компонентов смеси, используют для идентификации.

### 3. Идентификация состава смеси.

По хроматограмме устанавливают количество компонентов, входящих в анализируемую смесь; вычисляют  $R_f$  веществ-«свидетелей» и определяют, какие из них содержались в исследуемой задаче.

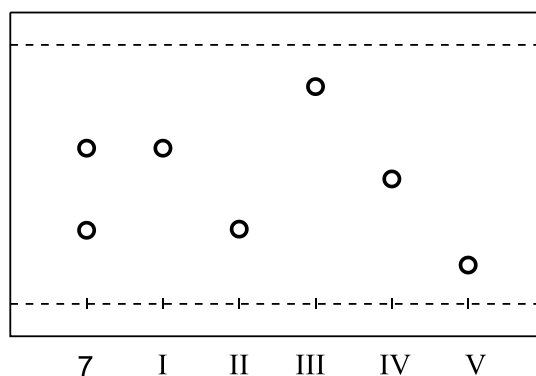


Рис. 15. Схема разделения веществ методом ТСХ:  
7 – разделяемая смесь неизвестных веществ; I–V – вещества-«свидетели»

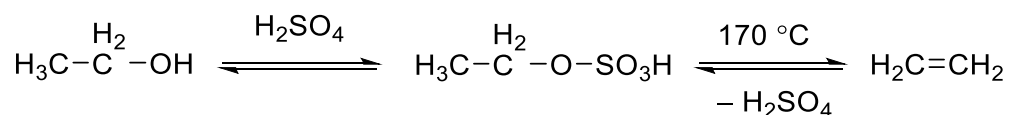
Например, по хроматограмме, представленной на рис. 15, можно сделать вывод, что задача составлена из веществ I, II и не содержит веществ III, IV, V.

## 5.2. Получение алифатических углеводородов

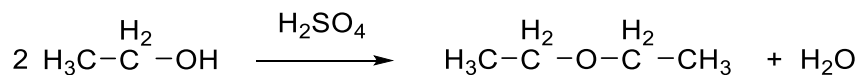
**Алифатическими углеводородами** называют углеводороды, которые не содержат в составе ароматических фрагментов. К ним относят такие классы соединений, как алканы, алкены, алкины, циклоалканы, алкадиены.

Основными промышленными источниками алифатических углеводородов являются полезные ископаемые – нефть, природный газ. Однако существуют и лабораторные способы синтеза алифатических углеводородов.

Так, алкены получают из спиртов через реакцию внутримолекулярной дегидратации. Процесс превращения спиртов в алкены является обратимым. Например, синтез этилена из этанола может быть выражен следующей схемой:

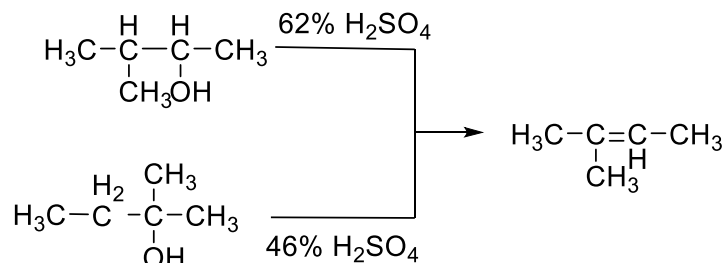


Данная реакция проводится в присутствии 92–96%-й серной кислоты при 170 °С. В качестве побочных продуктов может происходить образование продуктов межмолекулярной дегидратации спиртов – простых эфиров:



Для дегидратации вторичных и третичных спиртов используется менее концентрированная серная кислота. Так, например, при 90–95 °С вторичные спирты дегидратируются при действии 62%-й серной кислоты, а третичные – при действии 46%-й.

Дегидратация происходит согласно правилу Зайцева: водород отщепляется от наименее гидрогенизированного углеродного атома:



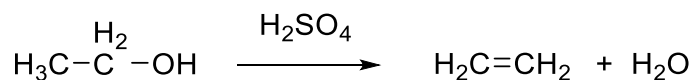
Дегидратация, или отщепление воды от различных кислородсодержащих органических соединений, широко используется в синтезе большого числа соединений. В частности, дегидратацией получают алкены, простые эфиры, ангидриды, амиды и нитрилы карбоновых кислот.

Дегидратация органических веществ, как правило, протекает под действием катализатора – минеральных или органических кислот либо других водоотнимающих реагентов. Так, например, для этой цели используется серная кислота, метафосфорная, фосфорная, щавелевая кислоты, пятиокись фосфора и др.

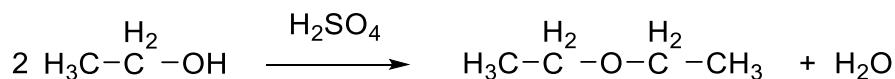
При использовании серной кислоты в качестве водоотнимающего средства необходимо помнить о её окислительных свойствах и добавлять её необходимо очень осторожно, чтобы не вызвать обугливания вещества. Количество и концентрация кислоты, применяемой в реакциях, зависят от физических и химических свойств органических соединений, с которыми серная кислота вступает во взаимодействие, от температуры и условий проведения реакции.

### 5.2.1. Синтез этилена

Основная реакция:



Побочная реакция:



**Реактивы:**

Этанол – 3 мл (0,05 моль).

Серная кислота ( $\rho = 1,83$  г/мл) – 6 мл (0,1 моль).

Растворы бромной воды, перманганата калия.

**Посуда:** пробирка реакционная на 20 мл; пробка с газоотводной трубкой; пробирки на 10 мл.

### **Методика выполнения работы**

В реакционную пробирку загружают 3 мл этилового спирта и осторожно добавляют 6 мл концентрированной серной кислоты. Затем всыпают немного прокаленного песка, чтобы избежать толчков жидкости при кипении. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой, закрепляют в штатив под наклоном примерно в 60° и осторожно нагревают в пламени спиртовки. Следят за тем, чтобы кипение смеси было спокойным. В случае большого увеличения объема реакционной массы во время кипения нагревание временно прекращают.

Для подтверждения, что выделяющийся из пробирки газ – этилен, проводят следующие эксперименты:

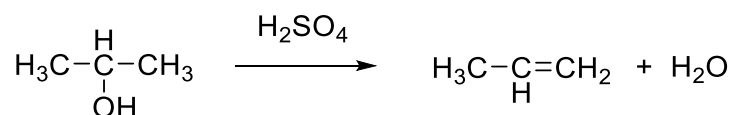
1. В чистую пробирку наливают 2 мл разбавленного раствора бромной воды. Опускают газоотводную трубку до дна пробирки с бромной водой и пропускают через неё выделяющийся газ.

2. В другую пробирку наливают 2 мл разбавленного раствора перманганата калия, подкисленного серной кислотой, и пропускают через него газ.

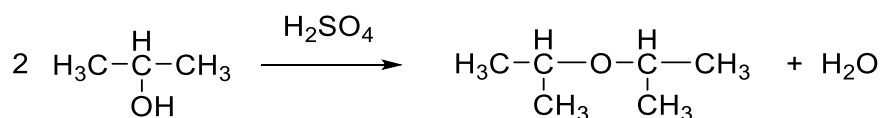
3. Поджигают выделяющийся газ.

## **5.2.2. Синтез пропилена**

Основная реакция:



Побочная реакция:



### **Реактивы:**

Изопропиловый спирт – 4 мл (0,05 моль).

Серная кислота ( $\rho = 1,83$  г/мл) – 6 мл (0,1 моль).

Растворы бромной воды, перманганата калия.

**Посуда:** пробирка реакционная на 20 мл, пробка с газоотводной трубкой, пробирки на 10 мл.

### **Методика выполнения работы**

В реакционную пробирку наливают 4 мл изопропилового спирта и осторожно добавляют 6 мл концентрированной серной кислоты. Затем всыпают немного предварительно прокаленного песка, чтобы избежать

толчков жидкости при кипении. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой, закрепляют в штатив под наклоном примерно в 60° и осторожно нагревают в пламени спиртовки. Следят за тем, чтобы кипение смеси было спокойным. В случае большого увеличения объёма реакционной массы во время кипения нагревание временно прекращают.

Для подтверждения, что выделяющийся из пробирки газ – пропилен, проводят следующие эксперименты:

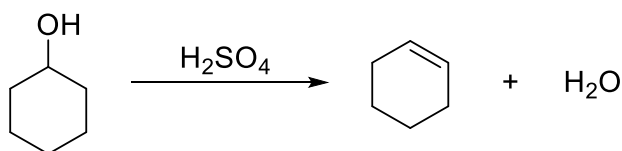
1. В чистую пробирку наливают 2 мл разбавленного раствора бромной воды. Опускают газоотводную трубку до дна пробирки с бромной водой и пропускают через неё выделяющийся газ.

2. В другую пробирку наливают 2 мл разбавленного раствора перманганата калия, подкисленного серной кислотой, и пропускают через него газ.

3. Поджигают выделяющийся газ.

### 5.2.3. Синтез циклогексена

Основная реакция:



#### **Реактивы:**

Циклогексанол – 50 мл (0,48 моль).

Серная кислота ( $\rho = 1,83$  г/мл) – 2 мл (0,037 моль).

Хлорид натрия, кальций хлористый.

**Посуда:** круглодонная колба на 250 мл, прямой холодильник, установка для простой перегонки.

#### **Методика выполнения работы**

В колбу Вюрца на 250 мл, соединённую с прямым холодильником, помещают 50 мл циклогексанола и 2 мл серной кислоты. Колбу нагревают на масляной или песчаной бане (температура бани 130–140 °С). Образующиеся циклогексен и воду отгоняют в течение 2 ч. Затем в дистиллят добавляют хлорид натрия до образования насыщенного водного раствора, отделяют циклогексен в делительной воронке, сушат хлористым кальцием и проводят очистку методом простой перегонки.

Выход составил 30–32 г.  $T_{\text{кип}} = 84$  °С, показатель преломления – 1,4464.

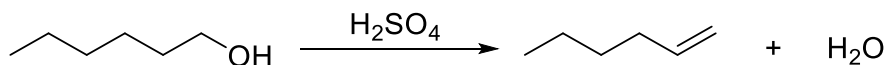
#### **Варианты задания для расчёта синтеза:**

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка циклогексанола	0,04 моль	4,5 г	5 мл	0,05 моль	5,5 г	6 мл	0,06 моль	6,5 г	7 мл	0,07 моль



### 5.2.4. Синтез 1-гексена

Основная реакция:



**Реактивы:**

1-гексанол – 35 мл (0,28 моль).

Серная кислота ( $\rho = 1,83$  г/мл) – 5 мл (0,093 моль).

Хлорид натрия.

**Посуда:** колба Вюрца на 100 мл, прямой холодильник, установка для простой перегонки.

**Методика выполнения работы**

В колбу Вюрца на 100 мл, соединённую с прямым холодильником, помещают 35 мл 1-гексанола и 5 мл серной кислоты. Колбу нагревают на масляной или песчаной бане (температура бани 130–140 °С) в течение 2,5–3 ч, отгоняя образующиеся гексен-1 и воду. Дистиллят насыщают хлоридом натрия, в делительной воронке отделяют гексен-1 от водного слоя, сушат прокалённым хлоридом кальция и перегоняют.

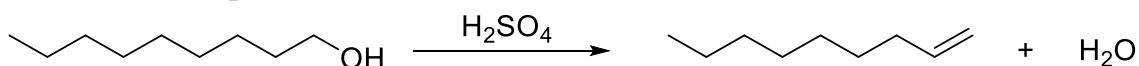
$T_{\text{кип}} = 63,4$  °С, показатель преломления – 1,3851.

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка 1-гексанола	0,04 моль	4 г	5 мл	0,05 моль	5 г	6 мл	0,06 моль	6 г	7 мл	0,07 моль

### 5.2.5. Синтез 1-гептена

Основная реакция:



**Реактивы:**

1-гептанол – 35 мл (0,24 моль).

Серная кислота ( $\rho = 1,83$  г/мл) – 5 мл (0,093 моль).

Хлорид натрия.

**Посуда:** колба Вюрца на 100 мл, прямой холодильник, установка для простой перегонки.

**Методика выполнения работы**

В колбу Вюрца на 100 мл, соединённую с прямым холодильником, помещают 35 мл 1-гептанола и 5 мл серной кислоты. Колбу нагревают в течение 2,5–3 ч на масляной или песчаной бане (температура бани 130–140 °С), отгоняют образующиеся гептен-1 и воду. Дистиллят насыщают хлоридом натрия, в делительной воронке отделяют гептен-1 от водного слоя, высушивают и перегоняют.

$T_{\text{кип}} = 93,6 \text{ }^\circ\text{C}$ , показатель преломления – 1,4002.

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка 1-гексанола	0,04 МОЛЬ	4 г	5 мл	0,05 МОЛЬ	5 г	6 мл	0,06 МОЛЬ	6 г	7 мл	0,07 МОЛЬ

### 5.2.6. Синтез ацетилена

Основная реакция:



**Реактивы:**

Карбид кальция – 4 г (0,06 моль).

Вода – 5 мл (0,28 моль).

Растворы перманганата калия, бромной воды.

Аммиачные растворы оксида серебра, хлорида меди (I).

**Посуда:** колба Вюрца на 100 мл, капельная воронка, пробирки.

**Приготовление растворов**

Для приготовления аммиачного раствора оксида серебра к водному раствору азотнокислого серебра приливают концентрированный раствор аммиака до растворения первоначально выделяющегося желтовато-серого осадка.

Для приготовления аммиачного раствора окиси меди (I) к 1 г  $\text{CuCl}$  приливают 1–2 мл концентрированного аммиака и 10 мл воды, смесь встряхивают и дают отстояться. Если раствор имеет синий цвет (содержит комплекс с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ ), то к слегка нагретому раствору добавить 2–3 капли 2%-го раствора солянокислого или сернокислого гидроксиламина до обесцвечивания.

**Методика выполнения работы**

В колбу Вюрца на 100 мл, на отводную трубку которой надевают резиновый шланг для отбора газа, загружают 4 г карбида кальция. Колбу закрывают пробкой с делительной воронкой. В воронку загружают 5 мл воды. После этого начинают осторожно прикапывать воду в колбу, следя за тем, чтобы газ не выделялся слишком бурно.

Для подтверждения, что выделяющийся из пробирки газ – ацетилен, проводят следующие эксперименты:

1. В чистую пробирку наливают 2 мл разбавленного раствора бромной воды. Опускают газоотводную трубку до дна пробирки с бромной водой и пропускают через неё выделяющийся газ.

2. В другую пробирку наливают 2 мл разбавленного раствора перманганата калия, подкисленного серной кислотой, и пропускают через него газ.

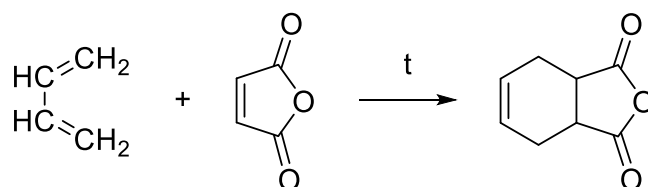
3. В третью пробирку наливают 2 мл аммиачного раствора оксида серебра.

4. В четвёртую пробирку наливают 2 мл аммиачного раствора хлорида одновалентной меди.

5. Поджигают выделяющийся газ.

### 5.2.7. Получение карбоциклических систем диеновым синтезом

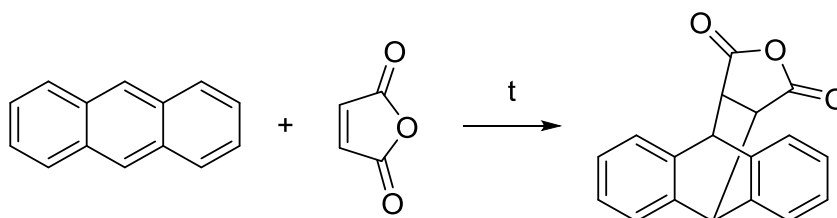
**Реакция Дильса-Альдера (диеновый синтез)** – это реакция 1,4-присоединения диеновых углеводородов с сопряжёнными двойными связями к ненасыщенным соединениям. В результате диенового синтеза образуются шестичленные циклы, содержащие двойную связь между вторым и третьим атомами углерода исходного диена. Типичный пример диенового синтеза – получение ангидрида тетрагидрофталевой кислоты из бутадиена-1,3 и малеинового ангидрида:



Диенофилами в данных реакциях обычно служат соединения, содержащие этиленовую или ацетиленовую связь, активированную электроноакцепторной группой. Диеновый синтез осуществляется простым смешиванием или нагреванием реагентов при 100–120 °С. При отсутствии активирующей группы в диенофиле для диенового синтеза требуются жёсткие условия. В качестве диенофилов также можно использовать карбоциклические соединения, например нитробензол, азосоединения и др. Роль диенов могут выполнять гетероциклические соединения, например фуран.

#### 5.2.7.1. Синтез аддукта антрацена и малеинового ангидрида

Основная реакция:



#### **Реактивы:**

Антрацен – 2 г (0,01 моль).

Малеиновый ангидрид – 2 г (0,02 моль).

Толуол – 20 мл.

**Посуда:** круглодонная колба на 50 мл, обратный холодильник, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

**Методика выполнения работы**

В колбе, снабжённой обратным холодильником, кипятят в течение 3 ч смесь 2 г антрацена, 2 г малеинового ангидрида и 20 мл толуола. Затем реакционную массу охлаждают, выпавший в осадок аддукт отфильтровывают, промывают на фильтре небольшим количеством толуола.

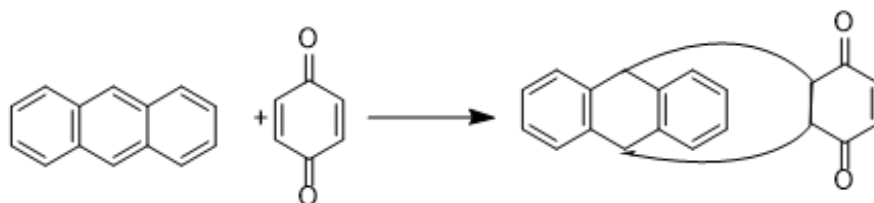
Выход составил 99 %.  $T_{пл} = 258\text{--}259\text{ }^{\circ}\text{C}$  (из ксилола) или  $262\text{--}263\text{ }^{\circ}\text{C}$  (из этилацетата).

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка антрацена	0,6 г	0,004 моль	0,7 г	0,006 моль	0,8 г	0,008 моль	0,9 г	0,012 моль	1 г	0,015 моль

**5.2.7.2. Синтез аддукта антрацена с бензохиноном**

Основная реакция:



**Реактивы:**

Антрацен – 11,5 г (0,06 моль).

Бензохинон – 7,7 г (0,42 моль).

Ксилол – 65 мл.

Уксусная кислота (ледяная).

**Посуда:** круглодонная колба на 100 мл, обратный холодильник, колба Бунзена, воронка Бюхнера, стакан на 100 мл.

**Методика выполнения работы**

В круглодонную колбу ёмкостью 100 мл загружают 11,5 г антрацена, 7,7 г бензохинона и 65 мл ксилола и кипятят с обратным холодильником в течение 2 ч. Осадок, выпавший после охлаждения реакционной смеси, отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре горячей водой и затем под тягой кипятят 15 мин в стакане с 50 мл воды (для удаления бензохинона). После этого осадок отфильтровывают, отжимают на фильтре, высушивают на фильтровальной бумаге и перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты.

Выход составил 8 г (60 % от теоретического). При  $207\text{ }^{\circ}\text{C}$  продукт становится жёлтым, при  $210\text{ }^{\circ}\text{C}$  – красным, при более высокой температуре – обугливается.

### Варианты задания для расчёта синтеза:

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка антрацена	0,6 г	0,004 моль	0,7 г	0,006 моль	0,8 г	0,008 моль	0,9 г	0,012 моль	1 г	0,015 моль

### 5.3. Получение ароматических соединений

Ароматические соединения рассматривают, как правило, обособленно от других ненасыщенных соединений, т. к. свойства этих соединений, обусловленные своеобразием образования связей между атомами углерода в цикле, отличаются от свойств как несопряженных, так и сопряженных полиенов алифатического и алициклического ряда.

Бензольное кольцо – типичная сопряженная система чередующихся простых и двойных связей. Это циклическое сопряжение делает бензол более устойчивым по отношению к действующим реагентам. Молекула бензола стремится сохранить свою замкнутую  $\pi$ -орбиталь. Поэтому для аренов характерны реакции замещения, проходящие с сохранением  $\pi$ -электронной системы, а не присоединения по кратным связям, как для других непредельных углеводородов.

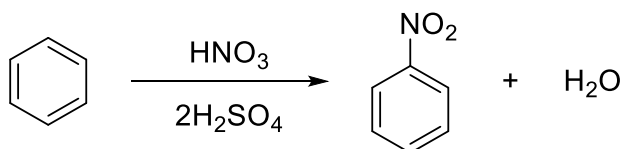
Реакции замещения в ароматическом ряду – основной метод превращения бензола в его производные. Важнейшими реакциями замещения являются реакции нитрования, галогенирования и сульфирования. Все реакции этого типа протекают по механизму электрофильного замещения и начинаются с атаки электрофильной частицы ароматической  $\pi$ -электронной системы.

Возможность протекания реакции электрофильного замещения ( $S_E$ ) зависит от строения ароматического соединения и от электрофильности атакующей частицы.

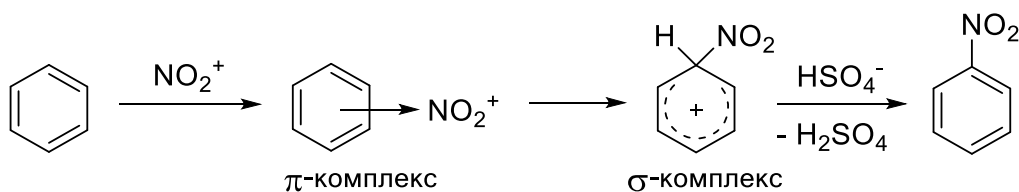
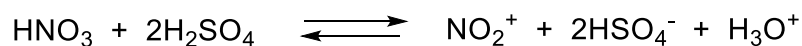
Нитрование обычно проводят смесью концентрированных азотной и серной кислот (нитрующая смесь), галогенирование – свободными галогенами в присутствии катализаторов – кислот Люиса (Fe, AlBr<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub> и др.), сульфирование – концентрированной серной кислотой или олеумом.

#### 5.3.1. Синтез нитробензола

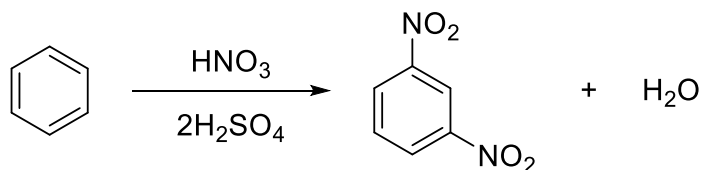
Основная реакция:



Механизм:



Побочная реакция:



**Реактивы:**

Бензол – 18 мл (0,2 моль).

Азотная кислота (ρ = 1,4 г/мл) – 20 мл (0,28 моль).

Серная кислота (ρ = 1,83 г/мл) – 25 мл (0,45 моль).

Углекислый натрий, хлористый кальций.

**Посуда:** круглодонная колба на 250 мл, обратный холодильник, термометр, установка для простой перегонки.

**Методика выполнения работы**

В колбе емкостью 250 мл осторожно при охлаждении смешивают азотную и серную кислоты. К смеси добавляют при перемешивании небольшими порциями через холодильник бензол так, чтобы температура смеси не превышала 50–60 °С. Колбу помещают на водяную баню, нагретую до 60 °С, и выдерживают при этой температуре в течение получаса, часто и энергично перемешивая жидкость.

Затем реакционную смесь переливают в колбу, содержащую 300 мл воды, перемешивают, охлаждают и отделяют при помощи делительной воронки нитробензол. Промывают его в делительной воронке сначала разбавленным раствором углекислого натрия, а затем водой.

Полученный нитробензол переливают в сухую колбу, добавляют хлористый кальций, нагревают колбу с обратным холодильником на водяной бане. Когда жидкость в колбе станет прозрачной, её переливают в колбу Вюрца и перегоняют с воздушным холодильником при 204–207 °С. Отгонять продукт досуха не следует во избежание разложения остающегося в колбе динитробензола.

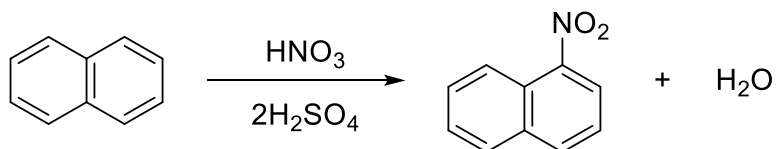
Выход составил 22 г,  $T_{\text{кип}} = 210,9$  °С, показатель преломления – 1,5532. Нитробензол требует осторожного обращения из-за значительной токсичности как при вдыхании, так и при попадании на кожу.

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

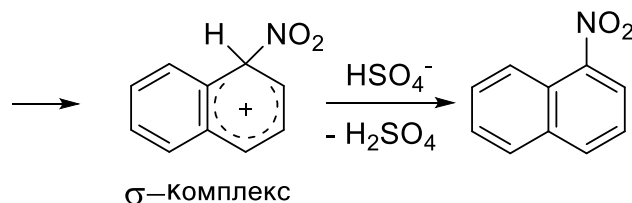
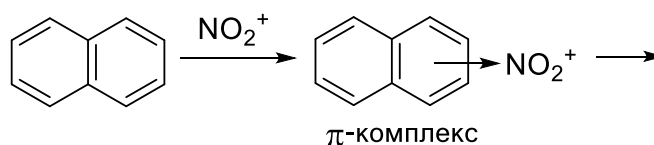
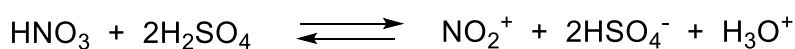
№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка бензола	0,008 моль	8 г	7 мл	0,009 моль	9 г	8 мл	0,01 моль	10 г	9 мл	0,011 моль

**5.3.2. Синтез  $\alpha$ -нитронафталина**

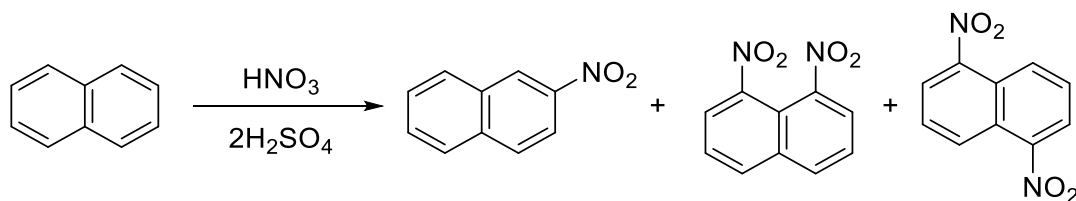
Основная реакция:



Механизм:



Побочная реакция:



**Реактивы:**

Нафталин – 12,8 г (0,1 моль).

Азотная кислота ( $\rho = 1,4$  г/мл) – 7,2 мл (0,1 моль).

Серная кислота ( $\rho = 1,83$  г/мл) – 13 мл (0,24 моль).

Углекислый натрий, хлористый кальций.

**Посуда:** фарфоровый стакан на 100 мл, термометр, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

**Методика выполнения работы**

В фарфоровом стакане на 100 мл смешивают 13 мл серной кислоты с 7 мл воды и приливают 7,2 мл азотной кислоты. К нитрующей смеси,

нагретой до 50 °С (термометр в смеси), прибавляют тонко растертый нафталин и при этой температуре ведут реакцию в течение 1 ч при постоянном перемешивании. Затем повышают температуру до 60 °С и перемешивают ещё 1 ч.

После охлаждения сливают кислую жидкость с застывшего в виде лепешки  $\alpha$ -нитронафталина и отмывают от него кислоту двукратной обработкой кипящей водой. Продукт застывает в виде небольших шариков (гранул), которые отфильтровывают и сушат на воздухе.

Технический продукт перекристаллизовывают из этилового или метилового спирта, при этом  $\alpha$ -нитронафталин выпадает в виде желтых игл.

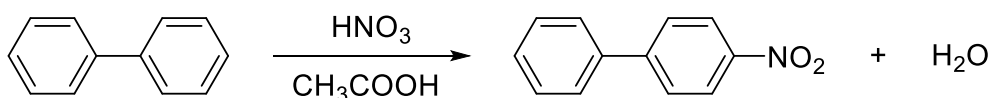
Выход составил около 15 г.  $T_{пл} = 61,5$  °С.  $\alpha$ -Нитронафталин нерастворим в воде, хорошо растворим в органических растворителях. Применяется в синтезе красителей.

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

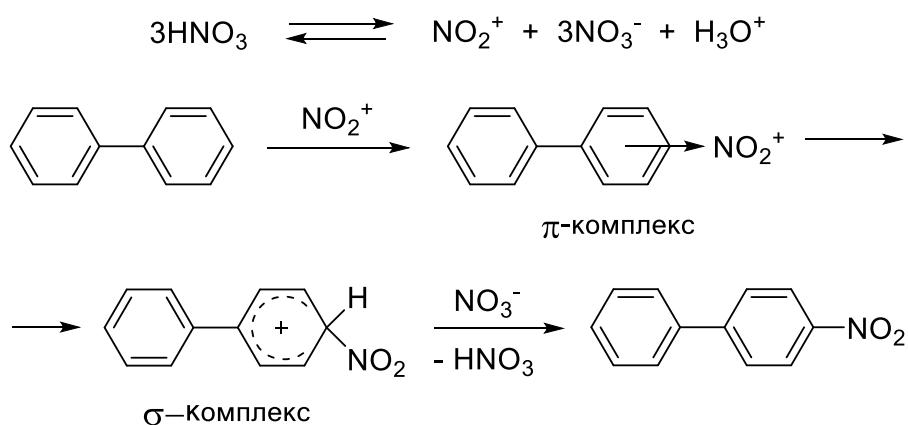
№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка нафталина	0,008 моль	1 г	0,009 моль	1,3 г	0,01 моль	1,5 г	0,011 моль	1,7 г	0,013 моль	1,9 г

**5.3.3. Синтез пара-нитродифенила**

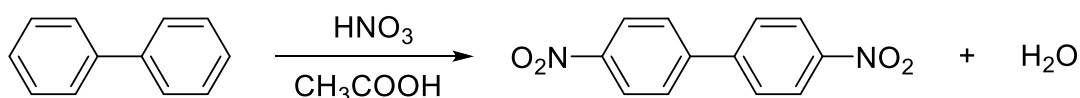
Основная реакция:



Механизм реакции:



Побочная реакция:



**Реактивы:**

Дифенил – 5 г (0,032 моль).



Уксусная кислота ледяная – 10 мл (0,175 моль).

Азотная кислота ( $\rho = 1,4$  г/мл) – 4 мл (0,06 моль).

**Посуда:** круглодонная колба, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

**Методика выполнения работы**

В круглодонную колбу на 100 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 5 г дифенила, 10 мл ледяной уксусной кислоты и 4 мл азотной кислоты.

Колбу кипятят, осторожно нагревая, до полного растворения дифенила, на что требуется около 1 ч. Затем реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, выпавший при этом осадок тщательно отфильтровывают, дважды промывают на фильтре водой и перекристаллизовывают из этилового спирта.

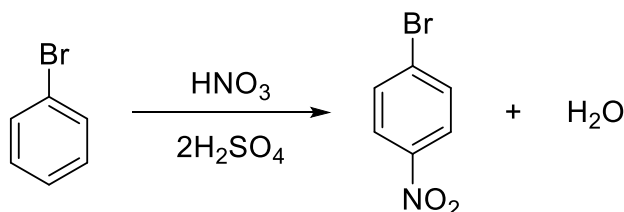
Выход составил около 4,5 г.  $T_{пл} = 110$  °С.

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

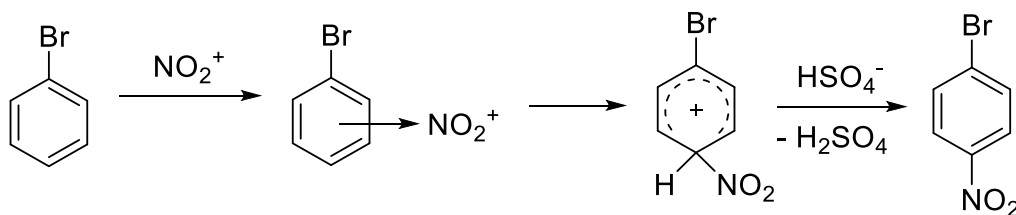
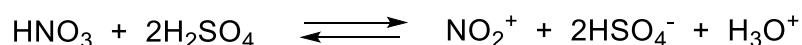
№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка дифенила	0,006 моль	1 г	0,007 моль	1,3 г	0,008 моль	1,5 г	0,009 моль	1,7 г	0,01 моль	1,9 г

**5.3.4. Синтез пара-нитробромбензола**

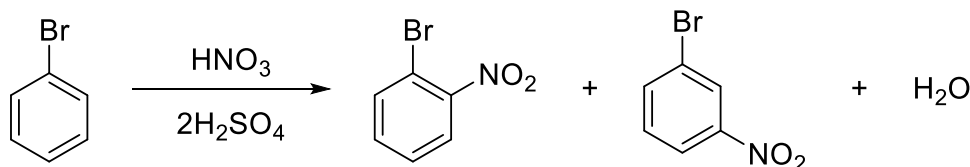
Основная реакция:



Механизм:



Побочная реакция:



**Реактивы:**

Бромбензол – 5,2 мл (0,05 моль).

Азотная кислота ( $\rho = 1,4$  г/мл) – 8 мл (0,108 моль).

Серная кислота ( $\rho = 1,83$  г/мл) – 12 мл (0,22 моль).

**Посуда:** круглодонная колба на 100 мл, термометр, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

**Методика выполнения работы**

В колбу ёмкостью 100 мл помещают 5,2 мл бромбензола и добавляют медленно в течение 30 мин при энергичном встряхивании смесь, состоящую из 8 мл азотной и 12 мл серной кислоты. После завершения добавления нитрующей смеси колбу нагревают на водяной бане при температуре 50 °С (термометр в смеси) в течение 20 мин при перемешивании до образования белого осадка.

По окончании реакции смесь разбавляют 50 мл воды, осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой и перекристаллизовывают из 50 мл изопропилового спирта.

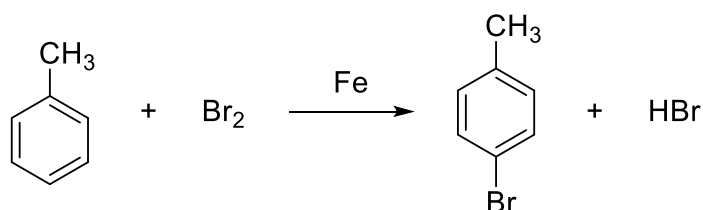
Выход составил 50 % от теоретического,  $T_{пл} = 125\text{--}127$  °С.

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

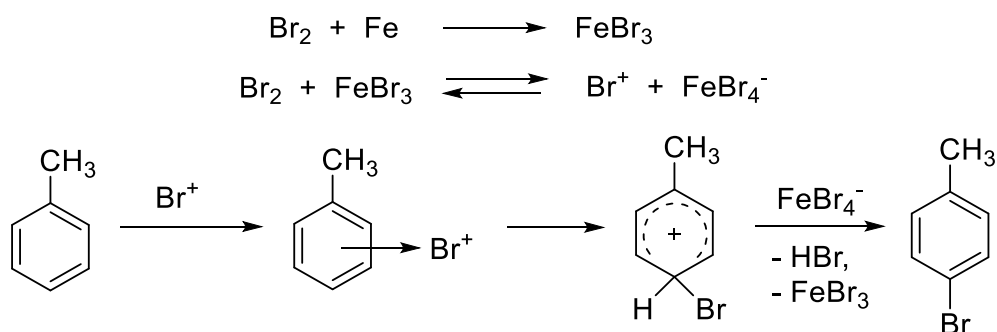
№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка бромбензола	0,04 моль	7 г	6 мл	0,045 моль	8 г	7 мл	0,06 моль	9 г	4,5 мл	0,065 моль

**5.3.5. Синтез пара-бромтолуола**

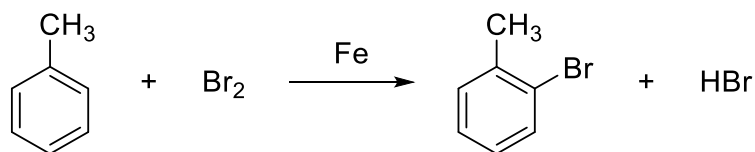
Основная реакция:



Механизм:



Побочная реакция:



**Реактивы:**

Толуол – 10 мл (0,16 моль).

Железные опилки – 0,2 г.

Бром – 5 мл (0,06 моль).

Иод.

**Посуда:** круглодонная колба на 100 мл, двурогая насадка, обратный холодильник, капельная воронка, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

**Методика выполнения работы**

В тщательно просушенную колбу ёмкостью 100 мл, снабжённую двурогой насадкой, обратным холодильником и капельной воронкой, вносят кристалл иода, 0,2 г железных опилок, 10 мл толуола и затем по каплям из капельной воронки добавляют 5 мл брома. Реакция начинается через несколько минут. Скорость процесса регулируют, погружая колбу в холодную или горячую воду. Бромоводород отводят из холодильника через трубку, соединённую с опрокинутой воронкой, накрывающей стакан с водой.

По окончании реакции смесь отгоняют с водяным паром до тех пор, пока на дне приемника не перестанет собираться тяжёлая маслянистая жидкость. Её отделяют с помощью делительной воронки и сушат кальцием хлористым, нагревая на водяной бане. После охлаждения маслянистую жидкость отделяют от затвердевшего кристаллогидрата хлорида кальция и перегоняют, собирая фракцию, кипящую около 180 °С. Эту фракцию охлаждают в смеси льда с солью, слегка протирая стенки колбы стеклянной палочкой для ускорения кристаллизации. Образовавшиеся кристаллы *пара*-бромтолуола отфильтровывают от маслянистой жидкости на воронке Бюхнера. Продукт очищают перекристаллизацией из этанола.

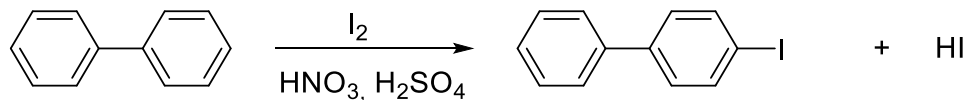
Выход составил 5–6 г.  $T_{\text{пл}} = 25\text{--}26\text{ }^\circ\text{C}$ . *пара*-Бромтолуол – бесцветное кристаллическое вещество, малорастворимое в воде, хорошо растворимое в спирте и в эфире.

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

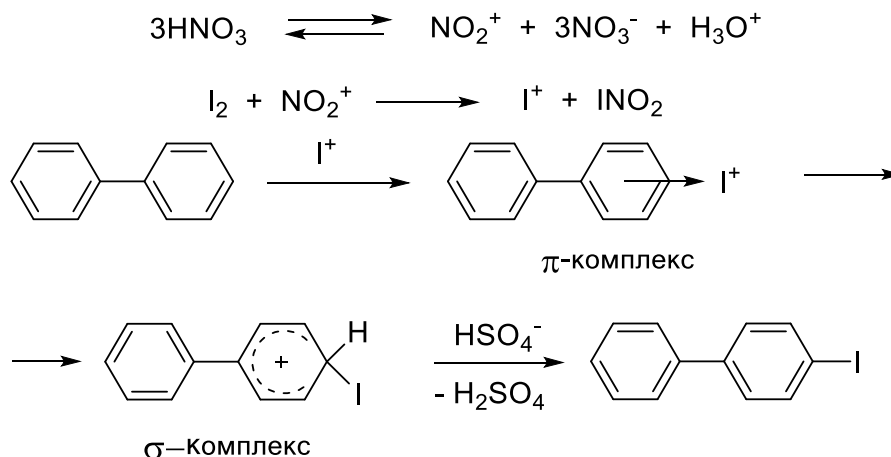
№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка толуола	0,08 моль	7 г	7 мл	0,01 моль	9 г	8 мл	0,12 моль	11 г	9 мл	0,14 моль

### 5.3.6. Синтез *пара*-иоддифенила

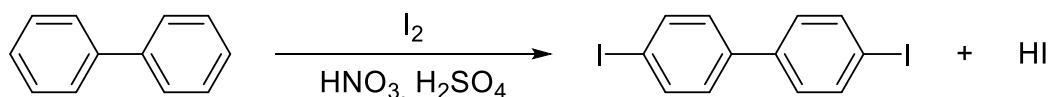
Основная реакция:



Механизм:



Побочная реакция:



**Реактивы:**

Дифенил – 7,7 г (0,05 моль).

Иод – 6,7 г (0,05 моль).

Азотная кислота (ρ = 1,4 г/мл) – 1 мл.

Серная кислота (ρ = 1,83 г/мл) – 5,5 мл.

Ледяная уксусная кислота – 30 мл.

Сульфит натрия.

**Посуда:** круглодонная колба, капельная воронка, термометр, колба Бунзена, воронка Бюхнера, фарфоровая ступка, пестик.

**Методика выполнения работы**

В круглодонную колбу загружают 7,7 г дифенила, 30 мл ледяной уксусной кислоты и 6,3 г тонко растертого в ступке иода. Реакционную массу нагревают на водяной бане до 34–36 °С (температура бани) и постепенно в течение 70 мин при сильном механическом перемешивании добавляют из капельной воронки смесь, состоящую из 1 мл азотной и 5,5 мл серной кислоты. Затем перемешивание продолжают ещё 5 мин, реакцию разбавляют водой, осадок отфильтровывают, промывают водой, раствором сульфита натрия от частично не вступившего в реакцию иода ( $\text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$ ), затем снова водой и перекристаллизовывают из этилового спирта.

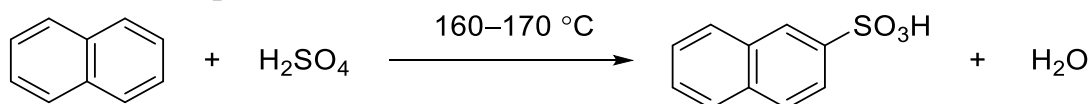
Выход составил 9 г.  $T_{пл} = 112-113\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

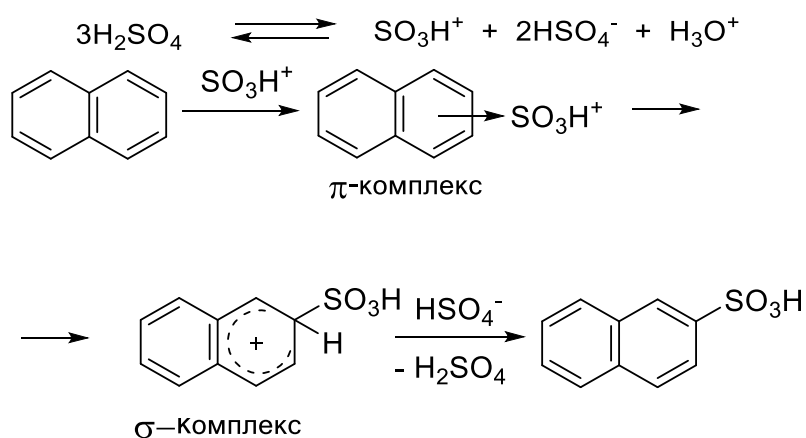
№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка дифенила	0,006 моль	1 г	0,007 моль	1,3 г	0,008 моль	1,5 г	0,009 моль	1,7 г	0,01 моль	1,9 г

### 5.3.7. Синтез 2-нафталинсульфокислоты

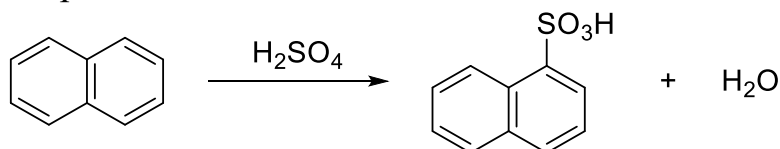
Основная реакция:



Механизм:



Побочная реакция:



*Примечание.* Сульфокислоту выделяют в виде хорошо кристаллизующейся натриевой соли; для понижения растворимости соли при кристаллизации к раствору добавляют хлорид натрия.

**Реактивы:**

Нафталин – 16 г (0,125 моль).

Серная кислота ( $\rho = 1,83$ ) – 15 мл (0,28 моль).

Активированный уголь.

Хлористый натрий.

Бикарбонат натрия.

**Посуда:** круглодонная колба, колба Бунзена, воронка Бюхнера, термометр, капельная воронка.

**Методика выполнения работы**

В колбе на 100–150 мл расплавляют 16 г нафталина и нагревают жидкость до  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  (шарик термометра погружен в жидкость). К расплавленному

нафталину при перемешивании по каплям добавляют серную кислоту, следя за тем, чтобы температура смеси не поднималась выше 170 °С. После добавления всего объёма кислоты нагревают реакционную массу, перемешивая её при 160 °С в течение 20 мин, дают охладиться до комнатной температуры и медленно, при перемешивании палочкой, выливают в стакан с 20 мл воды. Раствор отфильтровывают от выпавшего осадка ди-2-нафтилсульфона и непрореагировавшего нафталина. Фильтрат кипятят с небольшим количеством активированного угля и снова фильтруют на воронке Бюхнера. Раствор частично нейтрализуют 6,8 г бикарбоната натрия, вводя его небольшими порциями. Затем при кипячении добавляют 10 г хлорида натрия и дают выдержку при комнатной температуре для кристаллизации. Выпавшие кристаллы β-нафталинсульфокислого натрия отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды, содержащей небольшое количество хлористого натрия.

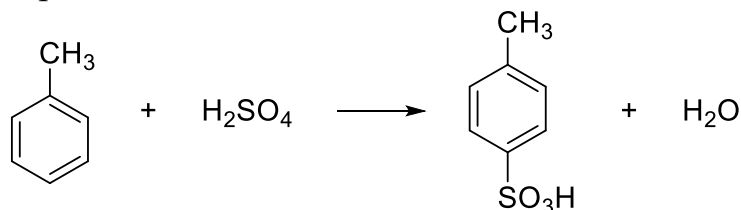
Выход составил около 20 г.  $T_{пл} = 90-91\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

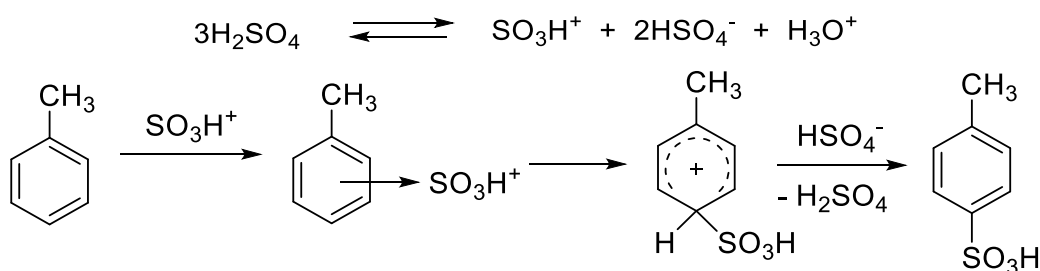
№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка нафталина	0,008 моль	1 г	0,009 моль	1,3 г	0,01 моль	1,5 г	0,011 моль	1,7 г	0,013 моль	1,9 г

### 5.3.8. Синтез пара-толуолсульфокислоты

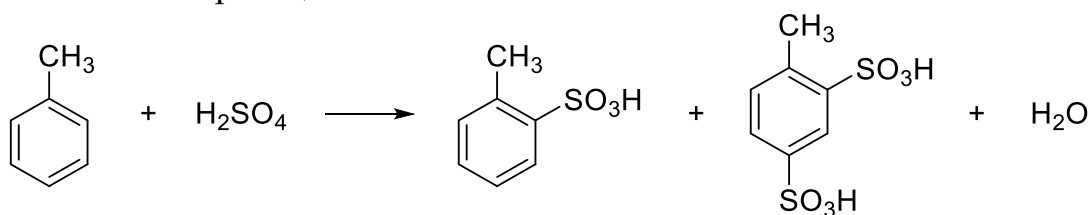
Основная реакция:



Механизм:



Побочная реакция:



*Примечание.* Хорошо растворимую сульфокислоту выделяют в виде натриевой соли; для понижения растворимости этой соли к раствору добавляют избыток хлорида натрия.

**Реактивы:**

Толуол – 32 мл (0,5 моль).

Серная кислота ( $\rho = 1,83$ ) – 19 мл (0,35 моль).

**Посуда:** круглодонная колба на 250 мл, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

**Методика выполнения работы**

В круглодонную длинногорлую колбу ёмкостью 250 мл, снабжённую обратным холодильником, загружают 32 мл толуола и 19 мл концентрированной серной кислоты и нагревают смесь до кипения. Слабое кипение толуола поддерживают в течение 1 ч, хорошо перемешивая смесь встряхиванием колбы каждые 2–3 мин. Через 1 ч слой толуола почти исчезает, что служит признаком окончания реакции.

Еще теплую реакционную смесь выливают в стакан с 100 мл воды и промывают колбу небольшим количеством воды (если реакционная смесь начнет кристаллизоваться, ее следует подогреть). Кислый раствор частично нейтрализуют, прибавляя малыми порциями 15 г бикарбоната натрия. Затем прибавляют 40 г хлористого натрия, нагревают смесь до кипения, по необходимости добавляя немного воды для полного растворения осадка. Раствор фильтруют, охлаждают на ледяной бане и отфильтровывают выпавшие кристаллы толуолсульфокислого натрия, смывая порцией фильтрата кристаллы, остающиеся на стенках сосуда. Осадок отжимают на фильтре и промывают 20 мл насыщенного раствора хлорида натрия.

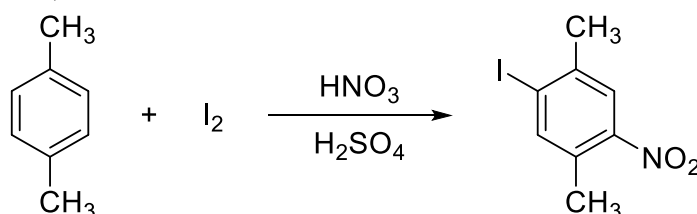
Выход технического продукта, содержащего примесь хлорида натрия, составил около 17 г.

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка толуола	0,08 моль	7 г	7 мл	0,01 моль	9 г	8 мл	0,12 моль	11 г	9 мл	0,14 моль

**5.3.9. Синтез 2-иод-5-нитро-пара-ксилола**

Схема реакции:



**Реактивы:**

пара-ксилол – 5,3 г (0,05 моль).

Иод – 6,7 г (0,05 моль).  
 Азотная кислота ( $\rho = 1,4$ ) – 7 мл.  
 Серная кислота ( $\rho = 1,84$ ) – 14 мл.  
 Уксусная кислота ледяная – 20 мл.  
 Четыреххлористый углерод – 5 мл.

**Посуда:** колба круглодонная двугорлая, капельная воронка, холодильник, магнитная мешалка, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

**Методика выполнения работы**

В колбу, снабжённую обратным холодильником, капельной воронкой и магнитной мешалкой, загружают 6,7 г тонко растёртого иода, 5,3 г пара-ксилола, 20 мл уксусной кислоты и 5 мл четырёххлористого углерода. Смесь нагревают на водяной бане до 75 °С (температура бани) и постепенно, по каплям, из воронки при перемешивании добавляют смесь, состоящую из 14 мл серной и 7 мл азотной кислот. Общее время синтеза с начала добавления кислот – 1,5 ч. По окончании реакции смесь разбавляют водой, осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой и раствором сульфида натрия. Технический продукт перекристаллизовывают из этилового спирта.

Выход составил 40–45 %,  $T_{пл} = 80–81$  °С.

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка <i>n</i> -ксилола	0,04 моль	6 г	5 мл	0,06 моль	7 г	6 мл	0,07 моль	8 г	7 мл	0,08 моль

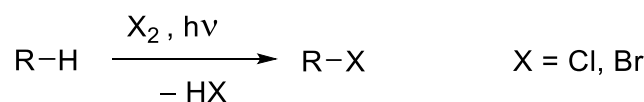
**5.4. Получение органических галогенидов**

Галогеносодержащие органические соединения нашли широкое применение как растворители, антисептики, средства для медицинского наркоза, инсектициды, стимуляторы роста растений, хладагенты, лекарственные препараты, а также как исходные вещества в синтезе многих органических веществ.

Для получения органических галогенидов применяют либо прямое галогенирование – замещение галогеном водорода и присоединение галогенсодержащих реагентов к кратным связям, либо не прямые методы введения галогена, основанные на многостадийном синтезе, конечным этапом которого является замещение на галогены различных функциональных групп (гидроксильной, diaзогруппы и т. д.).

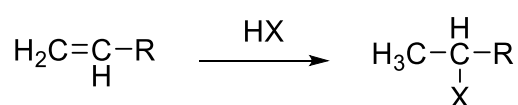
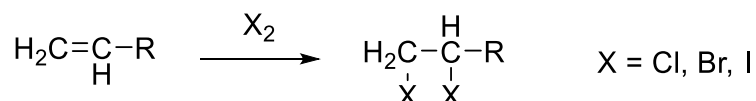
Прямое хлорирование и бромирование предельных углеводородов обычно осуществляют молекулярным галогеном при УФ-облучении или высокой температуре:



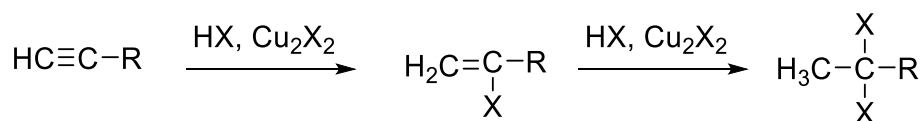


Эти реакции замещения протекают по радикально-цепному механизму. Иод с предельными углеводородами не реагирует, а для фторирования в качестве фторирующего агента обычно применяют  $\text{CoF}_3$ .

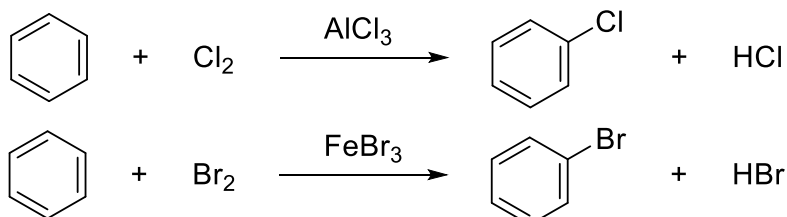
В ряде случаев для получения галогенопроизводных предельного ряда удобно применять реакции электрофильного присоединения галогена или галогеноводорода по кратным связям.



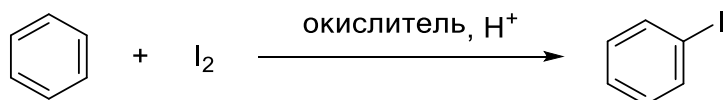
В последнем случае реакция подчиняется правилу Марковникова. К соединениям с тройной связью галогеноводороды присоединяются также по правилу Марковникова, но в присутствии катализаторов (солей ртути или одновалентной меди).



Реакции прямого галогенирования ароматических соединений носят электрофильный характер. Для прямого галогенирования используют свободные галогены ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ) в присутствии кислот Льюиса

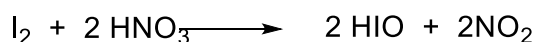


и неорганические галогеносодержащие вещества ( $\text{ICl}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{BrCl}_2$ ,  $\text{CoF}_3$ ). Для введения иода в ароматическое кольцо удобнее всего применять окислительное иодирование:

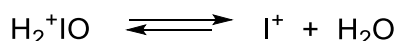
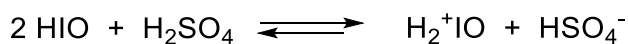


Достоинством этой реакции является то, что иод расходуется полностью, а  $\text{HI}$  выделяется в виде галогеноводорода как при хлорировании и бромировании. В качестве окислителя используют  $\text{HIO}_3$ ,  $\text{HIO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,

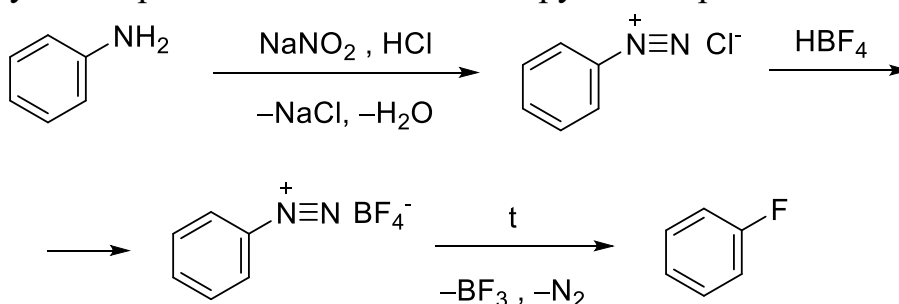
$I_2O_5$ ,  $AgClO_4$ ,  $KMnO_4$  и др. Очень эффективен метод иодирования с применением смеси азотной и серной кислот (метод Тронева–Новикова). При взаимодействии с окислителем иод окисляется до  $I^+$ .



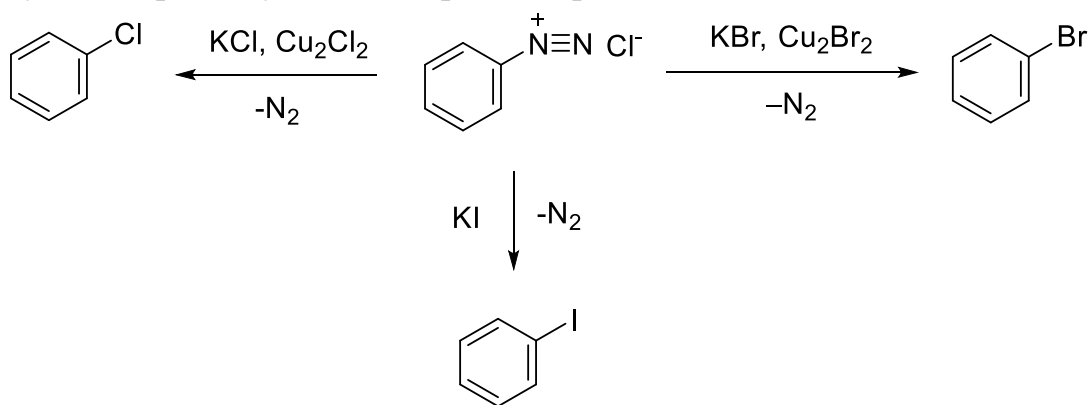
В дальнейшем электрофильный иодирующий агент образуется при протонировании, образовавшейся НИО серной кислотой-катализатором реакции:



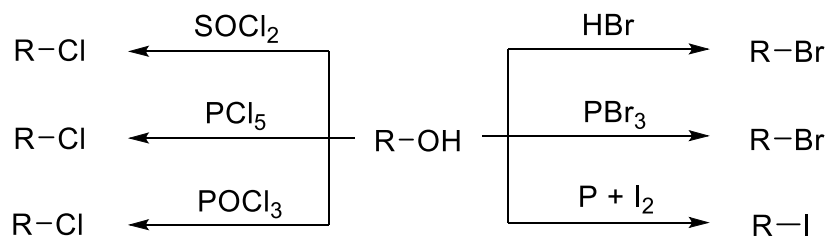
Для получения фторпроизводных ароматического ряда чаще всего используют не прямое замещение аминогруппы по реакции Шимана:



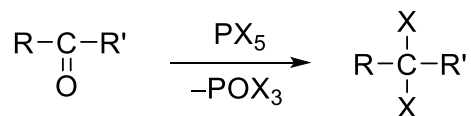
Аналогичные реакции с применением солей диазония дают хороший результат при получении хлоридов, бромидов, иодидов:



Непрямое замещение различных функциональных групп используется для синтеза алкилгалогенидов. Действие на спирты галогеноводородов, галогенидов фосфора и галогентионидов можно иллюстрировать следующей схемой:

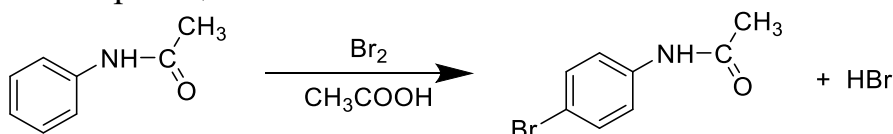


Для получения геминальных дигалогенпроизводных применяют реакции взаимодействия альдегидов и кетонов с пентагалогенидами фосфора:



#### 5.4.1. Синтез *пара*-бромацетанилида

Основная реакция:



##### Реактивы:

Ацетанилид – 13,4 г (0,1 моль).

Бром – 5,5 мл (0,2 моль).

Уксусная кислота ледяная.

Сульфит натрия, этанол.

**Посуда:** колба круглодонная на 200 мл, капельная воронка, обратный холодильник, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

##### Методика выполнения работы

В круглодонную колбу ёмкостью 200 мл вносят 13,4 г ацетанилида, 50 мл ледяной уксусной кислоты и слегка нагревают до полного растворения (работу ведут в вытяжном шкафу). Затем при температуре, не превышающей 40 °С, медленно при перемешивании добавляют раствор 5,5 мл брома в 20 мл ледяной уксусной кислоты (ОСТОРОЖНО! Бром вызывает сильные ожоги, его пары ядовиты). Через 8–10 мин реакция заканчивается и реакционную смесь вместе с выпавшим в осадок *пара*-бромацетанилидом выливают в 300 мл холодной воды. Затем туда же добавляют раствор сульфита натрия до обесцвечивания раствора и выпадения осадка. Белый осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой и перекристаллизовывают из этилового спирта.

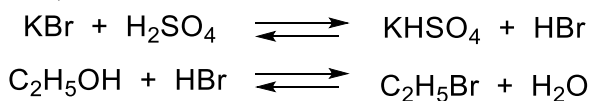
*пара*-Бромацетанилид представляет собой белое кристаллическое вещество,  $T_{\text{пл}} = 167\text{--}168\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

##### Варианты задания для расчёта синтеза:

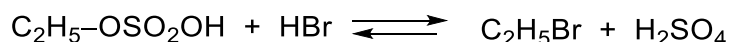
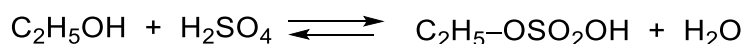
№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка ацетанилида	0,01 моль	1 г	0,015 моль	1,4 г	0,02 моль	1,8 г	0,025 моль	2 г	0,03 моль	2,4 г

#### 5.4.2. Синтез бромистого этила

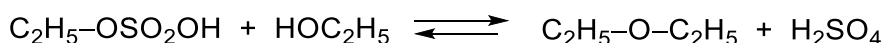
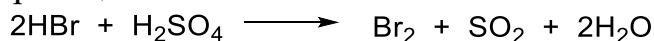
Основные реакции:



а также



Побочные реакции:



**Реактивы:**

Этиловый спирт – 40 мл (0,7 моль).

Калий бромистый – 60 г (0,5 моль).

Серная кислота ( $\rho = 1,83$ ) – 75 мл (1,4 моль).

**Посуда:** колба круглодонная на 300 мл, изогнутая стеклянная трубка, прямой холодильник, аллонж, колба-приёмник, делительная воронка, установка для простой перегонки.

*Примечание.* Реакции образования бромистого этила обратимы, но т. к. бромистый этил в течение реакции удаляется из реакционной среды, то процесс протекает почти до конца.

**Методика выполнения работы**

В круглодонную колбу на 250 мл загружают 40 мл этилового спирта, добавляют 35 мл воды и при охлаждении и перемешивании постепенно приливают 75 мл концентрированной серной кислоты. Смесь охлаждают до комнатной температуры и прибавляют 60 г измельчённого бромистого калия.

Колбу соединяют с помощью изогнутой трубки с прямым водяным холодильником, во избежание потерь легколетучего бромистого этила в приёмник наливают холодную воду так, чтобы конец аллонжа погрузился на 1–1,5 см.

Реакционную смесь нагревают на плитке до тех пор, пока в колбу-приёмник не перестанут поступать масляные капли, опускающиеся на дно. Если реакционная смесь в колбе начинает сильно пениться, то на короткое время прерывают нагревание.

По окончании реакции бромистый этил отделяют от воды с помощью делительной воронки и собирают в плоскодонную колбу. Для осушения бромистого этила в колбу добавляют несколько кусочков прокалённого хлористого кальция. Через 20–30 мин бромистый этил становится прозрачным, и его перегоняют на водяной бане.

Бромистый этил перегоняется в интервале температур 36–40 °С. Полученный продукт может содержать примесь диэтилового эфира, от которого проводится очистка промывкой серной кислотой.

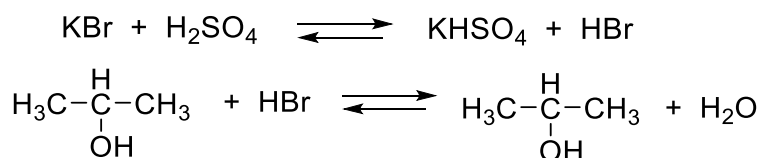
Выход составил 50 %.  $T_{\text{кип}} = 38$  °С, показатель преломления – 1,4586. Бромистый этил – бесцветная жидкость с запахом эфира. При повышенных концентрациях вызывает поражение нервной системы. Применяется в органическом синтезе и как хладагент вместе с  $\text{CH}_3\text{Cl}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ .

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

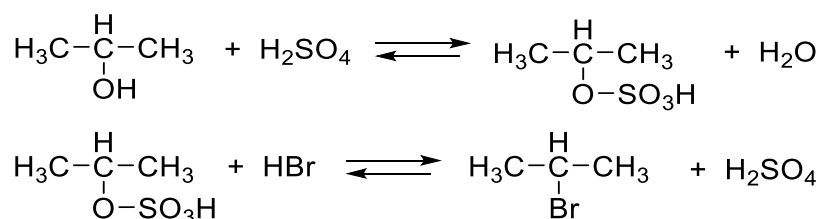
№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка KBr	0,16 МОЛЬ	20 г	0,18 МОЛЬ	22 г	0,2 МОЛЬ	24 г	0,22 МОЛЬ	26 г	0,24 МОЛЬ	28 г

**5.4.3. Синтез бромистого изопропила**

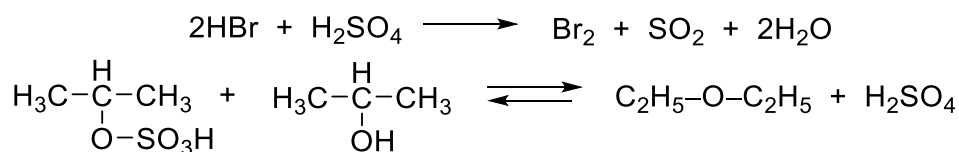
Основные реакции:



а также



Побочные реакции:



**Реактивы:**

Изопропиловый спирт – 54 мл (0,7 моль).

Калий бромистый – 60 г (0,5 моль).

Серная кислота ( $\rho = 1,83$ ) – 75 мл (1,4 моль).

**Посуда:** колба круглодонная на 300 мл, изогнутая стеклянная трубка, прямой холодильник, аллонж, колба-приёмник, делительная воронка, установка для простой перегонки.

*Примечание.* Реакции образования бромистого изопропила обратимы, но т. к. бромистый этил в течение реакции удаляется из реакционной среды, то процесс протекает почти до конца.

**Методика выполнения работы**

В круглодонную колбу на 250 мл вливают 54 мл изопропилового спирта, добавляют 35 мл воды и при охлаждении и перемешивании постепенно приливают 75 мл концентрированной серной кислоты. Смесь охлаждают до комнатной температуры и прибавляют 60 г измельчённого бромистого калия.

Колбу соединяют с помощью изогнутой трубки с прямым водяным холодильником, во избежание потерь легколетучего бромистого этила

в приёмник наливают холодную воду так, чтобы конец аллонжа погрузился на 1–1,5 см.

Реакционную смесь нагревают на плитке до тех пор, пока в колбу-приёмник не перестанут поступать масляные капли, опускающиеся на дно. Если реакционная смесь в колбе начинает сильно пениться, то на короткое время нагревание прерывают.

По окончании реакции бромистый изопропил отделяют от воды с помощью делительной воронки и собирают в плоскодонную колбу. Для осушения бромистого изопропила в колбу добавляют несколько кусочков прокалённого хлористого кальция. Через 20–30 мин бромистый изопропил становится прозрачным и его перегоняют на водяной бане.

Бромистый изопропил перегоняется в интервале температур 57–61 °С. Полученный продукт может содержать примесь диизопропилового эфира, от которого проводится очистка промывкой серной кислотой.

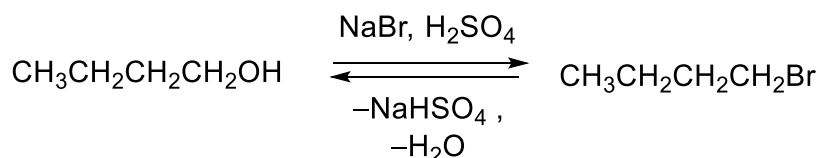
Выход составил около 50 %.  $T_{\text{кип}} = 59,4$  °С, показатель преломления – 1,4251. Бромистый изопропил – бесцветная жидкость с характерным запахом. Применяется в органическом синтезе.

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка KBr	0,16 МОЛЬ	20 г	0,18 МОЛЬ	22 г	0,2 МОЛЬ	24 г	0,22 МОЛЬ	26 г	0,24 МОЛЬ	28 г

**5.4.4. Синтез бромистого бутила**

Основная реакция:



**Реактивы:**

*n*-Бутиловый спирт – 20 мл (0,22 моль).

Натрий бромистый – 27 г (0,26 моль).

Серная кислота ( $\rho = 1,83$ ) – 23 мл (0,43 моль).

**Посуда:** колба круглодонная, холодильник обратный, холодильник прямой, изогнутая стеклянная трубка, воронка делительная, колба-приёмник, термометр, колба Вюрца.

**Методика выполнения работы**

В круглодонную колбу помещают 27 г натрия бромистого, 30 мл воды и 20 мл *n*-бутилового спирта. Колбу охлаждают ледяной водой и медленно, при перемешивании, добавляют 23 мл концентрированной серной кислоты. Бросают несколько кипелок, соединяют колбу с обратным холодильником

и нагревают до кипения. В этом опыте достаточное перемешивание достигается введением кипелок и поддержанием энергичного кипения реакционной смеси. Нагрев продолжают 2 ч. Бромистый бутил будет находиться в верхнем слое, т. к. водный раствор неорганических солей имеет больший удельный вес. Колбу охлаждают и посредством изогнутой трубки соединяют с прямым холодильником для осуществления перегонки. Перегонку ведут до тех пор, пока не перестанет отгоняться продукт, не смешивающийся с водой. Для этого удобно собирать дистиллят в приёмник под слой воды. Бромистый бутил отдеют от воды на делительной воронке и собирают его в плоскодонную колбу. Для осушения бромистого бутила в колбу добавляют несколько кусочков прокаленного хлористого кальция. Через 20–30 мин бромистый бутил становится прозрачным и его перегоняют на плитке, собирая фракцию, кипящую в пределах температур 99–103 °С.

Для получения бромистого бутила, совершенно не содержащего дибутилового эфира, продукт перед осушением хлористым кальцием промывают концентрированной серной кислотой.

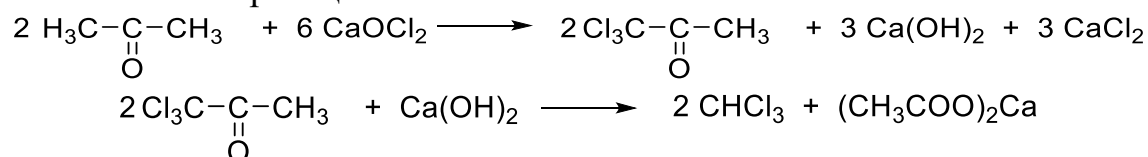
Бромистый бутил – бесцветная жидкость.  $T_{\text{кип}} = 101,6$  °С, показатель преломления – 1,299. Является нервным ядом, вызывающим поражение печени. Применяется в органическом синтезе.

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка буганола	0,17 моль	15 г	16 мл	0,19 моль	17 г	18 мл	0,21 моль	20 г	22 мл	0,23 моль

**5.4.5. Синтез хлороформа**

Основные реакции:



**Реактивы:**

Ацетон – 16 мл (0,35 моль).

Хлорная известь – 100 г.

Гидроксид натрия (2%-й раствор).

**Посуда:** колба Вюрца на 1 л, колба Вюрца на 100 мл, водяной холодильник, капельная воронка, аллонж.

**Методика выполнения работы**

Прибор для получения хлороформа состоит из колбы Вюрца на 1 л, снабжённый капельной воронкой (конец капельной воронки должен находиться ниже уровня жидкости в колбе), прямого водяного холодильника, аллонжа и колбы Вюрца на 100 мл, служащей приёмником.

100 г хлорной извести<sup>1</sup>, тщательно растёртой с 250 мл воды, помещают в реакционную колбу.

В капельную воронку наливают смесь из 16 мл ацетона и 16 мл воды. В приёмник наливают 5 мл воды, слой которой должен предохранять отогнанный хлороформ от испарения.

Затем из капельной воронки в колбу по каплям приливают около 5 мл раствора ацетона и осторожно нагревают колбу на плитке. Содержимое колбы начинает пениться, и в приёмник отгоняется хлороформ. Если реакция идёт слишком бурно и возможен переброс реакционной смеси из колбы в приёмник, следует прекратить нагревание и охладить колбу в бане с холодной водой.

Следующие порции ацетона приливают по мере отгонки образовавшегося хлороформа. После добавления всего количества ацетона колбу нагревают до тех пор, пока отгоняющийся дистиллят не станет прозрачным.

Хлороформ отделяют от воды в делительной воронке, промывают 2%-м раствором едкого натра, затем водой, сушат над сульфатом натрия и перегоняют.

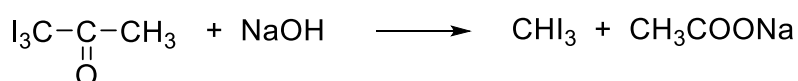
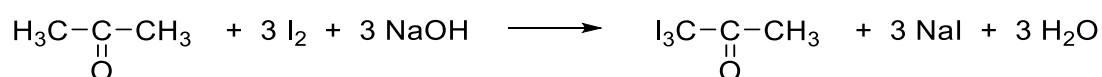
Хлороформ – бесцветная жидкость,  $T_{\text{кип}} = 61,2 \text{ }^\circ\text{C}$ , показатель преломления – 1,483. Используется как хладагент в холодильных установках, как растворитель. Обладает наркотическим действием.

#### **Варианты задания для расчёта синтеза:**

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка ацетона	0,1 моль	4,7 г	5 мл	0,19 моль	5,5 г	7 мл	0,21 моль	6,3 г	8 мл	0,23 моль

### **5.4.6. Синтез иодоформа**

Основные реакции:



#### **Реактивы:**

Ацетон – 2,5 мл (0,034 моль).

Иод – 1 г (0,004 моль).

Иодид калия – 2 г.

Гидроксид натрия (10%-й раствор) – 3 мл.

<sup>1</sup> Хлорная известь должна содержать 35 весовых % активного хлора; перед использованием её смешивают с таким же количеством воды, чтобы смесь содержала 10 весовых % активного хлора.



**Посуда:** двугорлая колба на 100 мл, капельная воронка, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

**Примечание.** Поскольку иод плохо растворим в воде, в данной работе его добавляют к водному раствору иодида калия, в результате чего образуется соединение  $KI_3$  (раствор Люголя), хорошо растворимое в воде.

#### **Методика выполнения работы**

В двугорлую колбу на 100 мл помещают 2 г иодида калия, приливают 3,5 мл воды и после растворения соли прибавляют 1 г иода. К полученному раствору приливают 8,5 мл воды.

Затем в реакционную массу вводят 2,5 мл ацетона и при перемешивании по каплям медленно добавляют из капельной воронки 10%-й раствор гидроксида натрия до исчезновения красноватой окраски раствора (приблизительно 3 мл). Под действием света иодоформ быстро гидролизуется раствором щёлочи, поэтому следует избегать сильнощелочной среды в процессе синтеза (рН среды после добавления щёлочи должно составлять 7–8).

Реакционную массу выдерживают 30 мин, затем отфильтровывают выпавший осадок иодоформа на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством холодной воды и высушивают на воздухе в тёмном месте.

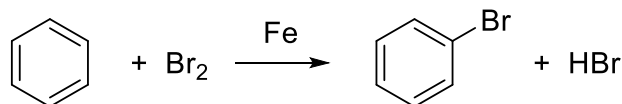
Выход продукта составил 0,46 г (около 90 %).  $T_{пл} = 123\text{ }^\circ\text{C}$ . Иодоформ – жёлтое кристаллическое вещество с характерным запахом. Обладает антисептическими свойствами и применяется в медицине и стоматологии.

#### **Варианты задания для расчёта синтеза:**

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка иода	0,0035 моль	0,8 г	0,0038 моль	0,9 г	0,0042 моль	1,1 г	0,0045 моль	1,2 г	0,0048 моль	1,3 г

#### **5.4.7. Синтез бромбензола**

Основная реакция:



#### **Реактивы:**

Бензол – 22 мл (0,25 моль).

Бром – 10 мл (0,39 моль).

Железные опилки.

**Посуда:** круглодонная колба на 150–200 мл, двурогий фторштос, капельная воронка, водяной холодильник.

**Примечание.** Для более полного использования брома бензол берут в небольшом избытке.

### Методика выполнения работы

В круглодонную колбу, снабжённую капельной воронкой и обратным холодильником с газоотводной трубкой, вносят 0,5 г железных опилок, приливают бензол и затем постепенно прибавляют бром из капельной воронки. После прибавления очередной порции брома колбу осторожно покачивают. Присоединённая к холодильнику изогнутая трубка должна быть опущена в колбу так, чтобы конец трубки находился над поверхностью воды. Если же конец трубки опустить в воду, то вода может быть втянута в реакционную колбу.

Обычно реакция начинается не сразу, поэтому вначале не следует прибавлять слишком много брома. После того как начнётся выделение бромистого водорода, скорость бромирования регулируют скоростью прибавления брома, причём следят, чтобы реакция не стала слишком бурной. Для окончания реакции колбу непродолжительное время нагревают на водяной бане.

Полученный продукт переносят в делительную воронку, промывают водой, разбавленным раствором гидроксида натрия, ещё раз водой. Переливают в сухую колбу, сушат хлористым кальцием и перегоняют из колбы Вюрца с воздушным холодильником, собирая фракцию 154–160 °С.

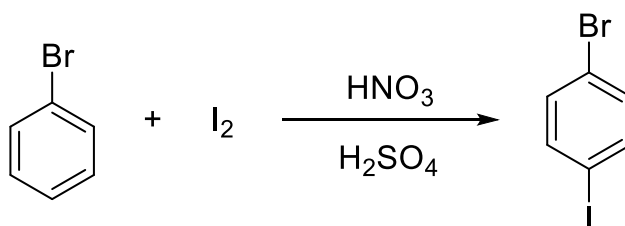
Выход составил около 3 г. Бромбензол – бесцветная жидкость,  $T_{\text{кип}} = 156,1$  °С, показатель преломления – 1,4051. Используется в органическом синтезе и как растворитель, ядовит.

### Варианты задания для расчёта синтеза:

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка бензола	0,008 моль	8 г	7 мл	0,009 моль	9 г	8 мл	0,01 моль	10 г	9 мл	0,011 моль

### 5.4.8. Синтез *para*-бромидбензола

Основная реакция:



#### Реактивы:

Бромбензол – 6 мл (0,05 моль).

Иод (кристаллический) – 6,35 г (0,1 моль).

Серная кислота ( $\rho = 1,83$ ) – 6 мл.

Азотная кислота ( $\rho = 1,4$ ) – 2,5 мл.

Уксусная кислота (ледяная) – 30 мл.

Четыреххлористый углерод.

**Посуда:** круглодонная колба, обратный холодильник, колба Бунзена, воронка Бюхнера, прибор для перекристаллизации.

#### **Методика выполнения работы**

В колбу, снабженную мешалкой, загружают 6 мл бромбензола, 35 г мелко растертого иода, 6 мл серной кислоты, 30 мл ледяной уксусной кислоты и 4 мл четыреххлористого углерода (для смывания возгоняющегося иода со стенок колбы и холодильника). Реакционную смесь нагревают на плитке до кипения и в течение 25 мин добавляют по каплям 2,5 мл азотной кислоты. Синтез продолжается 60 мин. Реакционную смесь разбавляют водой, твердый продукт отфильтровывают, промывают водой и спиртом (5 мл). Перекристаллизацией из изопропилового спирта получают 8–10 г *пара*-бромидбензола.

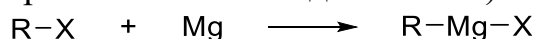
*пара*-бромидбензол – бесцветные пластинки.  $T_{пл} = 130–131\text{ }^{\circ}\text{C}$ , не растворяется в воде, хорошо растворяется в большинстве органических растворителей. Применяется в органическом синтезе. Токсичен.

#### **Варианты задания для расчёта синтеза:**

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка бромбензола	0,04 моль	7 г	6 мл	0,045 моль	8 г	7 мл	0,06 моль	9 г	4,5 мл	0,065 моль

### **5.5. Получение спиртов и фенолов**

Одним из наиболее известных способов синтеза спиртов является синтез с помощью реактивов Гриньяра. Гриньяром было показано, что в присутствии абсолютного эфира галоидпроизводные углеводородов как жирного, так и ароматического ряда реагирует с металлическим магнием, образуя галоидмагниорганические соединения (обычно называемые просто магниорганическими соединениями):



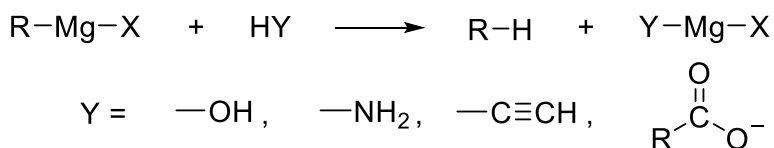
Скорость взаимодействия алкилгалогенидов в указанной реакции падает от иодида к хлориду. Из числа ароматических галогенопроизводных реагируют обычно только бромиды и иодиды.

Углерод-магниева связь сильно полярна, причем атом углерода несет частичный отрицательный заряд. Поэтому соединения Гриньяра являются нуклеофильными реагентами, очень легко вступающими в реакции с электрофильными агентами.

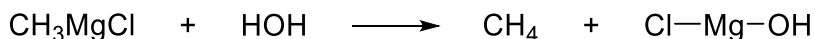
Важнейшие реакции реактивов Гриньяра:

- С соединениями, содержащими активный водород (вода, спирты, фенолы, карбоновые кислоты, амины, ацетилены и другие

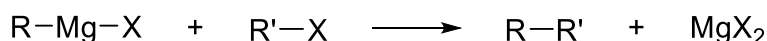
C–H-кислотные соединения), реактивы Гриньяра реагируют с образованием углеводородов:



Например:

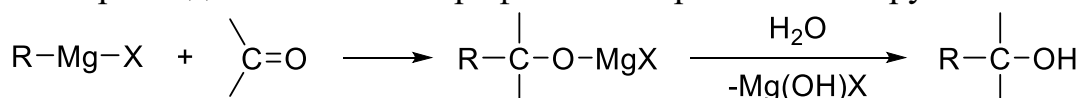


• С алкилгалогенидами соединения Гриньяра дают углеводороды в результате реакции, родственной реакции Вюрца:



Особенно легко таким образом реагируют третичные алкилгалогениды, аллил- и бензилгалогениды. Реакция является нежелательным побочным процессом при получении соединений Гриньяра. Для того чтобы побочный процесс протекал в меньшей степени, необходимо, чтобы в реакционной среде не было большого количества галогенида, способного вступить в реакцию с образующимся магниорганическим соединением, поэтому эфирный раствор галогенида следует приливать к магнию возможно медленнее.

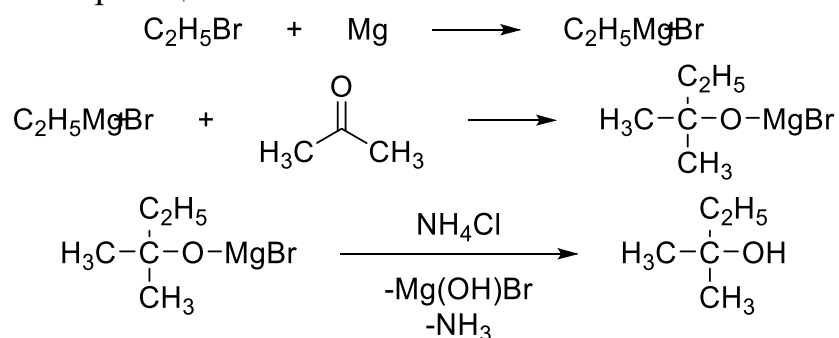
• В качестве нуклеофильных реагентов соединения Гриньяра способны присоединяться к электрофильной карбонильной группе:



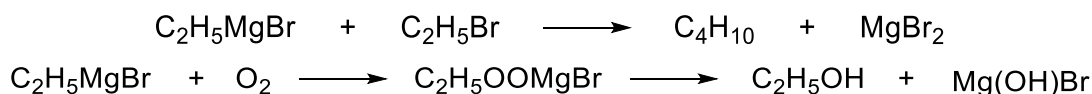
Этим путем могут быть получены первичные спирты из формальдегида, вторичные спирты из других альдегидов, третичные – кетонов и карбоновые кислоты из углекислого газа.

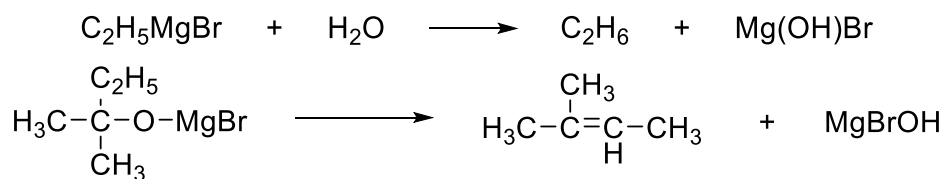
### 5.5.1. Синтез диметилэтилкарбинола

Основные реакции:



Побочные реакции:





**Реактивы:**

Магний – 4,8 г (0,2 моль).

Бромистый этил – 15,6 мл (0,21 моль).

Ацетон – 15 мл (0,2 моль).

Абсолютный эфир.

Иод, хлористый аммоний, углекислый калий.

**Посуда:** колба круглодонная на 500 мл, двурогая насадка, шариковый холодильник, капельная воронка, хлоркальциевая трубка.

**Методика выполнения работы**

В круглодонную колбу на 500 мл загружают 4,8 г сухих магниевых стружек и соединяют колбу при помощи двурогой насадки с обратным холодильником и капельной воронкой. Верхний конец холодильника закрывают хлоркальциевой трубкой. В колбу вливают 25 мл абсолютного эфира и затем через капельную воронку постепенно приливают смесь 15,6 мл бромистого этила и 15 мл абсолютного эфира. После добавления первой небольшой порции бромистого этила начинается энергичная реакция. Если реакция сама собой не начинается, то прибавляют небольшой кристаллик иода. Если реакция пойдет слишком бурно, то на короткое время прекращают добавление бромистого этила и охлаждают колбу в холодной бане.

По окончании реакции, когда почти весь магний растворится, прибавляют еще 50 мл абсолютного эфира и осторожно при перемешивании и охлаждении колбы ледяной водой (ледяная баня) приливают смесь 15 мл ацетона с 15 мл абсолютного эфира. Прибавление каждой капли смеси сопровождается энергичной реакцией, причем образуется белый осадок; сначала он растворяется при перемешивании, а затем оседает в виде вязкой голубовато-серой массы. После того как весь ацетон прибавлен, разлагают образовавшийся продукт присоединения, осторожно приливая по каплям при перемешивании и охлаждении раствор 16 мл хлористого аммония в 100 мл воды. Эфирный слой отделяют, а водный раствор еще два раза обрабатывают в делительной воронке небольшими порциями эфира. Соединенные эфирные вытяжки сушат безводным углекислым калием и отгоняют эфир на водяной бане до тех пор, пока термометр не покажет 70 °С. Остатки перегоняют с дефлегматором и собирают фракцию при 100–105 °С.

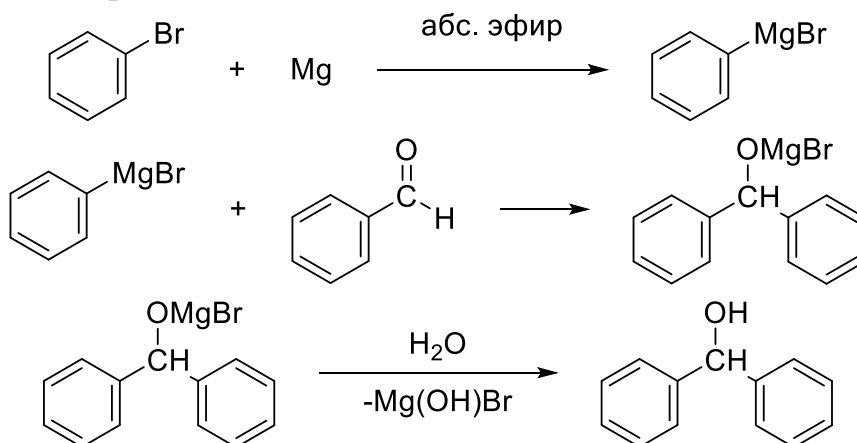
Выход составил 8–9 г,  $T_{\text{кип}} = 101,8 \text{ }^\circ\text{C}$ , показатель преломления – 0,8144.

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

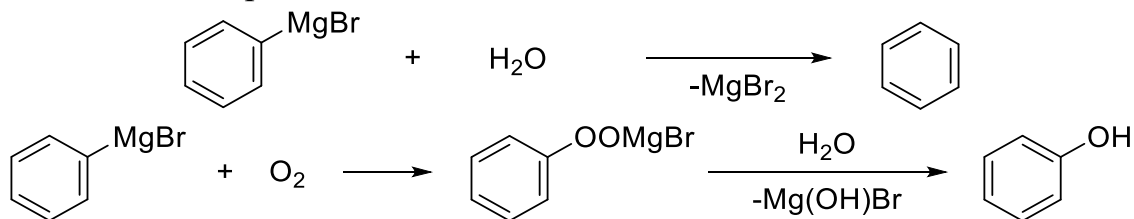
№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка ацетона	0,15 МОЛЬ	8 Г	10 МЛ	0,16 МОЛЬ	9 Г	11 МЛ	0,17 МОЛЬ	10 Г	12 МЛ	0,18 МОЛЬ

**5.5.2. Синтез дифенилкарбинола (бензгидрола)**

Основные реакции:



Побочные реакции:



**Реактивы:**

- Магний – 3,6 г (0,15 моль).
- Бромбензол – 15,7 мл (0,15 моль).
- Бензальдегид – 11,4 мл (0,11 моль).
- Абсолютный эфир – 120 мл.
- Соляная кислота (5%-й раствор).
- Бисульфит натрия.

**Посуда:** трехгорлая колба на 250 мл, капельная воронка, обратный холодильник, хлоркальциевая трубка.

**Методика выполнения работы**

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой и термометром, загружают 3,6 г магния, 70 мл абсолютного эфира и 15,7 мл бромбензола. Полученный эфирный раствор фенилмагнийдобрида охлаждают на ледяной бане и при перемешивании из капельной воронки медленно прикапывают 11,4 мл бензальдегида в 10 мл абсолютного эфира.

Баню со льдом убирают, постепенно доводят реакционную смесь до комнатной температуры и затем нагревают на водяной бане в течение 20–30 мин, снова охлаждают и добавляют 5%-й раствор соляной кислоты (для растворения основной соли магния) до образования двух прозрачных слоев.

Эфирный слой отделяют, а водный экстрагируют (2 раза по 20 мл) эфиром. Для удаления непрореагировавшего бензальдегида соединенные эфирные вытяжки промывают 10–15 мл насыщенного раствора бисульфита натрия, затем небольшим количеством 5%-го раствора соды, сушат сульфатом натрия и отгоняют эфир.

Маслообразный остаток при охлаждении застывает. Продукт перекристаллизовывают из петролейного эфира.

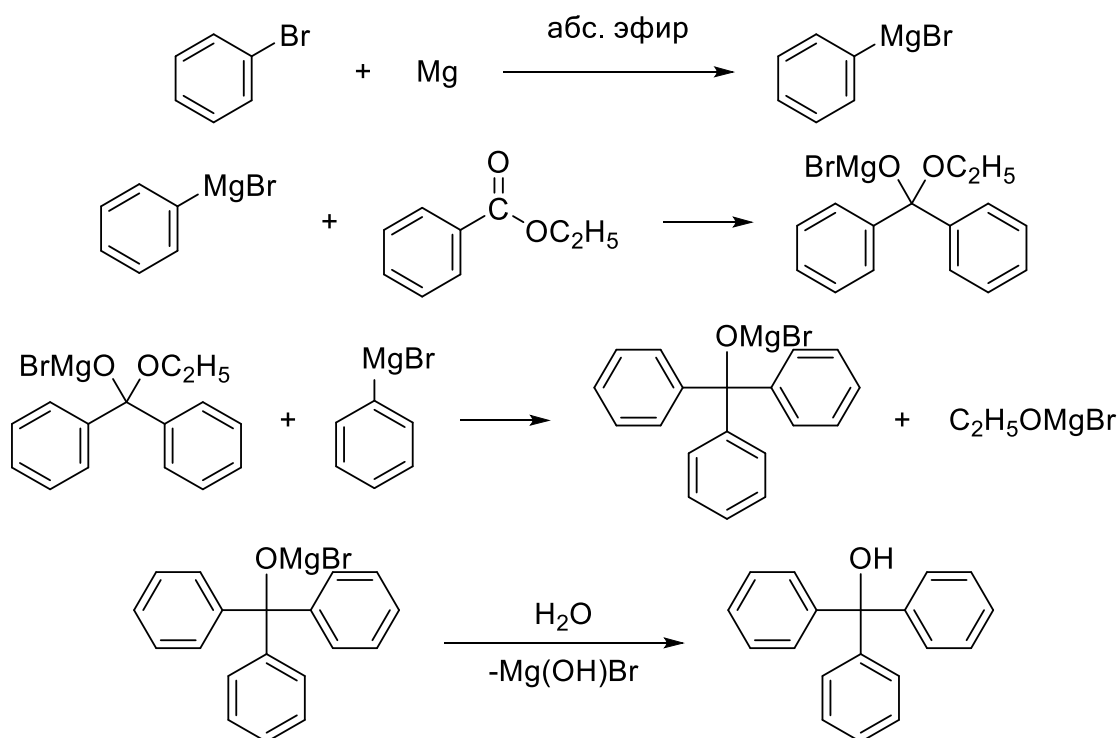
Выход составил 20,26 г. Чистый бензгидрол представляет собой шелковистые иглы с  $T_{пл} = 68–69$  °С. Нерастворим в воде, легко растворим в органических растворителях.

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

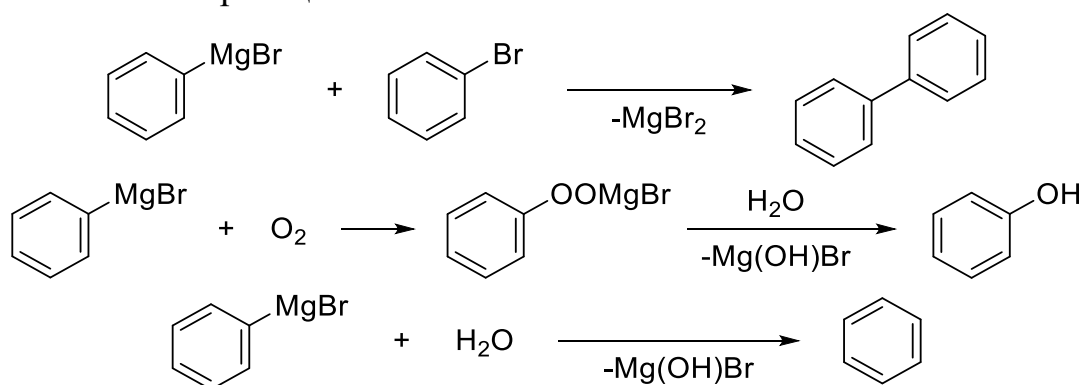
№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка бензальдегида	0,06 моль	5,5 г	6 мл	0,07 моль	6,5 г	7 мл	0,08 моль	7,5 г	8 мл	0,09 моль

### 5.5.3. Синтез трифенилкарбинола

Основные реакции:



Побочные реакции:



**Реактивы:**

Магний – 4,5 г (0,19 моль).

Бромбензол – 19,7 мл (0,16 моль).

Этилбензоат – 12,4 мл (0,086 моль).

Абсолютный эфир – 80 мл.

Серная кислота (5%-й раствор).

**Посуда:** круглодонная колба на 250 мл, капельная воронка, обратный холодильник, хлоркальциевая трубка.

**Методика выполнения работы**

В круглодонную колбу загружают 4,5 г магния, небольшой кристалл иода (для активирования магния) и 10 мл абсолютного эфира. Бромбензол (19,7 мл) растворяют в 50 мл абсолютного эфира, раствор переносят в капельную воронку и медленно, по каплям, начинают добавлять его в колбу. Реакция начинается не сразу. Чтобы ускорить процесс, колбу нагревают руками, если это не помогает, колбу погружают в баню с теплой водой (40 °С). Как только эфир закипит, баню убирают. Если реакция пойдет слишком бурно, колбу ненадолго погружают в баню с холодной водой. Добавление бромбензола ведут с такой скоростью, чтобы реакционная масса слабо кипела, при этом следует периодически перемешивать осторожным встряхиванием содержимое колбы. Слишком быстрое внесение бромбензола в реакционную смесь вызовет повышение концентрации его в растворе, что будет способствовать протеканию побочной реакции образования дифенила.

Прилив весь раствор бромбензола, дожидаются, когда кипение закончится. Затем нагревают реакционную смесь около 45 мин на бане с теплой водой (40–45 °С). Почти весь магний должен прореагировать с бромбензолом и в виде магнийорганического соединения перейти в раствор.

Затем, не разбирая прибора, охлаждают полученный эфирный раствор фенилмагниибромида и из капельной воронки постепенно приливают в колбу раствор 12,4 мл этилбензоата в 20 мл абсолютного эфира.

Смесь нагревают теплой водой до кипения и выдерживают ее при этой температуре в течение 45 мин. После этого колбу снова охлаждают



и разлагают 5%-м раствором серной кислоты смешанные алкоголяты магния до образования двух слоев. Эфирный слой отделяют, а водный – экстрагируют эфиром (3 раза по 20 мл).

Из реакционной смеси отгоняют эфир (строго соблюдая правила перегонки эфира), содержимое колбы переливают в круглодонную колбу емкостью 1 л и отгоняют не вошедший в реакцию бромбензол, а также дифенил с водяным паром. Отгонку ведут то тех пор, пока в приемник не перестанут переходить маслянистые капли.

Осадок в перегонной колбе, представляющий собой технический трифенилкарбинол, после охлаждения отфильтровывают на воронке Бюхнера, высушивают на воздухе между листами фильтровальной бумаги и очищают путем перекристаллизации из спирта.

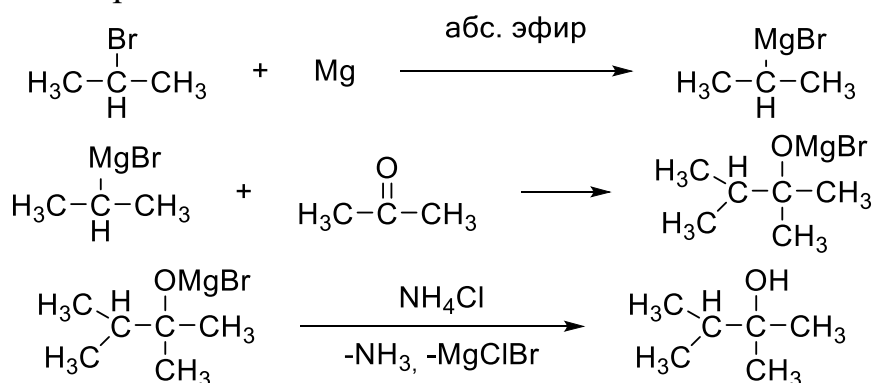
Выход продукта составил 13–15 г. Трифенилкарбинол образует почти бесцветные кристаллы с  $T_{пл} = 162\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; нерастворим в воде, растворим в органических растворителях.

#### Варианты задания для расчёта синтеза:

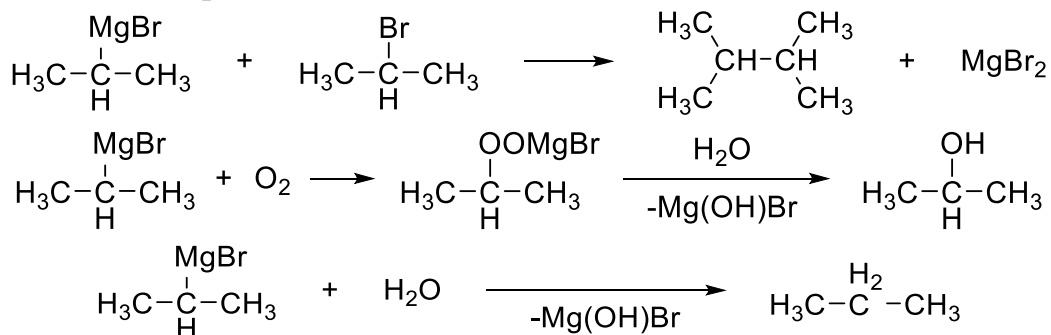
№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка бромбензола	0,07 моль	9 г	10 мл	0,08 моль	10 г	11 мл	0,09 моль	11 г	12 мл	0,1 моль

#### 5.5.4. Синтез диметилизопропилкарбинола

Основные реакции:



Побочные реакции:



**Реактивы:**

Магний – 4,8 г (0,2 моль).

Бромистый изопропил – 19,7 мл (0,21 моль).

Ацетон – 14,7 мл (0,2 моль).

Абсолютный эфир – 80 мл.

Иод, карбонат калия, хлористый аммоний.

**Посуда:** колба круглодонная на 500 мл, двурогая насадка, шариковый холодильник, капельная воронка, хлоркальциевая трубка.

**Методика выполнения работы**

В круглодонную колбу на 500 мл помещают 4,8 г сухих магниевых стружек и соединяют колбу при помощи двуроной насадки с обратным холодильником и капельной воронкой. Верхний конец холодильника закрывают хлоркальциевой трубкой. В колбу вливают 25 мл абсолютного эфира и затем через капельную воронку постепенно приливают смесь 19,7 мл бромистого изопропила и 15 мл абсолютного эфира. После добавления первой небольшой порции бромистого изопропила начинается энергичная реакция. Если реакция не начинается самопроизвольно, в реакционную массу добавляют небольшой кристаллик иода. Если реакция проходит слишком бурно, то на короткое время прекращают добавление бромистого изопропила и охлаждают колбу в холодной бане.

По окончании реакции, когда почти весь магний растворится, прибавляют еще 50 мл абсолютного эфира и осторожно при перемешивании и охлаждении колбы в ледяной бане приливают смесь 14,7 мл ацетона с 15 мл абсолютного эфира. Прибавление каждой капли смеси сопровождается энергичной реакцией, причем образуется белый осадок; сначала он растворяется при перемешивании, а затем оседает в виде вязкой голубовато-серой массы. После добавления всего объема ацетона разлагают образовавшийся продукт присоединения, осторожно приливая по каплям при перемешивании и охлаждении раствор 16 мл хлористого аммония в 100 мл воды. Эфирный слой отделяют, а водный раствор еще два раза обрабатывают в делительной воронке небольшими порциями эфира. Соединенные эфирные вытяжки сушат безводным углекислым калием и отгоняют эфир на водяной бане до тех пор, пока термометр не покажет 70 °С.

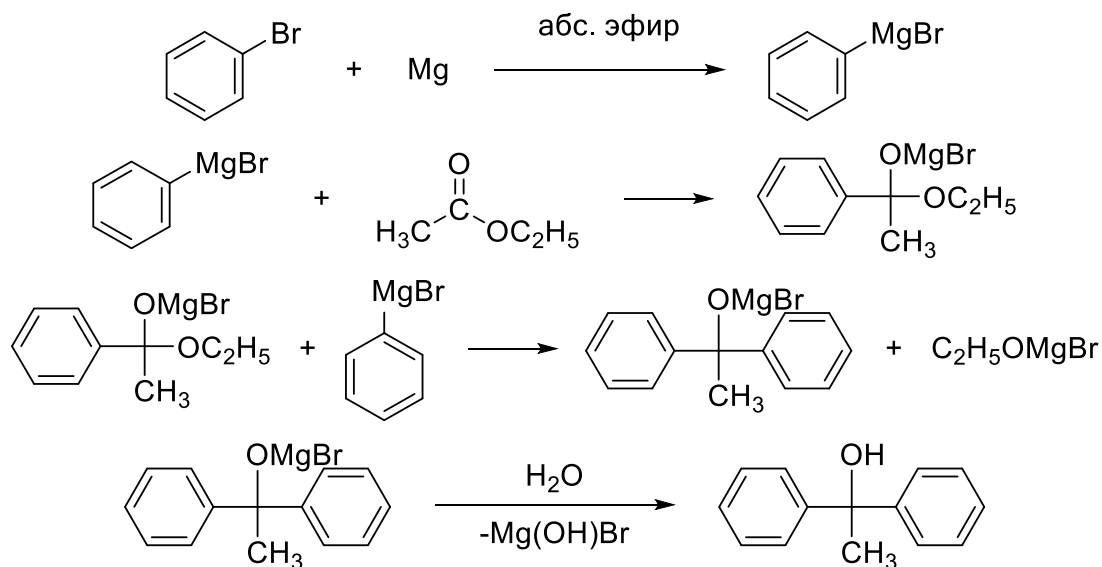
Чистый диметилизопропилкарбинол представляет собой бесцветную жидкость с  $T_{\text{кип}}$  120–121 °С. Диметилизопропилкарбинол хорошо растворим в эфире, трудно растворим в спирте и в воде,  $\rho = 0,82$  г/мл.

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

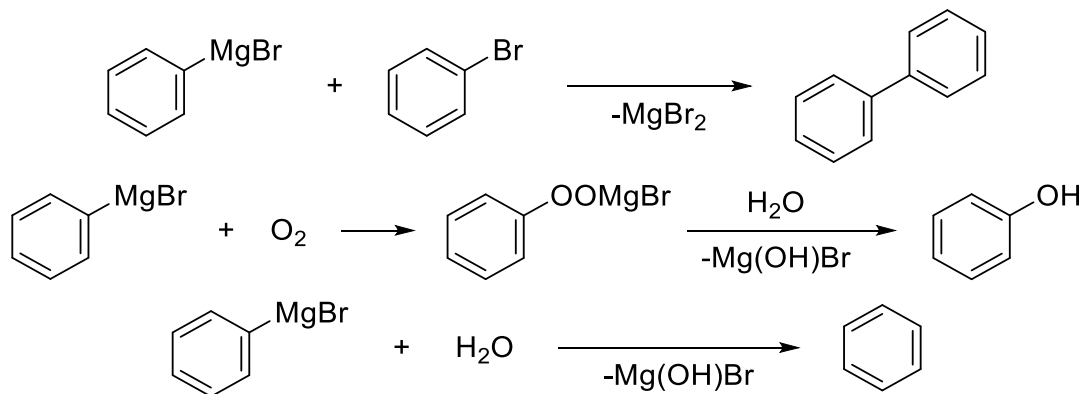
№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка ацетона	0,15 моль	8 г	10 мл	0,16 моль	9 г	11 мл	0,17 моль	10 г	12 мл	0,18 моль

### 5.5.5. Синтез метилдифенилкарбинола

Основные реакции:



Побочные реакции:



**Реактивы:**

Магний – 6 г (0,25 моль).

Бромбензол – 26 мл (0,25 моль).

Этилацетат – 10 мл (0,102 моль).

Абсолютный эфир – 70 мл.

Соляная кислота (6%-й раствор).

**Посуда:** круглодонная колба на 250 мл, капельная воронка, обратный холодильник, хлоркальциевая трубка.

**Методика выполнения работы**

В сухую колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 6 г магниевой стружки. Магний целесообразно активировать внесением небольшого кристалла иода. В капельную воронку помещают раствор 26 мл бромбензола в 60 мл абсолютного эфира. Вначале в колбу приливают около трети этого раствора

и дожидаются начала реакции. Если реакция не начинается через 10–15 мин, то можно подогреть колбу, опустив ее в теплую воду.

Когда реакция начнется, в колбу постепенно прикапывают остатки раствора бромбензола; добавление его ведут с такой скоростью, чтобы реакция шла достаточно энергично. По окончании смесь нагревают на водяной бане (в течение 1 ч) до практически полного растворения магния. Затем колбу охлаждают и через капельную воронку осторожно приливают раствор 10 мл этилацетата и 10 мл абсолютного эфира и снова нагревают на водяной бане в течение получаса.

Охлажденную реакционную смесь разлагают 6%-й соляной кислотой, отделяют эфирный слой в делительной воронке и еще два раза извлекают продукт из водяного слоя эфиром (порциями по 30 мл).

Соединенные эфирные вытяжки сушат прокаленным поташом и отгоняют эфир. Оставшийся в колбе метилдифенилкарбинол перекристаллизовывают из спирта; он выпадает в виде светло-желтых кристаллов.

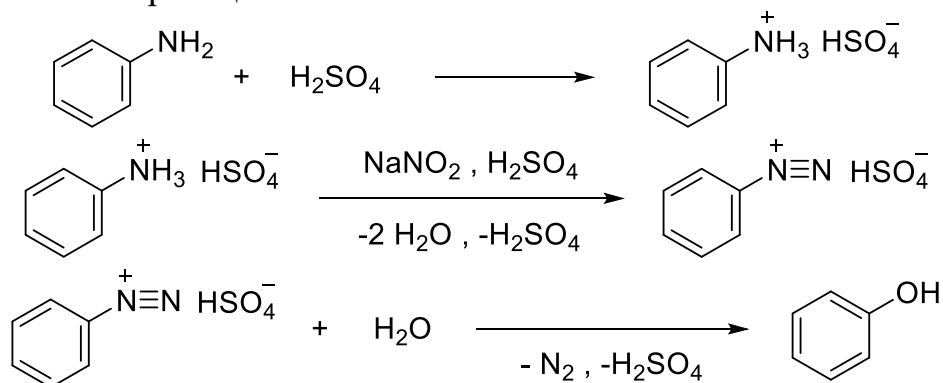
Выход составил 16 г.  $T_{пл} = 78–80\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

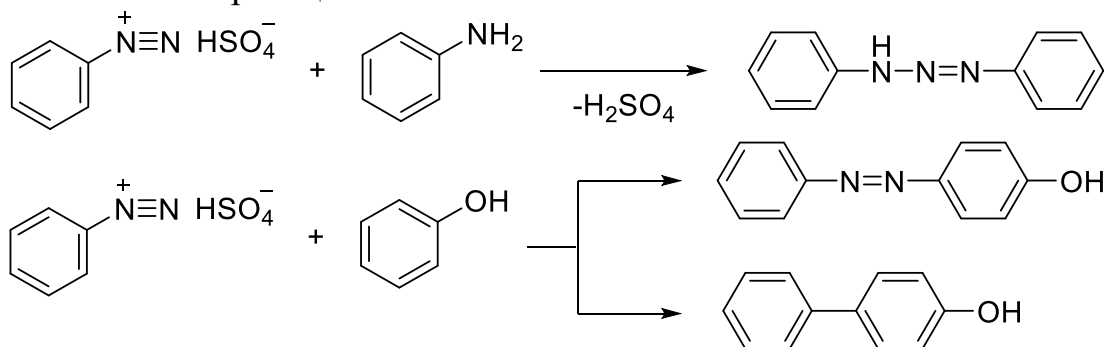
№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка этилацетата	0,06 моль	6 г	7 мл	0,07 моль	7 г	8 мл	0,08 моль	8 г	9 мл	0,09 моль

### 5.5.6. Синтез фенола

Основные реакции:



Побочные реакции:



**Реактивы:**

Анилин – 9 мл (0,1 моль).

Серная кислота ( $\rho = 1,83$  г/мл) – 10 мл (0,18 моль).

Нитрит натрия – 7,5 г (0,11 моль).

Диэтиловый эфир – 70 мл.

Хлористый натрий, хлористый кальций.

**Посуда:** стакан на 300–500 мл, колба на 500 мл, делительная воронка, прибор для перегонки с водяным паром, холодильник.

**Методика выполнения работы**

В стакан емкостью 300–500 мл наливают 50 мл воды и при перемешивании прибавляют серную кислоту. К еще горячей жидкости медленно при перемешивании приливают 9 мл свежеперегнанного анилина. Раствор охлаждают до комнатной температуры и затем прибавляют 70 г толченого льда. При охлаждении из раствора выпадает серноокислый анилин. К охлажденному до 0 °С раствору постепенно при энергичном перемешивании приливают раствор, содержащий 7,5 г азотистокислого натрия в 30 мл воды. После того как большая часть раствора соли будет прибавлена, проверяют конец реакции при помощи иодкрахмальной бумаги. Если спустя несколько минут после прибавления последней порции азотистокислого натрия капля раствора, нанесенная на иодкрахмальную бумагу, вызовет ее посинение, то реакцию можно считать оконченной. В противном случае добавляют еще некоторое количество раствора азотистокислого натрия. Реакция среды должна быть кислой (по универсальной индикаторной бумаге).

Полученный раствор соли фенилдиазония переливают в круглодонную колбу емкостью 500 мл и нагревают при 40–50 °С на водяной бане до почти полного прекращения выделения азота.

Образовавшийся фенол перегоняют с водяным паром; перегонку заканчивают, когда проба дистиллята при прибавлении бромной воды будет давать лишь слабую муть трибромфенола.

Дистиллят насыщают растертым в порошок хлористым натрием, переливают в делительную воронку и несколько раз извлекают фенол эфиром. Соединенные эфирные вытяжки сушат хлористым кальцием и эфир отгоняют на водяной бане. Заменяв водяной холодильник коротким воздушным, перегоняют фенол, нагревая перегонную колбу на сетке. В приемнике фенол быстро застывает в бесцветную кристаллическую массу.

Выход составил 6–7 г. Фенол хорошо растворим в спирте и эфире,  $T_{пл} = 42,3$  °С.

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка анилина	0,05 моль	5,2 г	7 мл	0,06 моль	6,2 г	8 мл	0,07 моль	7,2 г	9 мл	0,08 моль

## 5.6. Получение карбонильных соединений и синтеза на их основе

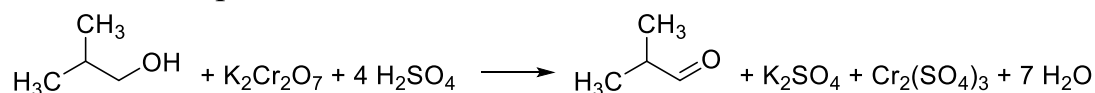
**Альдегиды и кетоны** – органические соединения, содержащие фрагмент  $>C=O$  (карбонильная группа). У альдегидов карбонильный углерод соединен с атомом H и органическим радикалом R (общая формула  $RHC=O$ ), а в кетонах – с двумя органическими группами (общая формула  $R_2C=O$ ), где R могут быть одинаковыми или отличаться.

Основным способом получения карбонильных соединений является реакция окисления соответствующих спиртов. Окислением первичных спиртов получают альдегиды, а вторичных – кетоны. Дегидрирование спиртов объясняет название «альдегид». Альдегид – это продукт дегидрирования спирта (от лат. *alcohol dehydrogenatus* – спирт, от которого отщепили водород).

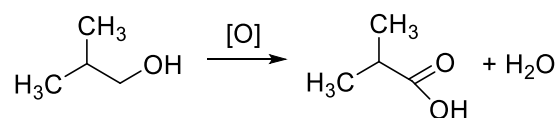
Типичными окислителями, применяемыми для проведения подобных реакций, являются  $CuO$ ,  $Cu$ ,  $KMnO_4$ ,  $MnO_2$ ,  $CrO_3$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $PbO_2$  и др.

### 5.6.1. Синтез изомасляного альдегида

Основная реакция:



Побочные реакции:



**Реактивы:**

Изобутиловый спирт – 30 мл (0,32 моль).

Бихромат калия – 32,4 г (0,11 моль).

Серная кислота ( $\rho = 1,83 \text{ г/см}^3$ ) – 12 мл (0,23 моль).

Насыщенный водный раствор  $\text{NaHCO}_3$ .

**Посуда:** колба Вюрца, холодильник Либиха, капельная воронка.

**Методика выполнения работы**

Предварительно перед проведением реакции готовят раствор. Растворяют в стакане 32,4 г бихромата калия в 160 мл воды. К полученному раствору небольшими порциями из цилиндра добавляют 12 мл концентрированной серной кислоты.

В колбу, снабженную капельной воронкой и холодильником Либиха, загружают 30 мл изобутилового спирта и 225 мл воды, нагревают смесь до  $70\text{--}80^\circ\text{C}$ , после чего в горячую реакционную смесь по каплям из капельной воронки добавляют предварительно подготовленный раствор бихромата калия. Скорость подачи раствора должна быть такой, чтобы исключить бурное вскипание реакционной массы. Процесс проходит

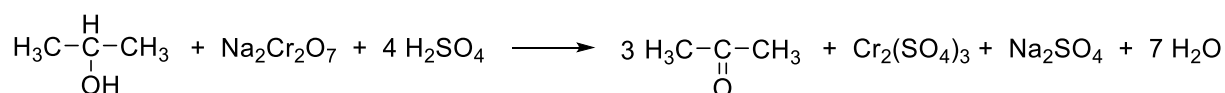
с отгонкой дистиллята. Дистиллят собирают в охлаждаемом приемнике. Альдегид выделяют в виде бисульфитного производного и регенерируют вновь перегонкой с избытком раствора соды.

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

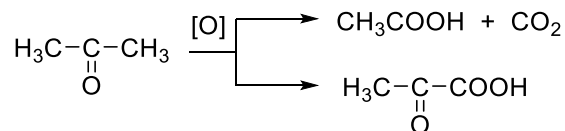
№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка изобутилового спирта	0,23 моль	22 г	26 мл	0,3 моль	20 г	32 мл	0,25 моль	27 г	4,5 мл	0,065 моль

**5.6.2. Синтез ацетона реакцией окисления изопропилового спирта**

Основная реакция:



Побочная реакция:



**Реактивы:**

Изопропиловый спирт – 10 мл (0,13 моль).

Бихромат натрия – 12 г (0,05 моль).

Серная кислота (конц.) – 10 мл (0,19 моль).

**Посуда:** круглодонная колба, обратный холодильник, стакан, пробирки.

**Методика выполнения работы**

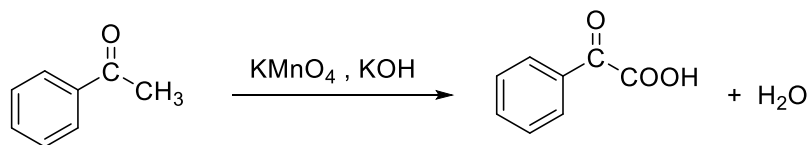
Колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 10 мл изопропилового спирта. В стакан наливают 40 мл воды и растворяют в ней 12 г бихромата натрия. К полученному раствору небольшими порциями из цилиндра добавляют 10 мл концентрированной серной кислоты. Полученный раствор хромовой смеси пипеткой через холодильник вливают в колбу с такой скоростью, чтобы реакционная масса не вскипала слишком бурно. По окончании прибавления хромовой смеси колбу нагревают на водяной бане 10 мин, охлаждают, собирают прибор для простой перегонки и отгоняют образовавшийся ацетон на кипящей водяной бане, собирая фракцию в пределах 55–58 °С.

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

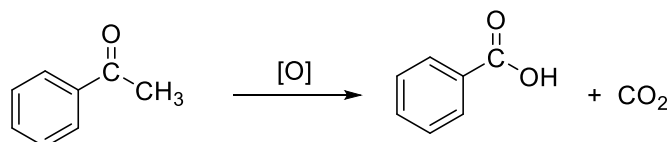
№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка изопропилового спирта	0,12 моль	12 г	12 мл	0,15 моль	11 г	9,5 мл	0,13 моль	13 г	10 мл	0,11 моль

### 5.6.3. Синтез фенилглиоксиловой кислоты реакцией окисления ацетофенона

Основная реакция:



Побочная реакция:



**Реактивы:**

Ацетофенон – 10 мл (0,09 моль).

Перманганат калия – 27,5 г (0,17 моль).

Гидроксид калия – 10,3 г (0,18 моль).

**Посуда:** капельная воронка, стакан, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

**Методика выполнения работы**

При перемешивании в стакане к 10 мл ацетофенона в 200 мл воды за 5–6 приёмов прибавляют нагретый до 70 °С раствор перманганата калия и 10,3 г гидроксида калия в 200 мл воды. Каждый раз после добавления гидроксида калия ожидают обесцвечивания реакционной массы. Полное окисление ацетофенона заканчивается через 30–40 мин. После фильтрования осадка фильтрат подкисляют, экстрагируют спиртом (3 раза порциями по 100 мл) и получают 7 г фенилглиоксиловой кислоты.

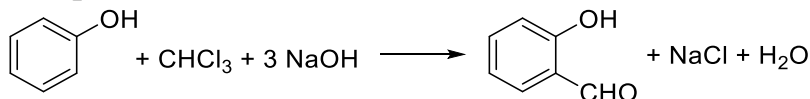
**Варианты задания для расчёта синтеза:**

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка ацетофенона	0,1 моль	12 г	12 мл	0,15 моль	11 г	9,5 мл	0,13 моль	13 г	13 мл	0,11 моль

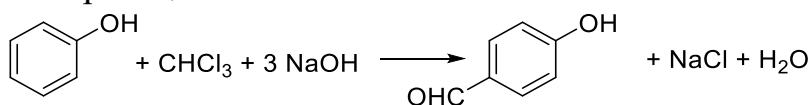
### 5.6.4. Синтез салицилового альдегида

Салициловый альдегид может быть получен из фенола и хлороформа в присутствии щелочи. Этот процесс называется реакцией Раймера–Тимана.

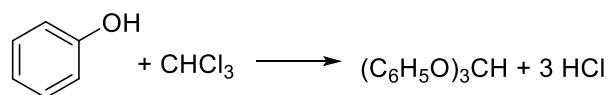
Основная реакция:



Побочные реакции:







**Реактивы:**

Фенол – 25 г (0,26 моль).

Хлороформ – 40 мл (0,5 моль).

Гидроксид натрия – 80 г (1,43 моль).

Серная или соляная кислоты, эфир, сульфат натрия безводный, поваренная соль, бисульфит натрия, уксусная кислота, хлорное железо, динитрофенилгидразин, хлорид гидроксиламина, индикатор конго-красный.

**Посуда:** водяная баня, холодильник, термометр, пробирки, стаканы, делительная воронка, прибор для перегонки с водяным паром, круглодонная колба.

**Методика выполнения работы**

В круглодонной литровой колбе при нагревании растворяют 60 г гидроксида натрия в 60 мл воды (примечание 1). К теплому раствору прибавляют 25 г чистого фенола. Погружением колбы в холодную воду раствор охлаждают до 60–65 °С. Для того, чтобы избежать выделения кристаллов фенолята натрия, колбу при охлаждении не встряхивают. Если кристаллы выпадут, их переводят в раствор добавлением 20 мл воды. Колбу снабжают обратным холодильником, термометром. Смесь нагревают на водяной бане до 55–60 °С и через холодильник, постепенно, при взбалтывании добавляют 40 мл хлороформа, на что требуется около 30–40 мин. В начале добавления хлороформа жидкость окрашивается в красный цвет, который вскоре исчезает. Реакция сопровождается выделением тепла. Если температура повысится до 60 °С, то колбу охлаждают водой. Скорость загрузки хлороформа регулируют так, чтобы температура смеси не превышала 65–70 °С. К концу синтеза реакция замедляется и тогда температуру поддерживают, погружая колбу в горячую воду. Синтез заканчивается через 1,5–2 ч с момента начала загрузки хлороформа. Колбу часто взбалтывают. К концу реакции смесь приобретает оранжевый цвет.

Избыток хлороформа удаляют при помощи перегонки с водяным паром. Оранжевую щелочную жидкость осторожно подкисляют серной или соляной кислотой до сильно кислой реакции по конго, при этом жидкость почти обесцвечивается (кислоту берут в избытке по сравнению с количеством, требующимся для нейтрализации введенной в реакцию щелочи). При использовании серной кислоты ее разбавляют водой в соотношении 1 : 2. Салициловый альдегид и фенол отгоняют с водяным паром до тех пор, пока в дистилляте не перестанут образовываться маслянистые капли. Остаток в перегонной колбе содержит *para*-гидроксибензальдегид.

Дистиллят переносят в делительную воронку, где дважды извлекают эфиром альдегид и фенол, используя каждый раз по 50 мл эфира. Эфир из экстракта, не высушивая, отгоняют на водяной бане (**осторожно, эфир легко воспламеняется!**). Остаток в колбе в течение часа взбалтывают с двойным объемом 30–40%-го раствора бисульфита натрия или с насыщенным раствором (35–39 %) метабисульфита натрия (натрий пиросульфит) (примечание 2). Выпавшее в осадок бисульфитное соединение салицилового альдегида промывают для удаления фенола несколько раз спиртом, а затем эфиром. Бисульфитное соединение (листочки с перламутровым блеском) разлагают 5 % серной кислотой при нагревании на водяной бане до 40–50 °С в колбе с обратным холодильником. После охлаждения реакционной массы альдегид извлекают эфиром, раствор сушат безводным сернокислым натрием, после чего отгоняют эфир, а затем салициловый альдегид, собирая фракцию при 193–196 °С. Выход салицилового альдегида составил 6–12 г.

Из остатков после отгонки с водяным паром альдегида и фенола выделяют салициловый альдегид. Горячий раствор фильтруют через влажный складчатый фильтр для удаления смолистых примесей, насыщают поваренной солью, альдегид извлекают эфиром, раствор высушивают, эфир отгоняют, а альдегид кристаллизуют из воды. Выход дополнительно извлеченного салицилового альдегида составляет 1–3 г. Препарат не удастся получить, если при обработке фенола щелочью происходит кристаллизация фенолята натрия.

*Примечания:* 1. Вместо воды в качестве растворителя можно взять смесь спирта с водой (50 мл спирта, 30 мл воды). При этом повышается выход продукта, ускоряется реакция, снижается температура реакции, уменьшается опасность осмоления, возможность образования побочных продуктов облегчается разложением хлороформа до дихлоркарбена, т. к. алкокси-ион, образуемый из спирта и щелочи, более основен, чем гидроксил-ион. 2. Выделение салицилового альдегида из смеси с фенолом можно производить с помощью основания Шиффа. Для этого смесь обрабатывают 20 г *para*-толуидина, растворенного в 20 мл спирта, взбалтывают 30 мин, разбавляют 100 мл воды, основание Шиффа отфильтровывают, промывают несколько раз водой для удаления фенола и разлагают перегонкой паром в присутствии слабой минеральной кислоты. Салициловый альдегид отгоняется, *para*-толуидин в виде соли остается в перегонной колбе. Из дистиллята альдегид извлекают эфиром, раствор высушивают, эфир отгоняют, оставшийся альдегид перегоняют с воздушным холодильником, собирая фракцию при 193–196 °С.

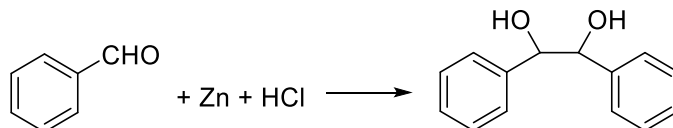
#### **Варианты задания для расчёта синтеза:**

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка фенола	0,18 моль	15 г	0,15 моль	10 г	0,12 моль	12 г	0,11 моль	16 г	0,16 моль	14 г

## 5.6.5. Синтезы с участием альдегидов и кетонов

### 5.6.5.1. Синтез дигидробензоина

Основная реакция:



#### Реактивы:

Бензальдегид – 12,5 мл (0,12 моль).

Цинковая пыль – 6 г (0,85 моль).

Соляная кислота (конц.) – 15 мл.

Этиловый спирт (95 %) – 25 мл.

**Посуда:** колба круглодонная, обратный холодильник, капельная воронка, форштосс двурогий, воронка Бюхнера, колба Бунзена.

#### Методика выполнения работы

В колбу вносят 12,5 мл бензальдегида, 15 мл 95%-го этанола и 6 г цинковой пыли. При энергичном встряхивании через холодильник или при помощи капельной воронки постепенно приливают спиртовой раствор соляной кислоты (10 мл спирта и 15 мл концентрированной соляной кислоты) с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась около 45–50 °С. Реакция заканчивается через 1 ч.

Колбу охлаждают, смесь выливают в воду, осадок дигидробензоина отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта, циклогексана или толуола.

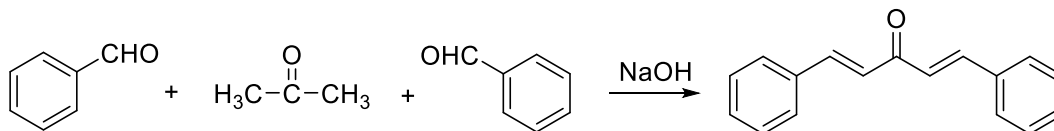
Выход дигидробензоина составил 4–8 г.  $T_{пл} = 136–137\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### Варианты задания для расчёта синтеза:

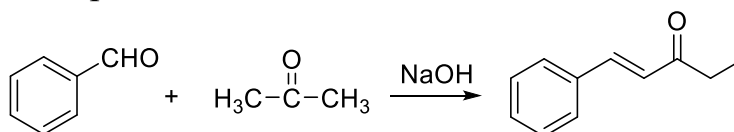
№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка бензальдегида	0,09 моль	8 мл	0,07 моль	6 мл	0,065 моль	5,5 мл	0,06 моль	7 мл	0,065 моль	6,5 мл

### 5.6.5.2. Синтез дибензальацетона

Основная реакция:

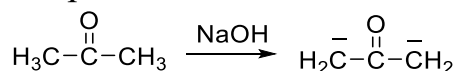


Побочная реакция:

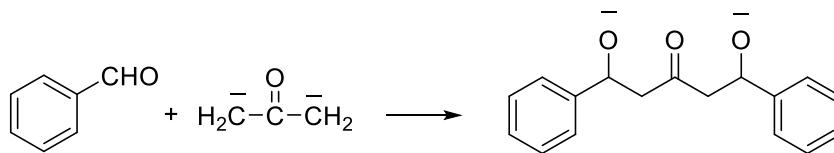


Механизм получения дибензальацетона:

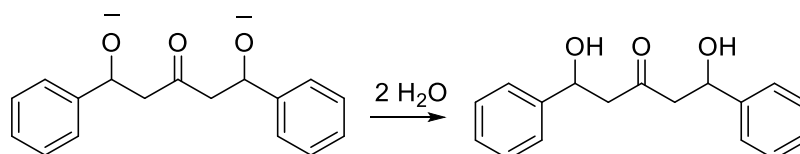
1. Образование карбаниона:



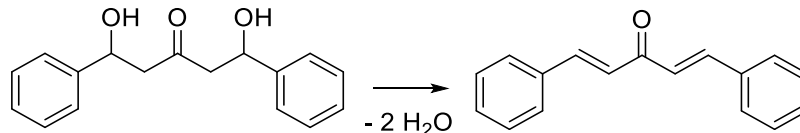
2. Нуклеофильное присоединение карбаниона к бензальдегиду:



3. Образование кетоспирта:



4. Дегидратация кетоспирта:



**Реактивы:**

Бензальдегид – 7,7 мл (0,075 моль).

Ацетон – 2,8 мл (0,038 моль).

Гидроксид натрия – 7,5 г.

Этиловый спирт – 60 мл.

**Посуда:** стакан, колба Бунзена, воронка Бюхнера, термометр.

**Методика выполнения работы**

В стакан объемом 250 мл, помещенный в водяную баню, наливают раствор 7,5 г едкого натра в 75 мл воды и 60 мл этилового спирта. К полученному раствору приливают при перемешивании и температуре 20–25 °С смесь, состоящую из 7,7 мл бензальдегида и 2,8 мл ацетона. При более низкой температуре продукт выделяется в виде маслянистой жидкости, при температуре 30 °С побочная реакция уменьшает выход дибензальацетона. Через 2–3 мин начинается помутнение раствора и образование хлопьевидного осадка дибензальацетона. Перемешивание продолжают в течение 30 мин, после чего выпавший кашицеобразный осадок дибензальацетона отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой на фильтре и сушат на воздухе.

Выход дибензальацетона составил 7–8 г.  $T_{\text{пл}} = 112\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

*Примечание.* В реакцию вводят теоретически рассчитанное количество реагентов. Избыток альдегида вызывает образование липкого продукта. Избыток ацетона способствует образованию бензальацетона.

### Варианты задания для расчёта синтеза:

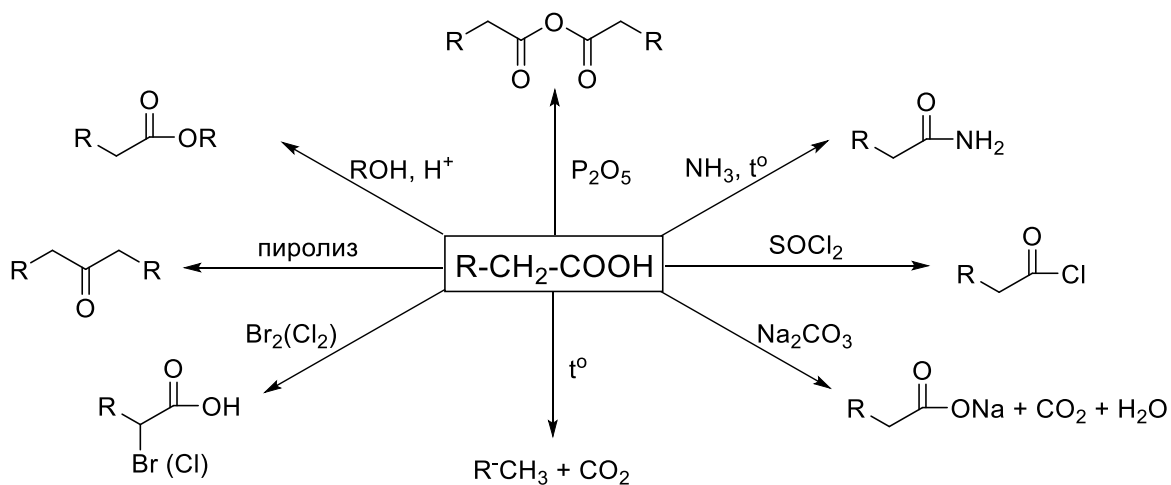
№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка бензальдегида	0,03 моль	4 мл	0,04 моль	5 мл	0,037 моль	3,5 мл	0,042 моль	4,5 мл	0,029 моль	3 мл

### 5.7. Получение карбоновых кислот и синтеза на их основе

К карбоновым кислотам относят органические соединения, в молекуле которых содержатся одна или более карбоксильных групп –COOH. По строению углеродного скелета рассматривают предельные, непредельные, циклоалкановые, ароматические и гетероциклические кислоты. По числу карбоксильных групп – монокарбоновые, дикарбоновые, трикарбоновые и поликарбоновые кислоты. При наличии в молекуле других функциональных групп соединения относят к окси-, amino-, кето-, альдегидо-, эфирикарбоновым кислотам.

Методы введения карбоксильных групп в органические соединения разнообразны. Карбоновые кислоты получают окислением углеводов, спиртов, альдегидов, кетонов, гидролизом тригалогенозамещенных, нитрилов, эфиров, галогеноангидридов, ангидридов и амидов кислот, с помощью металлоорганических соединений цинка и алюминия, малонового и ацетоуксусного эфиров, разложением сложных природных соединений, брожением и т. п. Функциональная группа (карбоксильная) определяет свойства карбоновых кислот. Иногда реакции протекают в радикале кислоты. Растворы карбоновых кислот кислые (лакмус краснеет), взаимодействуют с металлами, окисями, гидроокисями металлов, вытесняют угольную кислоту из ее солей. Кислотность зависит от строения радикала. Большинство из них слабые кислоты.

Ниже, на схеме, представлены пути химических превращений монокарбоновых кислот предельного ряда.



Кроме вышеперечисленных свойств, для ароматических кислот характерными являются реакции электрофильного ароматического замещения (нитрование, сульфирование, галогенирование), для непредельных кислот – реакции полимеризации, присоединения, окисления.

Карбоновые кислоты широко встречаются в природе и находят разнообразное практическое применение. Используются в пищевой промышленности, в производстве синтетических волокон, пластмасс, ядохимикатов, лекарственных препаратов, растворителей, душистых веществ, пластификаторов, синтетических моющих средств.

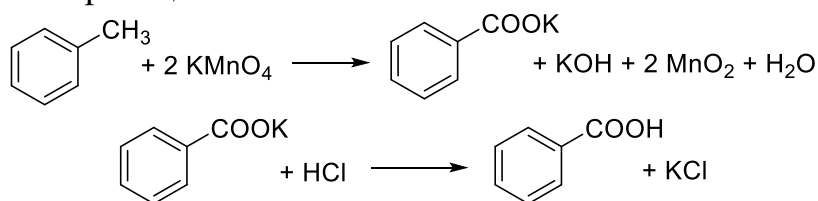
#### *Получение сложных эфиров карбоновых кислот*

Одним из основных способов получения сложных эфиров карбоновых кислот является реакция этерификации, заключающаяся во взаимодействии карбоновой кислоты со спиртом.

Сложные эфиры карбоновых кислот применяются в органическом синтезе, парфюмерной и кондитерской промышленности.

### **5.7.1. Синтез бензойной кислоты из толуола**

Основные реакции:



#### **Реактивы:**

Толуол – 2 мл (0,02 моль).

Перманганат калия – 6,32 г (0,04 моль).

Соляная кислота.

**Посуда:** круглодонная колба, обратный холодильник, колба Бунзена, воронка Бюхнера, химический стакан.

#### **Методика выполнения работы**

В круглодонную колбу емкостью 200 мл с обратным холодильником помещают 2 мл толуола, 140 мл воды и 6,32 г мелко растертого перманганата калия. Реакционную смесь кипятят в течение 4 ч. Для равномерного кипения в колбу добавляют кипелки.

Об окончании реакции судят по исчезновению розовой окраски раствора. Если смесь остается окрашенной, прибавляют несколько капель этилового спирта или щавелевой кислоты до полного обесцвечивания раствора. Реакционную смесь фильтруют на воронке Бюхнера от двуокиси марганца, осадок на фильтре промывают 10–15 мл горячей воды. Фильтрат упаривают в стакане до объема 25–30 мл, охлаждают и подкисляют концентрированной соляной кислотой до кислой реакции.

Выпавший осадок бензойной кислоты отфильтровывают и перекристаллизовывают из небольшого количества воды. Кристаллы сушат на воздухе.

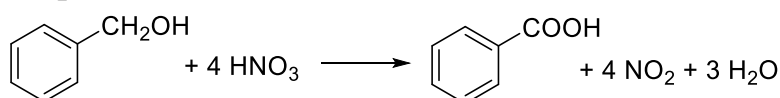
Выход бензойной кислоты составил 1,7–1,9 г.  $T_{пл} = 120–121\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка толуола	0,03 моль	2 г	3 мл	0,025 моль	2,5 г	2,5 мл	0,015 моль	2,3 г	3,5 мл	0,018 моль

### 5.7.2. Синтез бензойной кислоты из бензилового спирта

Основная реакция:



**Реактивы:**

Бензиловый спирт – 5 мл (0,05 моль).

Азотная кислота (конц.) – 17 мл (0,2 моль).

**Посуда:** круглодонная колба, обратный холодильник, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

**Методика выполнения работы**

В колбу, снабженную обратным холодильником, загружают 5 мл бензилового спирта, затем при нагревании на кипящей водяной бане через холодильник при перемешивании вливают по каплям за 20 мин 17 мл концентрированной азотной кислоты. Признаком окончания реакции является исчезновение слоя бензилового спирта. Колбу охлаждают, выпавшую бензойную кислоту отфильтровывают на стеклянном фильтре, промывают небольшим количеством холодной воды и кристаллизуют из минимального количества дистиллированной воды.

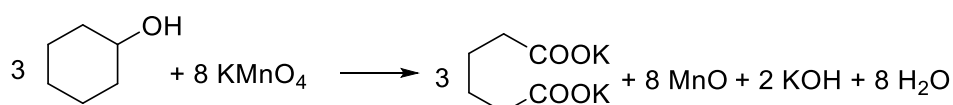
Выход бензойной кислоты составил 3–5 г.  $T_{пл} = 120–121\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

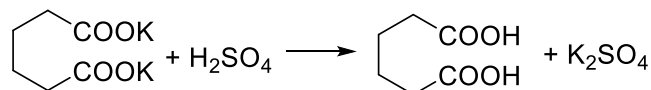
**Варианты задания для расчёта синтеза:**

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка бензилового спирта	0,1 моль	6 г	6 мл	0,09 моль	5,5 г	6,2 мл	0,08 моль	5,8 г	5,8 мл	0,07 моль

### 5.7.3. Синтез адипиновой кислоты из циклогексана

Основная реакция:





**Реактивы:**

Циклогексанол – 5 г (0,05 моль).

Перманганат калия – 22,5 г (0,14 моль).

Углекислый натрий – 10 г.

Серная кислота (конц.) – 10 мл.

**Посуда:** круглодонная трехгорлая колба, механическая мешалка, термометр, колба Бунзена, воронка Бюхнера, стакан.

**Методика выполнения работы**

В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и термометром, растворяют 10 г углекислого натрия в 50 мл воды. К полученному раствору прибавляют 5 г циклогексанола, а затем небольшими порциями при энергичном перемешивании через боковой тубус загружают тонко растертый порошок перманганата калия. Температура реакционной смеси не должна быть выше 30 °С, поэтому время от времени колбу охлаждают в водяной бане. После окончания реакции осадок двуокиси марганца отфильтровывают, а к фильтрату добавляют 10 мл концентрированной серной кислоты. Выпавший осадок адипиновой кислоты отфильтровывают, промывают на фильтре 5 мл холодной воды, перекристаллизовывают из воды и сушат на воздухе.

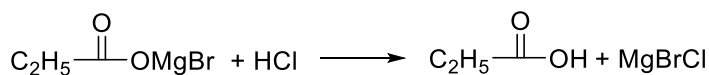
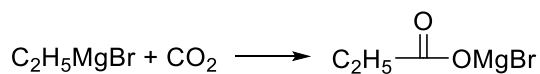
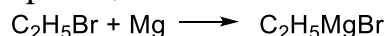
Выход адипиновой кислоты составил 4–5 г.  $T_{\text{пл}} = 149\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

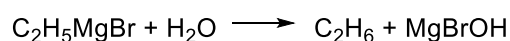
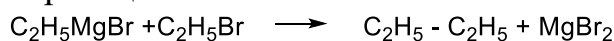
№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка циклогексанола	0,06 моль	5,5 г	6 г	0,054 моль	4,8 г	5,2 г	0,065 моль	4,5 г	5,3 г	0,047 моль

**5.7.4. Синтез пропионовой кислоты с использованием магнийорганических соединений**

Основные реакции:



Побочные реакции:





**Реактивы:**

Магний – 12 г (0,5 моль).

Бромистый этил – 38,5 мл (0,514 моль).

Абсолютный эфир – 150 мл.

Эфир для экстракции – 80 мл.

Серная кислота (конц.) – 14 мл.

Углекислый газ из аппарата Киппа.

**Посуда:** двухгорлая колба, обратный холодильник, капельная воронка, аппарат Киппа, хлоркальциевая трубка, установка для простой перегонки.

**Методика выполнения работы**

В колбу помещают 12 г магниевых стружек и 150 мл абсолютного эфира. Для активации магния можно добавить кристаллик иода. К полученной смеси из капельной воронки прибавляют 20–30 капель раствора 38,5 мл бромистого этила в 50 мл абсолютного эфира.

Признаком начала реакции является помутнение и закипание раствора. Добавление бромистого этила проводят с такой скоростью, чтобы происходило легкое кипение эфира в колбе. После прибавления всего бромистого этила реакцию выдерживают 15–20 мин, встряхивая и подогревая на водяной бане, чтобы не прекращалось кипение эфира.

Затем колбу помещают в баню (вода со снегом или лед с солью); капельную воронку заменяют стеклянной трубкой, нижний конец которой погружают в раствор магниорганического соединения, а верхний соединяют с аппаратом Киппа. Предварительно высушенный углекислый газ пропускают через реакцию смесь в течение 1–1,5 ч. Признаком окончания реакции может служить отсутствие разогревания реакционной смеси при дальнейшем пропускании углекислого газа.

После окончания реакции прекращают охлаждение, встряхивают и перемешивают реакционную смесь 10–15 мин, а затем повторно охлаждают льдом и постепенно прибавляют раствор 14 мл концентрированной серной кислоты в 75 мл воды. Верхний эфирный слой отделяют, а водный четыре раза экстрагируют эфиром (порциями по 20 мл). Эфир отгоняют на водяной бане, а остаток фракционируют. Собирают фракцию с  $T_{\text{кип}} = 138\text{--}141\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что соответствует температуре кипения пропионовой кислоты.

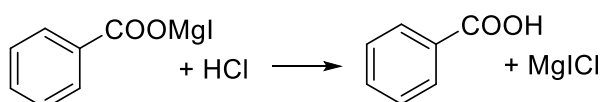
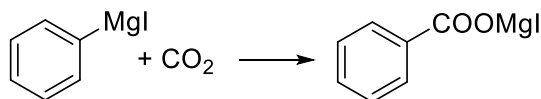
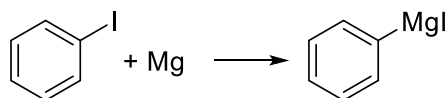
Выход пропионовой кислоты составил 12–14 г.  $T_{\text{кип}} = 141\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

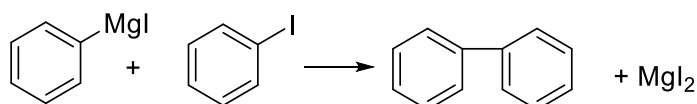
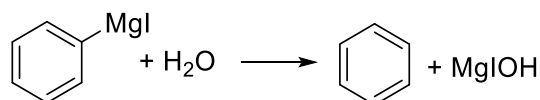
№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка бромистого этила	0,3 МОЛЬ	16 мл	0,25 МОЛЬ	14 мл	0,22 МОЛЬ	15 мл	0,32 МОЛЬ	17 мл	0,28 МОЛЬ	14,5 мл

### 5.7.5. Синтез бензойной кислоты с использованием магнийорганических соединений

Основные реакции:



Побочные реакции:



#### **Реактивы:**

Магний – 2,4 г (0,1 моль).

Иодбензол – 11,2 мл (0,1 моль).

Углекислый газ из аппарата Киппа.

Абсолютный эфир – 70 мл.

Эфир для экстракции – 40 мл.

**Посуда:** двухгорлая колба, обратный холодильник, капельная воронка, аппарат Киппа, хлоркальциевая трубка, стакан.

#### **Методика выполнения работы**

В круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 2,4 г магния, кристаллик иода и приливают 30 мл абсолютного эфира. Через капельную воронку добавляют около 20 мл смеси, состоящей из 11,2 мл иодбензола и 40 мл абсолютного эфира. Колбу помещают в горячую водяную баню и нагревают 10–20 мин до начала реакции, о чем свидетельствует исчезновение окраски иода, помутнение и закипание раствора. Остаток смеси приливают по каплям с такой скоростью, чтобы эфир все время кипел. После добавления всей смеси убирают баню с горячей водой, а колбу обертывают сухим полотенцем для защиты от потери тепла. Приблизительно через 2 ч большая часть магния растворяется, а кипение эфира прекращается. Колбу еще раз нагревают в течение 30 мин на водяной бане.

По окончании реакции колбу с реакционной смесью охлаждают в бане с водой и льдом, убирают обратный холодильник, капельную воронку заменяют трубкой для ввода газа и при непрерывном охлаждении пропускают через эфирный раствор не слишком сильную струю углекислого газа, высушивая его пропусканием через склянку с концентрированной серной кислотой. Углекислый газ пропускают в течение 1–1,5 ч. Признаком окончания реакции служит отсутствие разогрева реакционной смеси при дальнейшем пропускании двуокси углерода.

Затем газоотводную трубку заменяют на капельную воронку и, продолжая сильно охлаждать колбу, добавляют по каплям смесь 15 мл серной кислоты с равным количеством воды до образования двух прозрачных слоев. Эфирный слой отделяют, а водный дважды экстрагируют эфиром (порциями по 20 мл). После отгонки эфира осадок бензойной кислоты перекристаллизовывают из воды.

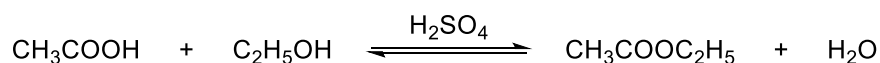
Выход бензойной кислоты составил 4–5 г.  $T_{пл} = 120–121\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

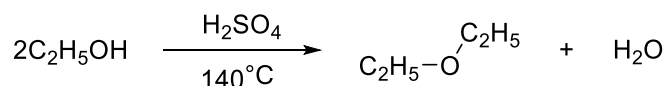
№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка иодбензола	0,15 моль	12 мл	10 мл	0,2 моль	18,5 г	9 мл	0,09 моль	8 мл	11 мл	0,12 моль

### 5.7.6. Синтез этилацетата

Основная реакция:

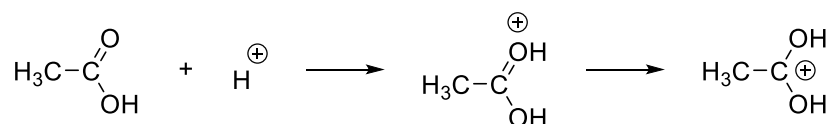


Побочные реакции:

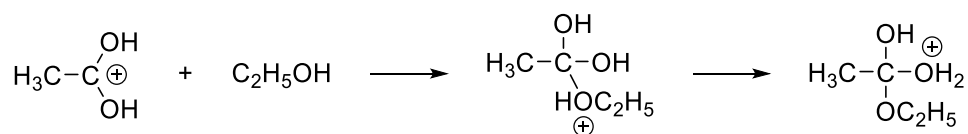


Механизм реакции этерификации:

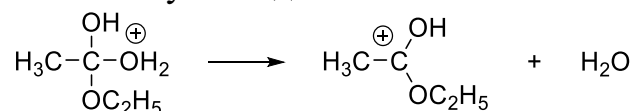
1. Взаимодействие карбоновой кислоты с катализатором (получение карбониевого иона). Катализ необходим для увеличения электрофильности субстрата – карбоновой кислоты:



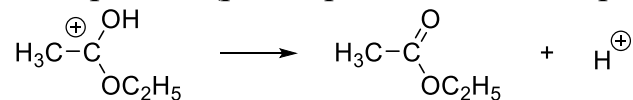
2. Нуклеофильное присоединение спирта к карбониевому иону:



3. Отщепление молекулы воды:



4. Отщепление протона (регенерация катализатора):



**Реактивы:**

Этиловый спирт (96 %) – 23 мл (0,4 моль).

Уксусная кислота – 20 мл (0,35 моль).

Серная кислота (конц.) – 2,5 мл.

Углекислый натрий.

Сернокислый натрий безводный.

**Посуда:** колба Вюрца, холодильник Либиха, капельная воронка, делительная воронка, аллонж, термометр, плоскодонная колба-приемник.

**Методика выполнения работы**

В колбу Вюрца, снабжённую капельной воронкой и прямым нисходящим холодильником Либиха, загружают 2,5 мл концентрированной серной кислоты и 2,5 мл этилового спирта. Реакционную массу нагревают на масляной бане до 140 °С (термометр в бане). При достижении температуры бани 140 °С начинают медленно приливать из капельной воронки смесь оставшегося спирта с уксусной кислотой с такой же скоростью, с какой отгоняется образующийся этилацетат. В течение синтеза этилацетата следят за температурой бани, она не должна превышать 140 °С. После окончания реакции содержимое приёмника, состоящее из этилацетата, воды и непрореагировавших исходных веществ, переносят в делительную воронку и прибавляют концентрированный раствор углекислого натрия (для удаления уксусной кислоты) до pH = 7. Раствор соды следует прибавлять осторожно, т. к. реакционная масса может вспениваться от выделяющегося углекислого газа. На делительной воронке отделяют нижний водный слой, верхний эфирный слой встряхивают с насыщенным раствором хлористого кальция (8 г хлористого кальция в 8 мл воды) для удаления примеси этилового спирта, который с хлористым кальцием даёт кристаллическое молекулярное соединение CaCl<sub>2</sub>·2C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН, нерастворимое в этилацетате. Отделив этилацетат, его сушат безводным сернокислым натрием, после чего этилацетат перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 75–78 °С на водяной бане.

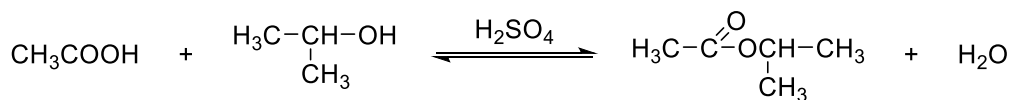
Выход этилацетата – 24 мл. T<sub>кип</sub> = 77 °С.

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

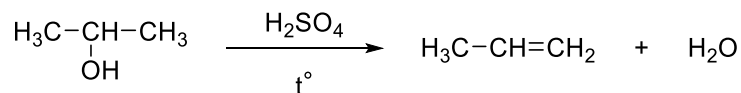
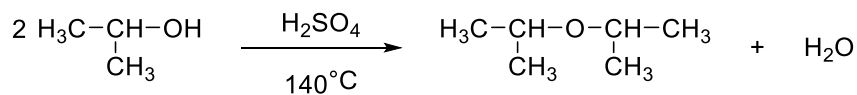
№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка уксусной кислоты	0,25 моль	15 мл	0,2 моль	12 мл	0,19 моль	14 мл	0,18 моль	11 мл	0,21 моль	13 мл

### 5.7.7. Синтез изопропилацетата

Основная реакция:



Побочные реакции:



**Реактивы:**

Изопропиловый спирт 98 % – 23 мл (0,38 моль).

Уксусная кислота – 20 мл (0,35 моль).

Серная кислота ( $\rho = 1,83$ ) – 2,5 мл.

Углекислый натрий.

Сернокислый натрий безводный.

**Посуда:** колба Вюрца, холодильник Либиха, капельная воронка, делительная воронка, аллонж, термометр, плоскодонная колба-приемник.

**Методика выполнения работы**

Изопропилацетат получают по методике синтеза этилацетата (см. п. 5.7.6), используя: изопропиловый спирт 0,38 моль (23 мл) и уксусную кислоту 0,35 моль (20 мл). Схему установки смотреть в методике для синтеза этилацетата.

Далее проводится выделение изопропилацетата, которое заключается в том, что после окончания реакции содержимое приёмника, состоящее из воды, изопропилацетата и непрореагировавших исходных веществ, обрабатывают концентрированным раствором соды для удаления уксусной кислоты (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Затем в делительной воронке отделяют нижний водный слой. Верхний эфирный слой переносят в сухую склянку и сушат безводным сернокислым натрием. После высушивания смесь фракционируют. Сначала отгоняется непрореагировавший изопропиловый спирт ( $T_{\text{кип}} = 82,5^\circ\text{C}$ ) и побочные продукты. Затем собирают фракцию, кипящую при  $87\text{--}89^\circ\text{C}$ .

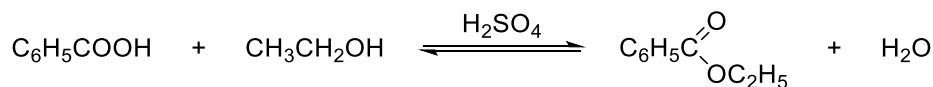
Выход изопропилацетата составил 25 мл.  $T_{\text{кип}} = 89^\circ\text{C}$ .

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

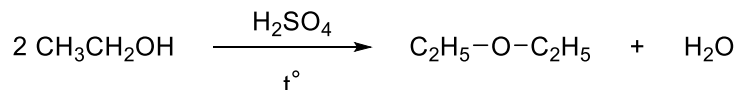
№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка уксусной кислоты	0,2 моль	15 мл	0,3 моль	13 мл	0,32 моль	12,5 мл	0,21 моль	14 мл	0,26 моль	12 мл

### 5.7.8. Синтез этилбензоата

Основная реакция:



Побочная реакция:



#### **Реактивы:**

Бензойная кислота – 12,2 г (0,1 моль).

Этиловый спирт (95 %) – 37 мл (0,6 моль).

Серная кислота (конц.) – 4 мл.

Диэтиловый эфир для экстракции – 60 мл.

Углекислый натрий.

Сернокислый натрий безводный.

**Посуда:** колба круглодонная, колба Вюрца, обратный холодильник, холодильник Либиха, воздушный холодильник, аллонж, термометр, плоскодонная колба-приемник.

#### **Методика выполнения работы**

В круглодонную колбу помещают 12,2 г бензойной кислоты, 37 мл этилового спирта, 4 мл серной кислоты и тщательно перемешивают. Колбу соединяют с обратным холодильником и кипятят на водяной бане 3–4 ч.

После окончания реакции содержимое переносят в колбу Вюрца и отгоняют на водяной бане основную массу этилбензоата.

Остаток охлаждают и выливают в стакан с 60 мл холодной воды для растворения остатков спирта и бензойной кислоты. В стакан добавляют концентрированный раствор углекислого натрия до слабокислой реакции (бензойная кислота при этом переходит в бензоат натрия, который в отличие от самой бензойной кислоты не извлекается диэтиловым эфиром при последующей операции). Выделившийся в виде масла этилбензоат извлекают диэтиловым эфиром 3 раза (порциями по 20 мл). Эфирные вытяжки сушат несколько часов безводным сернокислым натрием или хлористым кальцием.

Диэтиловый эфир отгоняют на горячей водяной бане вне плитки, а остаток – этилбензоат – перегоняют с использованием воздушного холодильника на воздушной бане, собирая фракцию, кипящую при 210–212 °С.

Выход этилбензоата составил 10 мл.  $T_{\text{кип}} = 211\text{--}213$  °С.

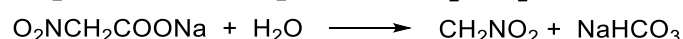
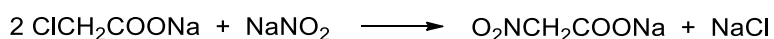
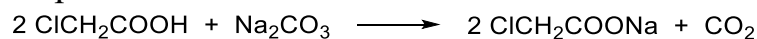
*Примечание.* Диэтиловый эфир – крайне огнеопасное вещество. При работе необходимо соблюдать все правила работы с огнеопасными органическими жидкостями.

### Варианты задания для расчёта синтеза:

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка бензойной кислоты	0,08 моль	10 г	0,06 моль	9 г	0,07 моль	8,5 г	0,065 моль	11 г	0,09 моль	10,5 г

### 5.7.9. Синтез нитрометана

Основные реакции:



#### Реактивы:

Монохлоруксусная кислота – 47,3 г (0,5 моль).

Нитрит натрия – 34,5 г (0,5 моль).

Углекислый натрий (безводн.) – 28,6 г (0,27 моль).

**Посуда:** колба Вюрца, холодильник Либиха, аллонж, термометр, плоскодонная колба-приемник, стакан, делительная воронка.

#### Методика выполнения работы

В стакане или конической колбе растворяют 47,25 г монохлоруксусной кислоты в 100 мл холодной воды. В приготовленный раствор постепенно при перемешивании прибавляют 28,6 г безводного тонко растёртого карбоната натрия до слабощелочной реакции по фенолфталеину. Полученный раствор переносят в колбу Вюрца и приливают к нему раствор 34,5 г нитрита натрия в 100 мл воды. Колбу осторожно нагревают на плитке. Термометр должен быть опущен в реакционную массу. Обычно при температуре около 80 °С начинают выделяться первые пузырьки углекислого газа и нагревание прекращают. Однако если реакция идёт слишком медленно, смесь осторожно нагревают до 85 °С. При температуре 85 °С разложение натриевой соли нитроуксусной кислоты происходит так быстро, что дальнейшего нагревания не требуется. Образующийся нитрометан отгоняется с водой. По мере течения реакции температура смеси самопроизвольно повышается до 100 °С, после чего возобновляют нагревание, доводя за 10 мин температуру до 110 °С.

Полученный дистиллят переносят в делительную воронку и отделяют нижний слой, содержащий нитрометан. Верхний водный слой насыщают поваренной солью, после чего при его перегонке из колбы Вюрца получают ещё некоторое количество нитрометана.

Нитрометан сушат хлористым кальцием и перегоняют, собирая фракцию 98–101 °С.

Выход нитрометана составил 10–11 г.  $T_{\text{кип}} = 101 \text{ }^\circ\text{C}$ .

*Примечание.* При работе с монохлоруксусной кислотой необходимо соблюдать осторожность: она вызывает ожоги кожи. Нитрометан является сильным ядом для центральной нервной системы.

### Варианты задания для расчёта синтеза:

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка хлоруксусной кислоты	0,25 моль	22 г	0,3 моль	20 г	0,32 моль	19 г	0,21 моль	21 г	0,22 моль	23 г

## 5.8. Получение аминов

Амины – это производные аммиака, в молекуле которого один, два или три водорода заменены на органические радикалы. По степени замещения водородов в аммиаке различают первичные R-NH<sub>2</sub>, вторичные R-NH-R и третичные амины R-NR-R (R могут совпадать либо отличаться). В зависимости от характера углеводородного радикала различают алифатические, алициклические, ароматические и гетероциклические амины. Амины получают главным образом алкилированием аммиака и аминов, восстановлением различных азотсодержащих органических веществ.

### Амины ароматического ряда

Основным способом получения аминов ароматического ряда является восстановление соответствующих нитросоединений. Впервые реакция восстановления нитробензола в анилин была открыта и изучена Н.Н. Зининым в 1842 г. в Казани, в качестве восстановителя он использовал сернистый аммоний.

Открытие Н.Н. Зинина имело исключительное значение в развитии органической химии, особенно в области синтеза красителей, лекарственных веществ и фотохимикатов.

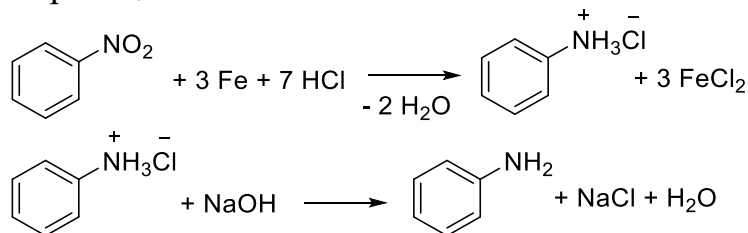
В настоящее время в качестве восстановителей используют металлы (Sn, Fe, Zn) в соляной или серной кислотах, сероводород или сернистые щёлочи, каталитически возбуждённый водород. Кроме того, восстановление можно осуществить электролитическим методом.

В зависимости от характера среды в результате восстановления можно получить различные продукты промежуточного характера. Ароматические амины получают обычно как конечные продукты в кислой среде.

### 5.8.1. Синтез анилина

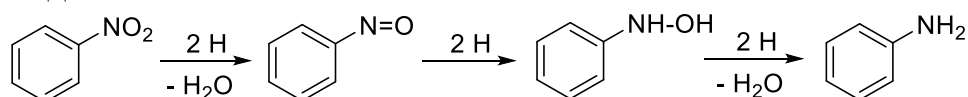
#### Метод 1 «Восстановление нитробензола железом в присутствии большого количества соляной кислоты»

Основные реакции:





Стадии восстановления:



**Реактивы:**

Нитробензол – 15,4 мл (0,15 моль).

Железные опилки – 30,7 г (0,55 моль).

Соляная кислота (конц.) – 94 мл (1,1 моль).

Гидроксид натрия, хлорид натрия.

Эфир, гидроксид калия.

**Посуда:** круглодонная колба, колба Вюрца, холодильник Либиха, воздушный холодильник, аллонж, термометр, плоскодонная колба-приемник, стакан, делительная воронка.

**Методика выполнения работы**

В колбу, снабженную воздушным холодильником, загружают нитробензол и железные опилки (или чугунные стружки), которые предварительно обезжиривают эфиром или нагреванием с соляной кислотой. В колбу загружают порциями по 1–2 мл соляную кислоту, каждый раз энергично встряхивая содержимое колбы. После введения в реакционную массу 40–45 мл соляной кислоты порции кислоты можно увеличить до 10–12 мл. Если при протекании реакции восстановления будет наблюдаться очень бурная реакция, то колбу следует охладить в водяной бане. После внесения всей соляной кислоты реакционную массу нагревают 30 мин на кипящей водяной бане.

После исчезновения запаха нитробензола, что свидетельствует об окончании процесса восстановления, добавляют раствор 45 г гидроксида натрия в 90 мл воды до щелочной реакции. Образовавшийся анилин отгоняют с водяным паром до тех пор, пока дистиллят не станет совершенно прозрачным. Отгон переносят в делительную воронку и отделяют нижний слой анилина. Водный верхний слой высаливают хлоридом натрия из расчета 20 г хлорида натрия на 100 мл дистиллята. Высоланный раствор экстрагируют эфиром 3 раза (порциями по 50, 30, 30 мл). Эфирные вытяжки объединяют с ранее отделенным анилином и высушивают 5 г твердого гидроксида калия.

После высушивания эфирный раствор анилина переносят в колбу Вюрца и отгоняют эфир на горячей водяной бане (вне электрической плитки) с помощью водяного холодильника. Затем убирают баню, заменяют водяной холодильник на воздушный и перегоняют анилин, собирая фракцию при 180–184 °С.

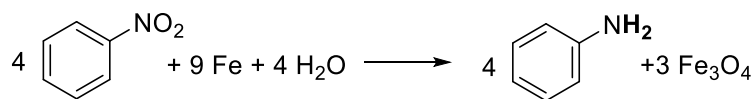
Выход анилина составил 8–11 г.  $T_{\text{кип}} = 184\text{ °С}$ .

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка нитробензола	0,08 моль	7,5 мл	0,06 моль	8 мл	0,09 моль	9 мл	0,07 моль	10 мл	0,06 моль	12 мл

**Метод 2 «Восстановление нитробензола железом  
в присутствии малого количества соляной кислоты»**

Схема реакции:



**Реактивы:**

Нитробензол – 17 мл (0,16 моль).

Железные опилки – 35 г (0,6 моль).

Соляная кислота (3%-й водный раствор) – 75 мл.

Гидроксид натрия, хлорид натрия.

Эфир, гидроксид калия.

**Посуда:** круглодонная колба, колба Вюрца, холодильник Либиха, воздушный холодильник, аллонж, термометр, плоскодонная колба-приемник, химический стакан, делительная воронка.

Опытным путём было установлено, что для проведения реакции восстановления нитробензола в анилин железом можно употреблять в 40 раз меньше соляной кислоты, чем требуется по уравнению реакции (см. метод 1). Это объясняется тем, что образовавшийся хлорид железа (II) тоже является восстановителем, окисляясь в хлорид железа (III). Условно можно принять, что применение небольшого количества соляной кислоты является примером восстановления нитросоединений в нейтральной среде.

**Методика выполнения работы**

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, загружают железные опилки (или чугунные стружки), которые предварительно обезжиривают эфиром или нагреванием с соляной кислотой. Затем приливают 75 мл 3%-го раствора соляной кислоты и 17 мл нитробензола. Реакционную массу кипятят на водяной бане 4 ч. После исчезновения запаха нитробензола загружают 2,5 г гидроксида натрия до щелочной реакции и отгоняют анилин с водяным паром до тех пор, пока дистиллят не станет совершенно прозрачным (приблизительно 200 мл). Нижний слой анилина отделяют от верхнего водного слоя на делительной воронке. Водный слой высаливают хлоридом натрия из расчета 25 г хлорида натрия на 100 мл дистиллята. Высоленный раствор экстрагируют эфиром 2 раза (порциями по 35 мл). Эфирные вытяжки объединяют с ранее отделенным анилином и высушивают 5 г твердого гидроксида калия.

После высушивания эфирный раствор анилина переносят в колбу Вюрца и отгоняют эфир на горячей водяной бане (вне электрической плитки) с помощью водяного холодильника. Затем убирают баню, заменяют водяной холодильник на воздушный и перегоняют анилин, собирая фракцию при 180–184 °С.

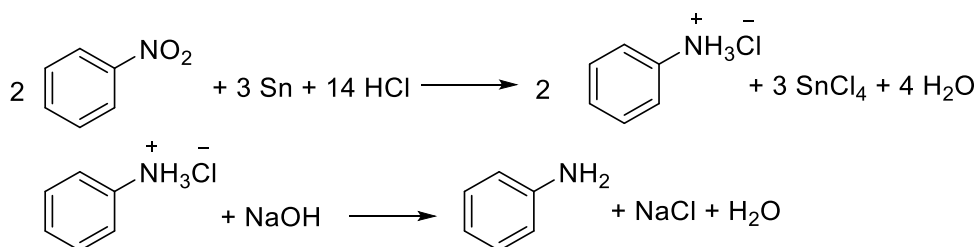
Выход анилина составил 10–12 г.  $T_{\text{кип}} = 184\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка нитробензола	0,085 моль	9 мл	0,07 моль	10 мл	0,06 моль	8 мл	0,09 моль	8,5 мл	0,08 моль	12 мл

**Метод 3 «Восстановление нитробензола оловом в присутствии соляной кислоты»**

Схема реакции:



**Реактивы:**

Нитробензол – 15,4 мл (0,15 моль).

Олово гранулированное – 23,7 г (0,2 моль).

Соляная кислота (конц.) – 80 мл (0,94 моль).

Гидроксид натрия, хлорид натрия.

Диэтиловый эфир, гидроксид калия.

**Посуда:** круглодонная колба, колба Вюрца, холодильник Либиха, воздушный холодильник, аллонж, термометр, плоскодонная колба-приемник, химический стакан, делительная воронка.

**Методика выполнения работы**

В круглодонную колбу, снабженную воздушным холодильником, вносят 23,7 г олова и 15,4 мл нитробензола. В колбу постепенно и осторожно вливают 10 мл концентрированной соляной кислоты и содержимое колбы энергично встряхивают. Через некоторое время смесь разогревается и начинает кипеть за счёт тепла реакции. Если реакция идёт слишком бурно, рекомендуется смесь охладить в водяной бане, но следить за тем, чтобы реакция полностью не прекратилась. Затем постепенно порциями вносят остальную часть соляной кислоты, сопровождая это энергичным встряхиванием реакционной колбы.

Колбу с реакционной массой нагревают в течение 1 ч на водяной бане, затем к ещё теплomu раствору приливают небольшими порциями 45 г гидроксида натрия в 90 мл воды до сильнощелочной реакции для нейтрализации соляной кислоты и разложения хлорида фениламмония.

Выделившийся анилин отгоняют из горячей жидкости с водяным паром. В приемник собирается водяная эмульсия анилина. Перегонку ведут до тех пор, пока дистиллят не станет совершенно прозрачным.

Для полного выделения анилина из водного раствора дистилят насыщают хлоридом натрия, добавляя на каждые 100 мл дистилята 20 г хлорида натрия в концентрированном растворе которого анилин нерастворим.

После высаливания отделяют маслянистый слой анилина при помощи делительной воронки, а водный раствор экстрагируют эфиром 3 раза (порциями по 35 мл). Эфирные вытяжки объединяют с отделенным первоначально анилином и сушат твёрдым гидроксидом калия.

Эфир из экстракта отгоняют на горячей водяной бане (вне электрической плитки) с водяным холодильником. Оставшийся в колбе анилин отгоняют на плитке с воздушным холодильником, собирая фракцию при 180–184 °С.

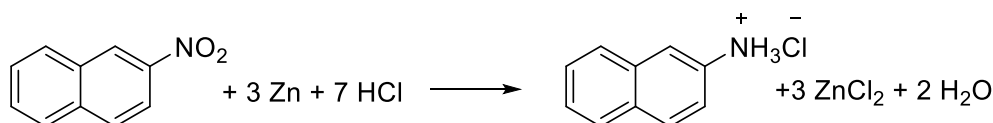
Выход анилина составил 12 г.  $T_{\text{кип}} = 184$  °С.

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка нитробензола	0,12 моль	13 мл	0,1 моль	11 мл	0,13 моль	10 мл	0,09 моль	12 мл	0,11 моль	9 мл

### 5.8.2. Синтез $\alpha$ -аминонафталина

Основная реакция:



**Реактивы:**

$\alpha$ -Нитронафталин – 10,4 г (0,06 моль).

Цинк гранулированный – 16,35 г (0,25 моль).

Соляная кислота (конц.) – 45 мл (0,55 моль).

**Посуда:** круглодонная колба, воздушный холодильник, термометр, плоскодонная колба-приемник, химический стакан, делительная воронка, воронка Бюхнера, колба Бунзена.

**Методика выполнения работы**

В колбе емкостью 200 мл растворяют  $\alpha$ -нафталин в 50 мл этилового спирта, затем приливают соляную кислоту и нагревают до 40–50 °С. В полученный раствор постепенно вносят цинк.

По окончании реакции еще горячий раствор фильтруют на воронке Бюхнера. Из фильтрата при охлаждении выпадают кристаллы солянокислой соли  $\alpha$ -нафтиламина, которые отсасывают, промывают на фильтре небольшим количеством этилового спирта, отфильтровывают и сушат.

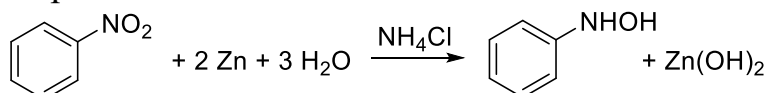
Выход  $\alpha$ -аминонафталина составил 12 г.  $T_{\text{пл}} = 246$  °С.

### Варианты задания для расчёта синтеза:

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка $\alpha$ -нитронафталина	0,04 МОЛЬ	5 г	0,03 МОЛЬ	7 г	0,02 МОЛЬ	5,5 г	0,022 МОЛЬ	6,5 г	0,035 МОЛЬ	8 г

### 5.8.3. Синтез фенилгидроксиламина

Основная реакция:



#### Реактивы:

Нитробензол – 14 мл (0,138 моль).

Цинковая пыль – 25 г (0,380 моль).

Хлорид аммония – 9 г.

Хлорид натрия, бензол.

**Посуда:** стакан фарфоровый, мешалка механическая, колба Бунзена, воронка Бюхнера, делительная воронка, водяной холодильник.

#### Методика выполнения работы

В фарфоровый стакан объемом 1 л загружают раствор 9 г хлорида аммония в 270 мл воды и 14 мл нитробензола. Массу в стакане энергично перемешивают при помощи механической мешалки и в течение 15–20 мин загружают порциями 25 г цинковой пыли. По мере того как идет процесс восстановления, температура реакционной массы самопроизвольно повышается до 60–65 °С. В тех случаях, когда разогрева не происходит, реакционную массу нагревают до 60–65 °С на водяной бане. После добавления последней порции цинковой пыли раствор перемешивают еще 15 мин до окончания реакции восстановления, о чем судят по исчезновению запаха нитробензола и прекращению разогрева реакционной массы.

Теплую реакционную массу фильтруют от осадка  $\text{Zn(OH)}_2$ , который затем промывают на фильтре 40 мл горячей воды. Фильтрат насыщают 100 г поваренной соли и помещают в охлаждающую смесь (лед и соль) на 1 ч. Фенилгидроксиламин выделяется в виде светло-желтых игл, которые отфильтровывают при помощи воронки Бюхнера и сушат.

Для очистки фенилгидроксиламина от содержащихся в нем примесей минеральных солей его экстрагируют эфиром. Полученный после перегонки эфира из экстракта фенилгидроксиламин перекристаллизовывают из бензола.

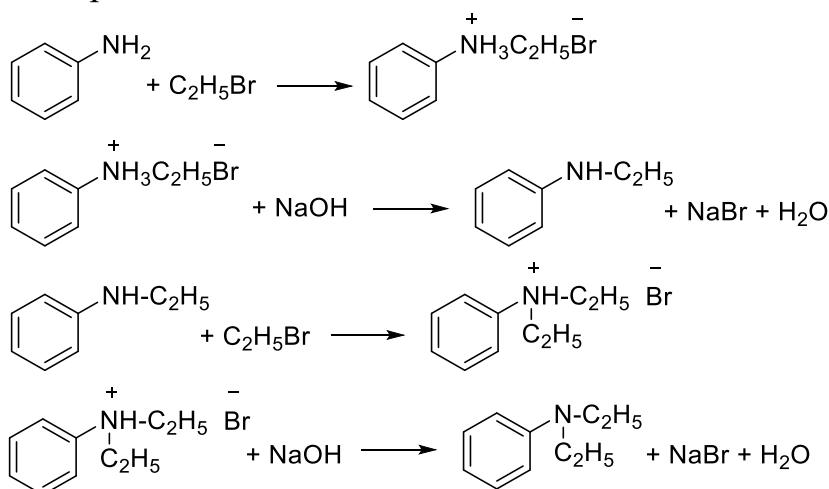
Выход фенилгидроксиламина составил 9 г.  $T_{\text{пл. (с разл.)}} = 81 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

### Варианты задания для расчёта синтеза:

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка нитробензола	0,06 МОЛЬ	7 мл	0,05 МОЛЬ	6,5 мл	0,04 МОЛЬ	8 мл	0,065 МОЛЬ	9 мл	0,03 МОЛЬ	8,5 мл

### 5.8.4. Синтез диэтиланилина

Основные реакции:



**Реактивы:**

Анилин – 9,8 мл (0,107 моль).

Бромистый этил – 21 мл (0,275 моль).

Едкий натр – 13,2 г (0,33 моль).

**Посуда:** колба круглодонная, обратный холодильник, воздушный холодильник, делительная воронка, воронка Бюхнера, колба Бунзена.

**Методика выполнения работы**

В круглодонной колбе емкостью 100 мл, снабженной обратным холодильником, кипятят смесь, состоящую из 9,8 мл свежеперегнанного анилина и 10,5 мл бромистого этила, до затвердевания реакционной массы (на это требуется приблизительно 2 ч). Колбу с реакционной массой охлаждают и в охлажденную массу приливают небольшими порциями раствор 6,6 г гидроксида натрия в 20 мл воды. Во избежание сильного разогрева колбу постоянно охлаждают на водяной бане.

Выделившийся верхний слой этиланилина отделяют при помощи делительной воронки от нижнего водного слоя. Этиланилин помещают вновь в круглодонную колбу, куда прибавляют 10,5 мл бромистого этила и вновь кипятят с обратным холодильником до затвердевания реакционной смеси. Полученную массу растворяют в воде, переносят в стакан и кипятят под тягой некоторое время для удаления избытка бромистого этила. Раствор охлаждают до комнатной температуры, к нему добавляют небольшими порциями раствор 6,6 г гидроксида натрия в 20 мл воды. Выделившийся верхний слой диэтиланилина отделяют от нижнего водного при помощи делительной воронки, сушат гидроксидом натрия, фильтруют в небольшую колбу Вюрца и перегоняют с воздушным холодильником, собирая фракцию, кипящую при 214–216 °С.

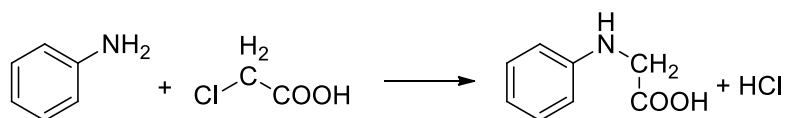
Выход диэтиланилина составил 10 г.  $T_{\text{кип}} = 216$  °С.

### Варианты задания для расчёта синтеза:

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка анилина	0,1 моль	7,5 мл	0,09 моль	6 мл	0,08 моль	8 мл	0,11 моль	6,5 мл	0,07 моль	7 мл

### 5.8.5. Синтез N-фенилглицина

Основная реакция:



**Реактивы:**

Анилин – 20,6 мл (0,23 моль).

Хлоруксусная кислота – 4,7 г (0,05 моль).

Эфир.

**Посуда:** колба круглодонная, обратный холодильник, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

**Методика выполнения работы**

В одногорлой круглодонной колбе на 100 мл, снабженной обратным холодильником, смешивают 20,6 мл анилина и 5 г хлоруксусной кислоты.

Смесь нагревают на плитке до полного растворения кислоты. Выпавший при охлаждении осадок N-фенилглицина (N-фениламиноуксусная кислота) отфильтровывают, промывают на фильтре эфиром или ароматическим углеводородом. N-Фенилглицин перекристаллизовывают из воды.

Выход N-фенилглицина составил 7 г.  $T_{\text{пл}} = 127^\circ\text{C}$ .

Варианты задания для расчёта синтеза:

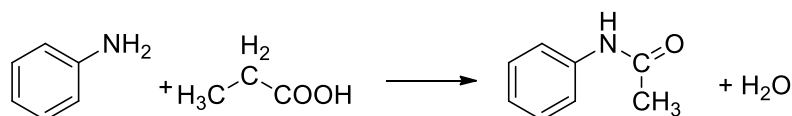
№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка анилина	0,1 моль	11 мл	0,15 моль	9 мл	0,09 моль	10 мл	0,11 моль	12 мл	0,85 моль	13 мл

### 5.8.6. Синтез ацетанилида

Ацетилирование анилина (т. е. замещение водорода на остаток уксусной кислоты – ацетил) производят при нагревании его с избытком ледяной уксусной кислоты или уксусного ангидрида.

**Метод 1 «Ацетилирование ледяной уксусной кислотой»**

Основная реакция:



**Реактивы:**

Анилин – 9,8 мл (0,107 моль).

Уксусная кислота (ледяная) – 14 мл (0,25 моль).

Активированный уголь.

**Посуда:** колба круглодонная, обратный холодильник, стакан, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

**Методика выполнения работы**

Смесь 9,8 мл анилина и 14 мл уксусной кислоты помещают в круглодонную колбу на 100 мл, снабженную обратным холодильником, и кипятят в течение 8 ч на песочной или воздушной бане. Расплавленную массу тонкой струей выливают в стакан с 250 мл воды, слегка подкисленной соляной кислотой. Выделившиеся кристаллы фильтруют на воронке Бюхнера и перекристаллизовывают из воды с добавлением активированного угля, а затем сушат на воздухе.

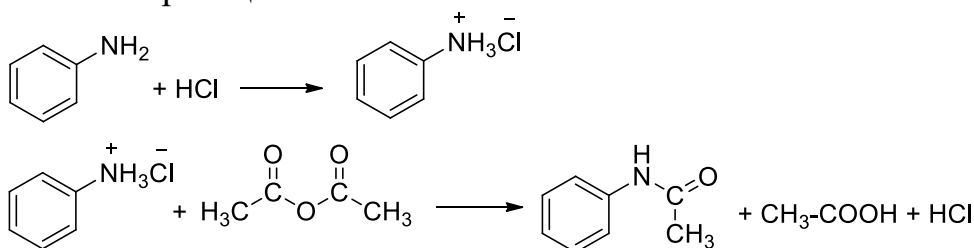
Выход ацетанилида – почти количественный.  $T_{пл} = 114\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

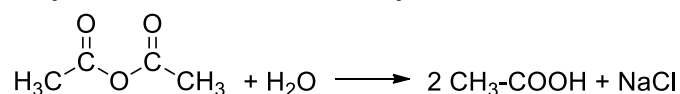
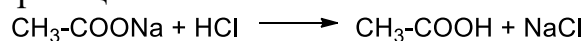
№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка анилина	0,09 МОЛЬ	6 МЛ	0,07 МОЛЬ	8 МЛ	0,08 МОЛЬ	7 МЛ	0,065 МОЛЬ	5 МЛ	0,73 МОЛЬ	9 МЛ

**Метод 2 «Ацелирование уксусным ангидридом»**

Основные реакции:



Побочные реакции:

**Реактивы:**

Анилин – 9,3 г (0,1 моль).

Уксусный ангидрид – 12,75 г (0,125 моль).

Соляная кислота (конц.) – 8,5 мл (0,1 моль).

Ацетат натрия – 15 г.

Активированный уголь.

**Посуда:** стакан, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

**Методика выполнения работы**

В стакане емкостью 500 мл с 250 мл воды приливают 8,5 мл соляной кислоты и при перемешивании стеклянной палочкой добавляют свежеперегнанный анилин. Раствор нагревают до 50 °С, приливают



уксусный ангидрид и перемешивают реакционную массу до полного растворения. После чего в раствор при перемешивании и нагревании сразу добавляют все количество ацетата натрия до полного растворения. При охлаждении раствора начинает выпадать обильный осадок ацетанилида. Осадок отфильтровывают и промывают на фильтре небольшим количеством воды. Ацетанилид перекристализовывают из воды или этанола.

Ацетанилид представляет собой блестящие кристаллические листочки со слабогучим вкусом, плохо растворим в холодной воде, растворим в горячей воде, спирте, эфире, хлороформе.

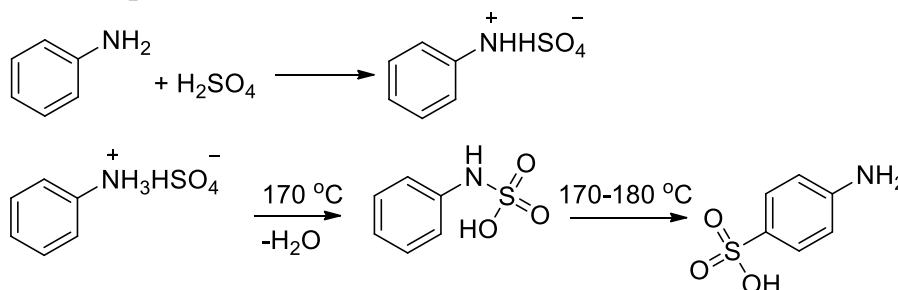
Имеет жаропонижающий эффект. Используется в органическом синтезе для получения *para*-нитроанилина и красителей.

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

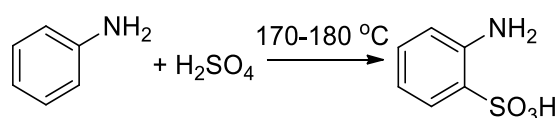
№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка анилина	0,09 моль	6 мл	0,07 моль	8 мл	0,08 моль	7 мл	0,065 моль	5 мл	0,73 моль	9 мл

**5.8.7. Синтез сульфаниловой кислоты**

Основные реакции:



Побочная реакция:



**Реактивы:**

Анилин – 9 мл (0,1 моль).

Серная кислота (конц.) – 5,6 мл (0,1 моль).

Едкий натр.

Активированный уголь.

Соляная кислота.

**Посуда:** ступка фарфоровая, фарфоровая чашка или тигель, стакан, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

**Методика выполнения работы**

Под тягой в фарфоровой ступке осторожно, малыми порциями, смешивают и тщательно растирают анилин с серной кислотой. Полученную

соль гидросульфат анилина, в виде почти сухой массы, помещают в фарфоровый тигель, прикрывают куском асбестового картона с отверстием для термометра. Вставив термометр в середину реакционной массы, нагревают на воздушной бане при 175–180 °С до тех пор, пока масса, сначала разжиженная, не станет почти сухой и твердой и проба ее при растворении в щелочи не будет выделять анилин. Обычно реакция заканчивается в течение 3–4 ч.

Полученную сульфаниловую кислоту еще горячей извлекают из фарфоровой чашки и измельчают. Затем ее растворяют в разбавленном растворе 4 г едкого натра. Раствор обесцвечивают кипячением с активированным углем, фильтруют и осаждают сульфаниловую кислоту добавлением 20%-й соляной кислоты до кислой реакции (по конго). Выпавшие бесцветные кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды.

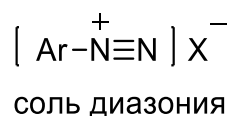
Выход сульфаниловой кислоты составил 12 г.  $T_{пл. с разл} = 280–300$  °С.

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка анилина	0,13 моль	10 мл	0,13 моль	11 мл	0,12 моль	8 мл	0,11 моль	12 мл	0,126 моль	8,5 мл

### 5.9. Получение diaзосоединений и синтеза на их основе

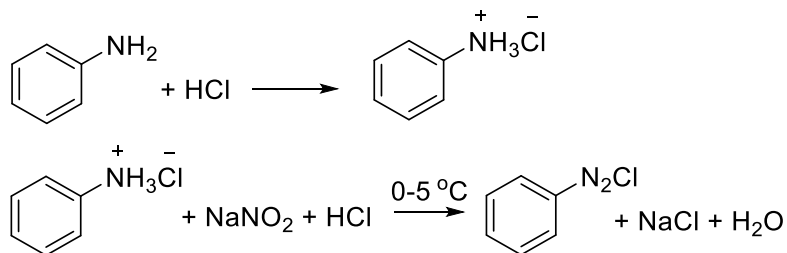
Ароматические diaзосоединения – класс органических соединений общей формулы  $ArN_2^+X^-$ , где Ar – любой ароматический радикал, X – любой из многочисленных анионов, таких как  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $HSO_4^-$  и т. д.:



Первые ароматические diaзосоединения – непрочные продукты реакции азотистой кислоты с солями анилинов – были открыты Гриссом в 1858–1862 гг.

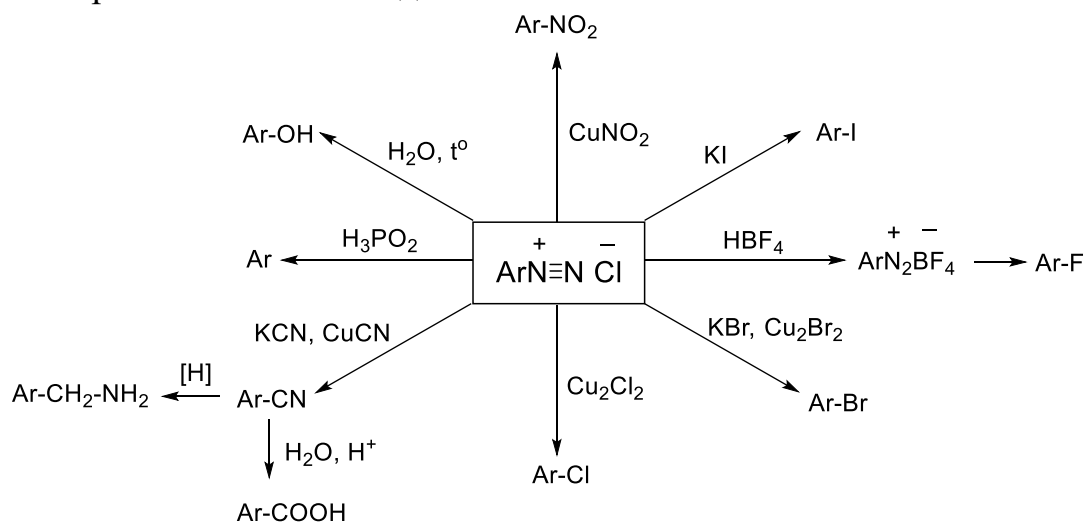
Diazониевые соли являются солями сильных оснований, сходных с четвертичными аммониевыми солями, поэтому принимают, что электронный заряд diaзоний-иона находится у атома азота, связанного с фенильным остатком.

Все первичные ароматические амины с аминогруппой в ядре характеризуются способностью к реакции diaзотирования, в результате которого образуются неустойчивые соли diaзония. Реакции diaзотирования проводятся при низких температурах (0–5 °С) в сильно кислой среде под действием нитрита натрия.



Различают следующие реакции диазосоединений:

1. *Протекающие с выделением азота.* Соли диазония при нагревании теряют азот и диазогруппы замещаются при этом на различные нуклеофильные заместители. Это открывает путь к синтезу из аминов самых разнообразных классов соединений.



2. *Протекающие без выделения азота.* Реакции диазосоединений, протекающие без выделения азота, приводят к получению азосоединений. Азосоединения – класс органических соединений общей формулы  $\text{R}^1-\text{N}=\text{N}-\text{R}^2$ .

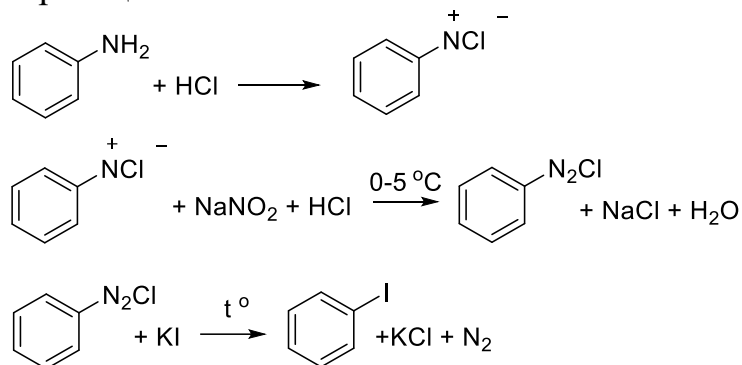
Ароматические азосоединения интенсивно окрашены и применяются в качестве красителей и пигментов. Красители, относящиеся к азосоединениям, называют азокрасителями. Они характеризуются обязательным наличием одной или нескольких азогрупп  $-\text{N}=\text{N}-$  в своём составе.

Азокрасители являются важнейшим классом красителей, к которым относятся более половины всех выпускающихся синтетических красителей. Не существует природных красителей, относящихся к этому классу. Получают азокрасители, как и азосоединения, обычно реакцией диазотирования с последующим азосочетанием.

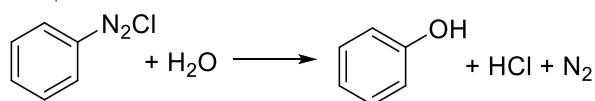
Азокрасители бывают почти всех возможных цветов и оттенков, а также используются во всех технических областях применения красителей. Например, их применяют для окраски разнообразных волокон, пластмасс, бумаги, в качестве пигментов для цветных карандашей, лаков и красок.

### 5.9.1. Синтез иодбензола

Основная реакция:



Побочная реакция:



#### **Реактивы:**

Анилин – 9 мл (0,1 моль).

Соляная кислота (конц.) – 8,6 мл (0,1 моль).

Нитрит натрия – 8 г (0,12 моль).

Иодид калия – 20 г (0,12 моль).

Едкий натрий, хлористый кальций.

**Посуда:** стакан, обратный холодильник, капельная воронка, делительная воронка, прибор для перегонки с водяным паром, прибор для простой перегонки, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

#### **Методика выполнения работы**

1. *Проведение реакции диазотирования.* В стакане емкостью 300 мл смешивают соляную кислоту с 50 мл воды и прибавляют 9 мл свежеперегнанного анилина. К раствору, охлажденному льдом до температуры 1–2 °С, при интенсивном перемешивании прикапывают раствор 8 г нитрита натрия в 40 мл воды, следя за тем, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 5 °С и не выделялись окислы азота. Конец диазотирования контролируют по иодкрахмальной бумаге (посинение).

Во время диазотирования стакан должен постоянно находиться в смеси льда с водой; в случае повышения температуры в раствор бросают кусочки льда.

2. *Проведение реакции замещения диазогруппы на иод с выделением азота.* Полученный раствор соли диазония переносят в колбу емкостью 500 мл, где медленно при перемешивании смешивают с раствором 20 г иодида калия в 25 мл воды и оставляют стоять в течение нескольких часов при охлаждении.

Затем колбу соединяют с обратным холодильником и нагревают на умеренно кипящей водяной бане до прекращения выделения азота.

После чего реакционную массу охлаждают и подщелачивают концентрированным раствором едкого натрия до сильнощелочной реакции, чтобы связать образовавшийся в качестве побочного продукта фенол. Иодбензол перегоняют с водяным паром, при этом необходимо обратить внимание на то, чтобы подводящая пар трубка доходила почти до самого дна колбы.

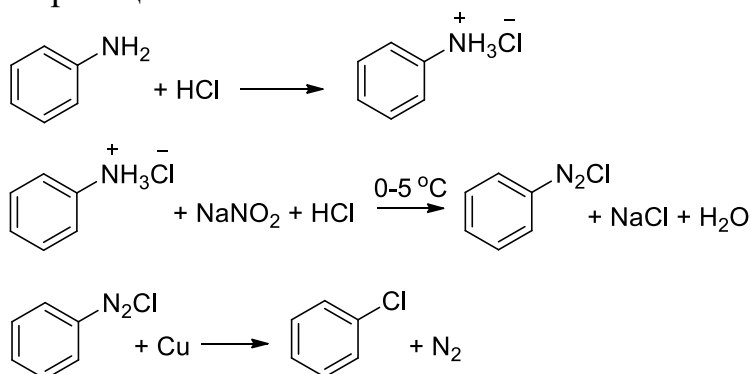
Перегнаный иодбензол при помощи делительной воронки отделяют от воды и сушат хлористым кальцием, после чего перегоняют с воздушным холодильником. Выход иодбензола составил 18 г.

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка анилина	0,09 МОЛЬ	6 МЛ	0,07 МОЛЬ	8 МЛ	0,08 МОЛЬ	7 МЛ	0,065 МОЛЬ	5 МЛ	0,73 МОЛЬ	9 МЛ

**5.9.2. Синтез хлорбензола**

Основные реакции:



**Реактивы:**

Анилин – 19,6 мл (0,215 моль).

Соляная кислота (конц.) – 70 мл (0,82 моль).

Нитрит натрия – 15 г (0,217 моль).

Медь (порошок) – 13 г.

Эфир.

**Посуда:** стакан, обратный холодильник, капельная воронка, делительная воронка, прибор для перегонки с водяным паром, прибор для простой перегонки, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

**Методика выполнения работы**

1. *Проведение реакции diaзотирования.* В стакан емкостью 400 мл загружают 19,6 мл анилина, приливают 30 мл воды и при перемешивании 70 мл концентрированной соляной кислоты. Содержимое стакана охлаждают до 5 °С и продолжают перемешивать, пока не образуется кашица из соли анилина. Затем при интенсивном перемешивании прикапывают раствор 15 г нитрита натрия в 30 мл воды, следя за тем, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 5 °С и не

выделялись окислы азота. Конец диазотирования контролируют по иодкрахмальной бумаге (посинение).

Во время диазотирования стакан должен постоянно находиться в смеси льда с водой; в случае повышения температуры в раствор бросают кусочки льда.

2. *Проведение реакции замещения диазогруппы на хлор с выделением азота.* По окончании диазотирования, не вынимая стакан из ледяной воды, к смеси небольшими порциями прибавляют 3 г медного порошка. Начинается бурное выделение азота. Когда выделение азота станет слабым, стакан вынимают из бани и при перемешивании добавляют оставшуюся медь. Сразу же после этого реакционную массу переносят в литровую круглодонную колбу, а затем отгоняют хлорбензол с водяным паром. Перегонку проводят до тех пор, пока не перестанут выделяться маслянистые капли хлорбензола. Затем дистиллят охлаждают и полученный хлорбензол отделяют от воды на делительной воронке. Водный раствор два раза экстрагируют эфиром порциями по 20 мл. Эфирные вытяжки соединяют с хлорбензолом и сушат хлористым кальцием. Сначала из вытяжки на водяной бане отгоняют эфир, а затем, убрав водяную баню, перегоняют хлорбензол, собирая фракции в интервале 127–133 °С.

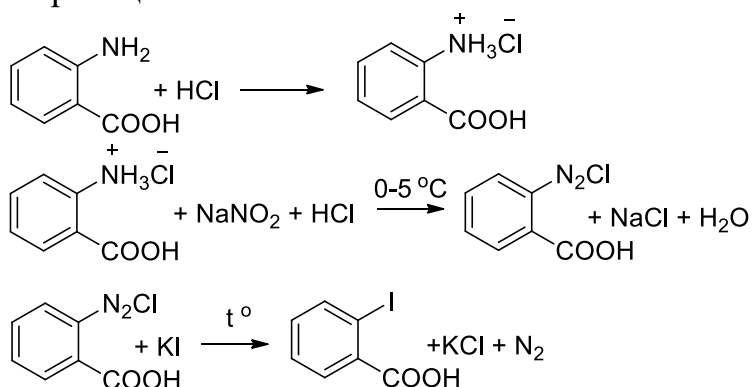
Выход хлорбензола составил 13,5 мл.  $T_{\text{кип}} = 131\text{ °С}$ .

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка анилина	0,1 моль	11 мл	0,15 моль	9 мл	0,09 моль	10 мл	0,11 моль	12 мл	0,85 моль	13 мл

### 5.9.3. Синтез орто-иодбензойной кислоты

Основные реакции:



**Реактивы:**

Антралиловая кислота – 4,8 г (0,035 моль).

Соляная кислота (конц.) – 14 мл (0,16 моль).

Нитрит натрия – 2,5 г (0,036 моль).

Иодид калия – 7,2 г (0,043 моль).

**Посуда:** стакан, обратный холодильник, капельная воронка, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

**Методика выполнения работы**

1. *Проведение реакции diaзотирования.* В стакан ёмкостью 100 мл вносят 4,8 г антралиловой кислоты и 14 мл концентрированной соляной кислоты. Добавляют 6 г толченого льда и 6 мл воды. Стакан с реакционной смесью помещают в баню со льдом и солью и охлаждают до 0 °С (синтез ведут в вытяжном шкафу). После этого осторожно, по каплям, приливают раствор 2,5 г нитрита натрия в 4,5 мл воды, следя за тем, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 5 °С и не выделялись окислы азота.

2. *Проведение реакции замещения диазогруппы на иод с выделением азота.* Полученный раствор соли диазония переносят в колбу емкостью 500 мл и туда медленно при перемешивании приливают раствор 7,2 г иодида калия в 9 мл воды. Затем реакционную смесь нагревают в течение 2 ч на кипящей водяной бане и оставляют на ночь. На следующий день отфильтровывают на воронке Бюхнера осадок, промывают его сначала на фильтре 20 мл воды, затем 5 мл 50%-го раствора NaHCO<sub>3</sub> и снова водой, после чего отфильтровывают и сушат на воздухе.

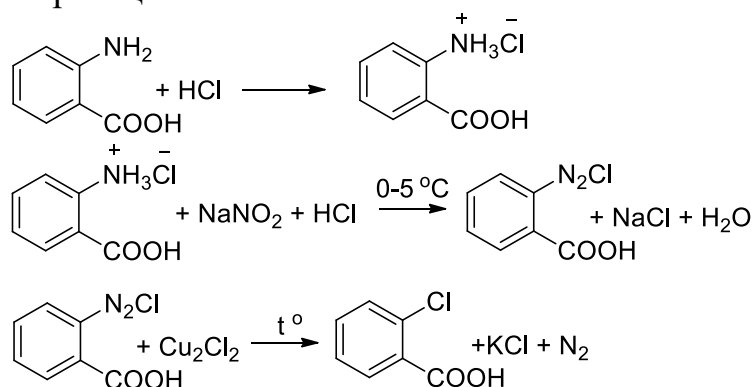
Выход орто-иодбензойной кислоты составил 6 г.  $T_{пл} = 162\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка антралиловой кислоты	0,04 моль	5 г	0,025 моль	6 г	0,03 моль	4,5 г	0,021 моль	5,5 г	0,031 моль	6,4 г

**5.9.4. Синтез орто-хлорбензойной кислоты**

Основные реакции:



**Реактивы:**

Антралиловая кислота – 10 г (0,073 моль).

Соляная кислота (конц.) – 25 мл (0,285 моль).

Нитрит натрия – 6,5 г (0,084 моль).

Хлорид калия – 7,2 г (0,043 моль).

**Посуда:** стакан, обратный холодильник, капельная воронка, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

**Методика выполнения работы**

1. *Поведение реакции диазотирования.* В стакане емкостью 300 мл смешивают 10 г антраниловой кислоты, 25 мл концентрированной соляной кислоты, 30 мл воды, 20 г льда. При охлаждении и непрерывном перемешивании из капельной воронки по каплям прибавляют раствор 6,5 г нитрита натрия в 30 мл воды (конец воронки должен быть в жидкости). Окончание диазотирования определяют по иодкрахмальной бумаге (немедленное синее окрашивание).

2. *Проведение реакции замещения диазогруппы на хлор с выделением азота.* Полученный прозрачный раствор соли диазония медленно при перемешивании вливают в раствор 3,5 г  $\text{CuCl}_2$  в 8 мл концентрированной соляной кислоты. При этом происходит сильное вскипание (выделение азота) и одновременно осаждается *орто*-хлорбензойная кислота. По окончании реакции осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством холодной воды и хорошо отжимают на фильтре. Полученный продукт перекристаллизовывают из воды.

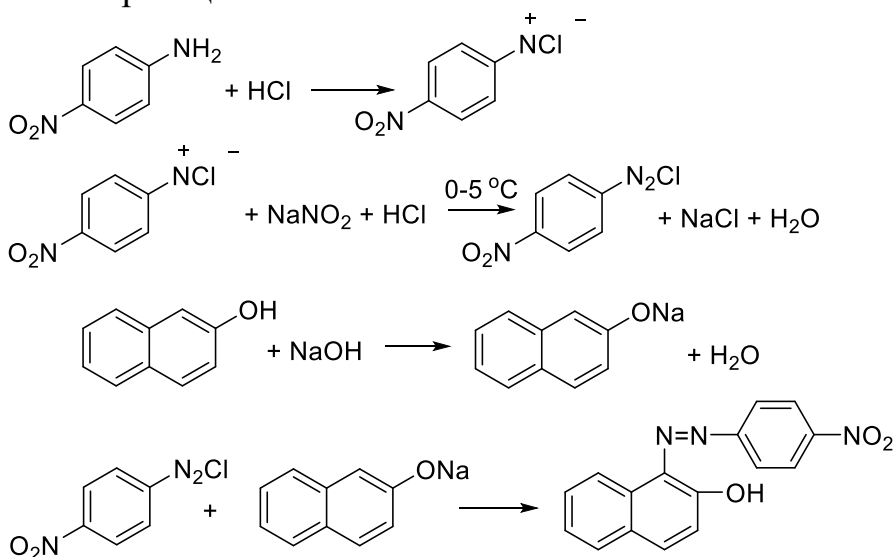
Выход *орто*-хлорбензойной кислоты составил 8 г.  $T_{\text{пл}} = 140\text{--}142\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка антраниловой кислоты	0,06 моль	7 г	0,07 моль	6 г	0,08 моль	7,5 г	0,09 моль	8 г	0,065 моль	6,6 г

**5.9.5. Синтез *пара*-нитроанилинового красного (*пара*-нитробензолазо- $\beta$ -нафтола)**

Основные реакции:





**Реактивы:**

*пара*-Нитроанилин – 1,8 г (0,013 моль).

Соляная кислота (1н раствор) – 25 мл (0,285 моль).

Нитрит натрия – 0,9 г (0,01 моль).

$\beta$ -Нафтол – 1,9 г.

Ацетат натрия – 1,8 г.

Гидроксид натрия (30%-й раствор) – 45 мл.

**Посуда:** ступка фарфоровая с пестиком, стакан фарфоровый, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

**Методика выполнения работы**

1. *Проведение реакции diaзотирования.* В ступке растирают в мелкий порошок 1,8 г *пара*-нитроанилина и туда же приливают 25 мл 1н раствора соляной кислоты. Полученную смесь растирают пестиком, а затем кашицеобразную массу переносят в фарфоровый стакан на 200 мл. Ступку и пестик обмывают 12 мл воды и сливают промывную воду в стакан с основной реакционной массой. Стакан охлаждают в бане с ледяной водой до 0–5 °С. Затем в охлажденную массу по каплям при интенсивном перемешивании приливают раствор 0,9 г нитрита натрия в 5 мл воды. Полученный раствор diaзосоединения фильтруют при помощи воронки Бюхнера.

2. *Проведение реакции азосочетания.* В стакане растворяют 1,9 г  $\beta$ -нафтола в 10 мл 30%-го раствора гидроксида натрия, добавляя туда же небольшое количество горячей воды до исчезновения осадка  $\beta$ -нафтола.

К профильтрованному раствору diaзосоединения приливают раствор 1,8 г ацетата натрия в 2 мл воды. Затем в реакционную массу медленно, небольшими порциями, при перемешивании приливают предварительно приготовленный щелочной раствор  $\beta$ -нафтола. Выделившийся после этого краситель оставляют стоять 30 мин, после чего отфильтровывают, тщательно промывают водой на воронке Бюхнера и сушат на воздухе. Препарат после сушки легко растирается в ярко-красный порошок.

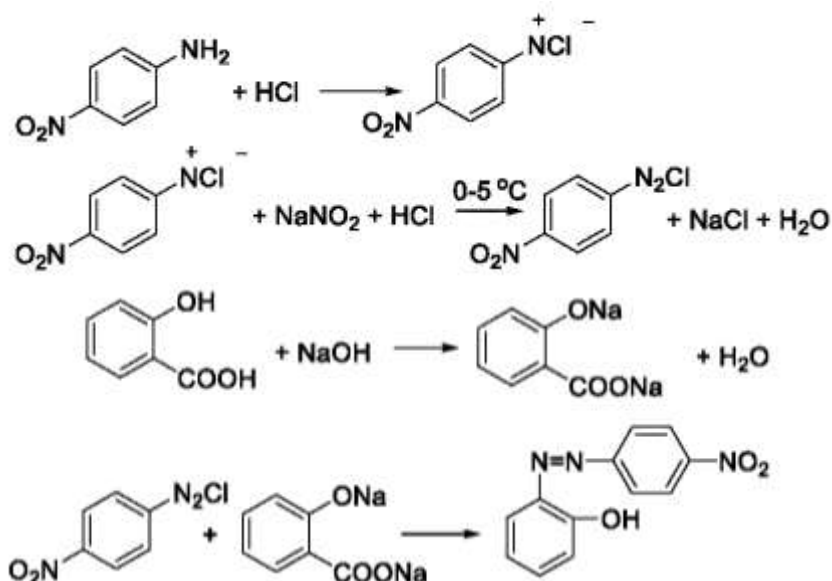
Выход полученного красителя *пара*-нитроанилинового красного составил 3,8 г.

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка <i>пара</i> -нитроанилина	0,015 моль	1,7 г	0,016 моль	1,6 г	0,02 моль	1,55 г	0,01 моль	1,4 г	0,0135 моль	1,65 г

### 5.9.6. Синтез 4-гидрокси-3-карбоксихазобензола

Основные реакции:



#### **Реактивы:**

Анилин – 9,1 мл (моль).

Соляная кислота (конц.) – 22,5 мл.

Нитрит натрия – 1,5 г.

Салициловая кислота – 2,5 г.

Ацетат натрия – 1,8 г.

Гидроксид натрия (36%-й раствор) – 16 мл.

Карбонат натрия.

**Посуда:** стакан фарфоровый, стакан химический, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

#### **Методика выполнения работы**

В фарфоровом стакане растворяют 9,1 мл анилина в смеси 22,5 мл соляной кислоты и 22,5 мл воды. Раствор охлаждают до 0 °С и при перемешивании приливают охлажденный раствор 7 г нитрита натрия в 20 мл воды. Конец реакции диазотирования контролируют по иодкрахмальной бумаге.

Через 10 мин после окончания диазотирования в реакционную массу осторожно вносят 2 г соды, после чего раствор должен давать слабокислую реакцию по универсальной индикаторной бумаге.

Раствор диазосоединения при перемешивании постепенно приливают к охлажденному до 0 °С раствору 13,8 г салициловой кислоты в 16,5 мл 36%-го раствора гидроксида натрия и 35 мл воды, к которому добавлено еще 1 г соды, при этом температура должна поддерживаться не выше 5 °С.

Через 2 ч выпавший оранжево-желтый азокраситель отфильтровывают, тщательно промывают водой на воронке Бюхнера и сушат на воздухе.

Выход полученного красителя 4-гидрокси-3-карбок시아зобензола количественный.

### 5.10. Получение гетероциклических соединений

Гетероциклическими органическими соединениями называют соединения, содержащие циклы, в которых один или большее число атомов являются элементами, отличными от углерода и называемыми гетероатомами.

Гетероциклы, содержащие в качестве гетероатомов N, O, S, изучены более подробно, чем циклы с P, Sn и Si в качестве гетероатомов.

Наибольшее значение имеют гетероциклические соединения, в которых атомы N, O, S входят в состав шести- и пятичленных колец. Эти соединения по своему строению и свойствам могут быть аналогами циклопарафинов, но важнее формально непредельные гетероциклы, являющиеся аналогами ароматических соединений.

Гетероциклические ароматические соединения, как и бензол, более склонны к реакциям замещения, чем к реакциям присоединения. Вступают в типичные для бензола реакции галогенирования, сульфирования, нитрования, реакции Фриделя–Крафтса и т. д. Довольно устойчивы по отношению к восстановителям и окислителям. Указанные особенности в химическом поведении определяются наличием в кольцах электронного секстета.

Шесть  $\pi$ -электронов в шестичленных гетероциклах (пиридин, хинолин и др.) образуют, как в бензоле, общее электронное облако.

В случае пятичленных гетероциклов (фуран, пиррол, тиофен и др.) ароматический секстет образуется за счёт электронной пары гетероатома и двух электронных пар  $\pi$ -связей. Такие пятичленные гетероциклы по свойствам сходны с производными бензола, имеющими электронодонорные заместители. Шестичленные гетероциклы типа пиридина, хинолина по реакционной способности сходны с производными бензола, дезактивированными электроноакцепторами (например, с нитробензолом).

Химия гетероциклических соединений имеет очень важное теоретическое значение.

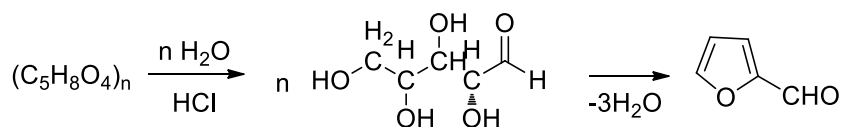
Чрезвычайно большое число гетероциклических соединений встречается в природе, а также синтезируется в больших масштабах в производстве красителей и лекарственных препаратов. Многие из этих соединений выполняют важнейшие физиологические функции в организме растений и животных.

Главные процессы создания гетероциклических колец – это различные реакции конденсации, идущие с выделением простых молекул – воды, спирта и т. д.

Ниже приведены методики получения некоторых ароматических гетероциклических азот- и кислородсодержащих соединений.

### 5.10.1. Синтез фурфурола

Основная реакция:



**Реактивы:**

Отруби – 300 г.

Серная кислота (конц.) – 150 мл.

Сода, сульфат натрия, эфир.

**Посуда:** колба круглодонная, холодильник Либиха, колба Вюрца, стакан, плоскодонная колба.

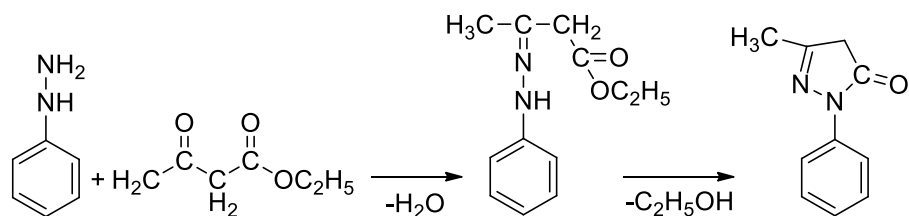
**Методика выполнения работы**

В колбе на 1,5 л смешивают 300 г отрубей с разбавленной серной кислотой (150 мл серной кислоты в 800 мл воды). Затем собирают установку для простой перегонки. При нагревании из смеси отгоняют 900 мл жидкости, которую нейтрализуют содой, после чего в смесь добавляют 250 г поваренной соли и перемешивают до полного ее растворения. Из полученного раствора повторно отгоняют 300 мл водного раствора фурфурола. Дистиллят насыщают поваренной солью и дважды экстрагируют эфиром (порциями по 40 мл). Верхний эфирный слой отделяют от нижнего водного на делительной воронке. Эфирные вытяжки высушивают сульфатом натрия, эфир отгоняют на горячей водяной бане, остаток переносят в колбу Вюрца и с использованием воздушного холодильника перегоняют фурфурол, собирая фракцию при 160–162 °С.

Выход фурфурола составил 7 г.

### 5.10.2. Синтез 1-фенил-3-метил-5-пиразолона

Основная реакция:



**Реактивы:**

Фенилгидразин – 7 мл (0,071 моль).

Ацетоуксусный эфир – 9 мл (0,071 моль).

Этиловый спирт (96 %) – 12 мл.

**Посуда:** колба круглодонная трехгорлая, обратный холодильник, механическая мешалка, капельная воронка.

**Методика выполнения работы**

В колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой, загружают 7 мл свежеперегнанного фенилгидразина и при хорошем перемешивании добавляют из капельной воронки 9 мл свежеперегнанного ацетоуксусного эфира, предварительно разбавленного 12 мл этилового спирта.

Реакционную смесь нагревают на водяной бане до тех пор, пока взятая проба не будет застывать целиком в кристаллическую массу, что достигается после нагревания в течение 4–6 ч. Далее содержимое колбы выливают в фарфоровую чашку, где фенилметилпиразолон при охлаждении закристаллизовывается. Кристаллическую массу фенилметилпиразолон отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают этиловым спиртом до белого цвета.

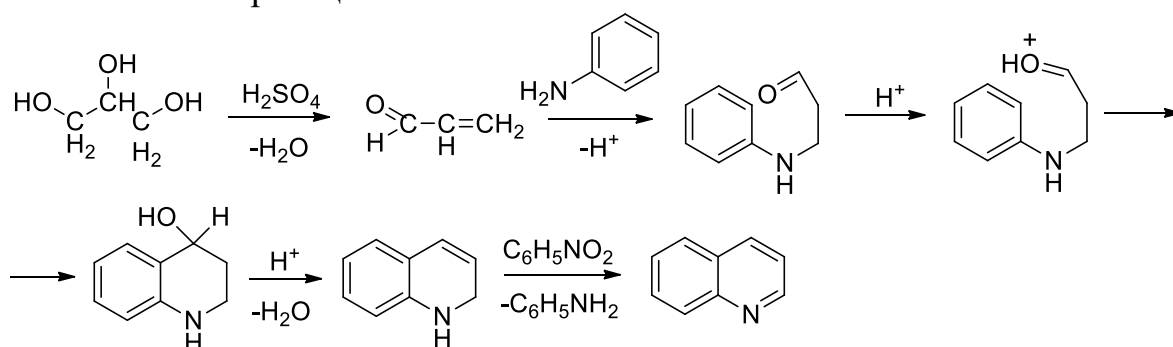
Если фенилметилпиразолон остается окрашенным, его перекристаллизовывают из спирта, причем на каждые 10 весовых частей продукта берут 6 весовых частей спирта. Выход 1-фенил-3-метил-5-пиразолон составил 10 г.

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка фенилгидразина	0,05 моль	5 мл	0,06 моль	6 мл	0,04 моль	4,5 мл	0,055 моль	5,5мл	0,065 моль	6,5 мл

**5.10.3. Синтез хинолина**

Основные реакции:



**Реактивы:**

- Анилин – 21,6 мл (0,071 моль).
- Нитробензол – 14 мл (0,071 моль).
- Глицерин – 67 мл (0,92 моль).
- Серная кислота (конц.) – 22 мл.

Сернокислое железо закисное – 5 г.

Гидроксид натрия.

**Посуда:** колба круглодонная, обратный холодильник, прибор для перегонки с водяным паром, делительная воронка, колба Вюрца, холодильник Либиха.

**Методика выполнения работы:**

1. *Проведение реакции Скраупа.* В круглодонную колбу на 500 мл, снабженную обратным холодильником, загружают реагенты в следующей последовательности: 5 г сернокислого железа закисного ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), 67 мл глицерина, 21,6 мл анилина, 14 мл нитробензола, 22 мл серной кислоты. Смесь тщательно перемешивают и, соединив колбу с обратным холодильником, нагревают на плитке до начала реакции (выделение пузырьков), после чего нагрев прекращают, а реакция продолжается с достаточным саморазогреванием. После того как смесь в колбе прекратит кипеть, необходимо возобновить нагрев и кипятить ее еще 2,5 ч, после этого считается, что реакция Скраупа завершена.

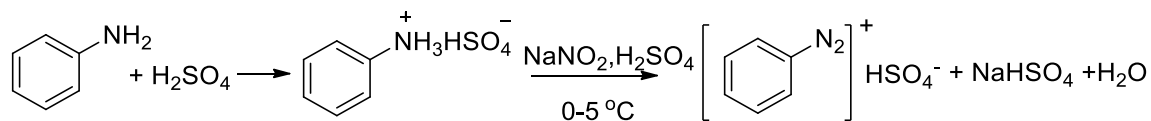
2. *Выделение хинолина из реакционной смеси и его очистка:*

• **Отделение нитробензола.** Реакционную смесь охлаждают до  $100^\circ\text{C}$ , затем переливают ее в колбу на 1,5 л и отгоняют непрореагировавший нитробензол из кислой реакционной массы с водяным паром. Анилин и хинолин при этом не перегоняются, т. к. находятся в виде солей – кислого сернокислого анилина и хинолина.

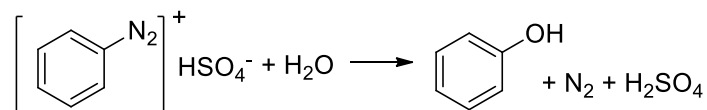
Нитробензол перегоняют с водяным паром до тех пор, пока в дистиллят не перестанут поступать масляные капли.

• **Выделение анилина и хинолина из их солей.** После отгонки нитробензола в колбе остается смесь анилина и хинолина, которую слегка охлаждают и подщелачивают 100 мл 40%-го раствора гидроксида натрия до сильнощелочной реакции. Затем колбу вновь соединяют паробразователем и отгоняют смесь анилина и хинолина, которые получились в результате нейтрализации их сернокислых солей.

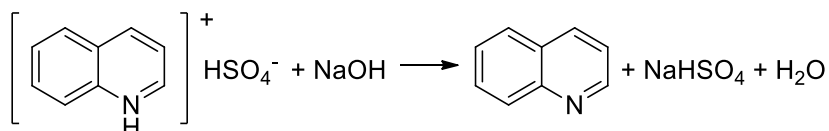
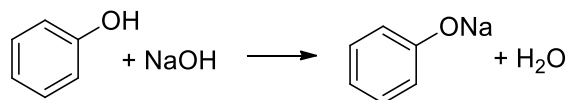
• **Разделение анилина и хинолина.** Дистиллят, содержащий анилин и хинолин, подкисляют 28 мл серной кислоты до явно кислой реакции и охлаждают льдом до  $5^\circ\text{C}$ . Затем в колбу приливают 10%-й раствор нитрита натрия до появления реакции на свободную азотистую кислоту (посинение иодкрахмальной бумаги). При этом анилин диазотируется, хинолин остается без изменения



Реакционную смесь нагревают на водяной бане до прекращения выделения азота и образования фенола.



Затем раствор в колбе подщелачивают концентрированным раствором гидроксида натрия для перевода фенола в фенолят натрия, а сернокислого хинолина – в хинолин.



Полученный после нейтрализации хинолин перегоняют с водяным паром. Фенолят натрия не будет отгоняться, т. к. он хорошо растворим в воде.

• **Очистка хинолина.** Дистиллят экстрагируют эфиром, а затем эфирные вытяжки сушат твердым гидроксидом натрия. Высушенный экстракт хинолина в эфире переносят в колбу Вюрца и, отогнав эфир на водяной бане без плитки, перегоняют хинолин с воздушным холодильником при 235–239 °С.

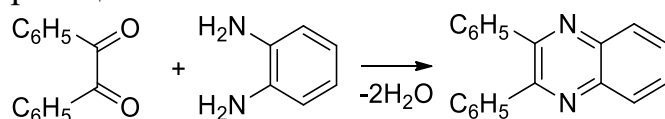
Выход хинолина составил 20 г.  $T_{\text{кип}} = 237$  °С.

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка анилина	0,1 моль	11 мл	0,15 моль	9 мл	0,09 моль	10 мл	0,11 моль	12 мл	0,85 моль	13 мл

#### 5.10.4. Синтез 2,3-дифенилхиноксалина

Основные реакции:



**Реактивы:**

Бензил – 4,2 г (0,02 моль).

орто-Фенилендиамин – 2,1 г (0,019 моль).

**Посуда:** колба круглодонная, обратный холодильник.

**Методика выполнения работы**

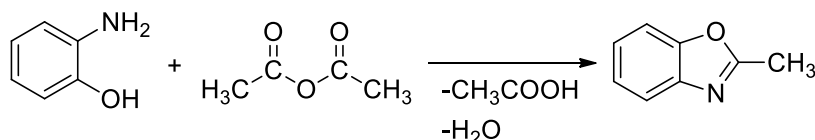
В круглодонную длинногорлую колбу емкостью 100 мл помещают 4,2 г бензила и 2,1 г орто-фенилендиамина. Смесь нагревают 10 мин на паровой бане. Вначале реакционная смесь расплавляется, а затем застывает в виде светло-коричневой массы. Затем 2,3-дифенилоксалин очищают перекристаллизацией из спирта.

Выход 2,3-дифенилоксалина составил 3,6 г.

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка бензила	0,019 моль	4,5 г	0,025 моль	4 г	0,03 моль	3,6 г	0,021 моль	4,3 г	0,031 моль	3,8 г

**5.10.5. Синтез 2-метилбензоксазола**



**Реактивы:**

*орто*-Аминофенол – 5 г (0,046 моль).

Уксусный ангидрид – 11,6 мл (0,123 моль).

Раствор карбоната калия (конц.), эфир.

**Посуда:** колба круглодонная, обратный холодильник, колба Вюрца, установка для простой перегонки.

**Методика выполнения работы**

В круглодонную колбу емкостью 100 мл вносят 5 г *орто*-аминофенола и затем медленно при охлаждении ледяной водой добавляют 11,6 мл уксусного ангидрида. Смесь кипятят с обратным холодильником в течение 30 мин, а затем собирают установку для простой перегонки и собирают фракцию с температурой кипения 140–210 °С. После окончания перегонки эту фракцию встряхивают с насыщенным водным раствором карбоната калия до появления щелочной реакции (осторожно – выделяется двуокись углерода!) и экстрагируют 50 мл эфира. Экстракт высушивают над карбонатом калия. Эфир отгоняют, а остаток перегоняют при температуре 200–202 °С.

Выход 2-метилбензоксазола составил 4,5 г.  $T_{\text{кип.}} = 200\text{--}202\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Варианты задания для расчёта синтеза:**

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Загрузка <i>орто</i> -амино-фенола	0,04 моль	3,8 г	0,05 моль	4 г	0,03 моль	4,5 г	0,035 моль	5,5 г	0,041 моль	4,2 г



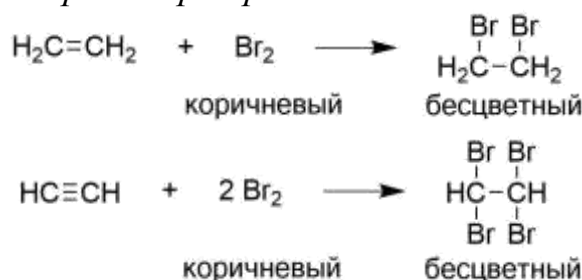
## 6. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Для определения принадлежности неизвестного вещества к тому или иному классу соединений проводят **функциональный (качественный) анализ**. Качественные реакции – это реакции, позволяющие отнести органическое соединение к определенному классу. Реакции должны сопровождаться видимыми изменениями: появление, исчезновение или изменение окраски, выделение газа, выпадение или исчезновение осадка. Кроме того, качественные реакции должны протекать быстро и не требовать сложного оборудования. Как правило, качественные реакции проводятся в пробирках.

### 6.1. Качественные реакции на непредельные связи

К непредельным соединениям относят алкены, диены, алкины. Такие соединения лучше всего идентифицировать по обесцвечиванию бромной воды или раствора брома в четыреххлористом углероде или холодного разбавленного раствора перманганата калия (проба Байера).

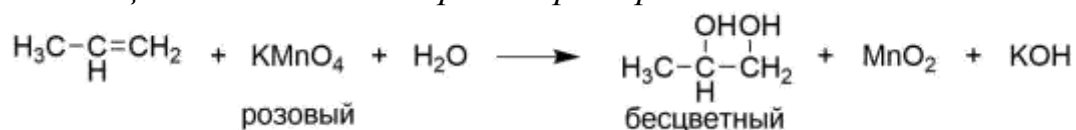
*Обесцвечивание раствора брома*



#### **Методика выполнения работы**

В пробирку поместите 1–2 мл бромной воды, добавьте несколько капель гептена-1 или гексена-1. Взболтайте смесь. Взболтайте смесь и обратите внимание на изменение окрашивания.

*Обесцвечивание водного раствора перманганата калия*



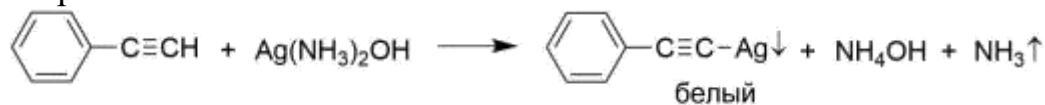
#### **Порядок выполнения работы**

В пробирку поместите 1–2 мл водного раствора  $\text{KMnO}_4$ , добавьте несколько капель гептена-1 или гексена-1. Взболтайте смесь и обратите внимание на изменение окрашивания.

*Качественные реакции на концевую тройную связь*

Алкины с тройной связью на конце молекулы называют терминальными алкинами. Они проявляют свойства кислот, т. е. способны замещать водород при углероде с тройной связью на металл и образовывать соли –

ацетилениды. Ацетилениды тяжелых металлов не растворимы в водных растворах.



### **Порядок выполнения работы**

В пробирку поместите 1 мл фенниацетилена и несколько капель  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ . Встряхните пробирку. Обратите внимание на выпадение осадка.

## **6.2. Качественные реакции на органические галогениды**

*Проба Бейльштейна* – качественный метод определения галогенов (кроме фтора) в исследуемом образце. Метод основан на образовании летучих галогенидов меди, окрашивающих пламя в зелёный цвет. Благодаря простоте проведения, проба широко использовалась для экспресс-анализа органических галогенидов. Появление зеленой окраски обусловлено взаимодействием оксида меди (II) с галогенсодержащими органическими соединениями и продуктами их окисления, которое приводит к образованию летучих галогенидов меди (I), окрашивающих пламя:



Некоторые органические соединения, не содержащие галогенов, но образующие летучие соединения меди, также способны давать положительную пробу Бейльштейна (оксихинолин, нитрилы, мочевины и тиомочевины и т. п.).

### **Порядок выполнения работы**

На конце медной проволоки делают петлю и прокалывают ее в пламени горелки до тех пор, пока она не перестанет окрашивать пламя в зеленый цвет. Затем проволоку охлаждают, петельку смачивают или посыпают исследуемым веществом и снова вносят в пламя. В случае присутствия в пробе галогена пламя окрашивается в зеленый (или сине-зеленый) цвет. Хлориды и бромиды меди окрашивают пламя в сине-зеленый цвет, иодид меди – в зеленый цвет.

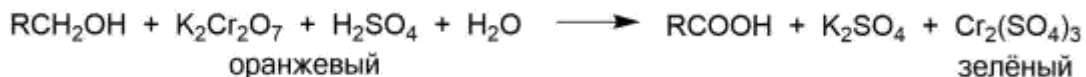
## **6.3. Качественные реакции на спирты**

По количеству гидроксильных групп различают спирты одноатомные и многоатомные.

### **6.3.1. Качественные реакции на одноатомные спирты**

#### *Окисление спирта хромовой смесью*

Первичные и вторичные спирты легко окисляются хромовым ангидридом или бихроматом в водном растворе серной кислоты. В течение нескольких секунд прозрачный оранжевый раствор становится голубовато-зеленым и мутнеет. Третичные спирты данной реакции не проявляют.



### **Порядок выполнения работы**

В пробирку вносят 2 мл этанола, добавляют 1 мл 2н раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 2 мл 0,5н раствор  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Взбалтывают смесь и следят за изменением окрашивания.

### *Реакция спиртов с активными металлами*

Спирты являются слабыми кислотами, более слабыми, чем вода. Поэтому они не реагируют с гидроксидом натрия. Обнаружить кислотные свойства спиртов, т. е. непосредственно заместить водород гидроксильной группы на металл, можно лишь при действии на спирты натрия и калия. При этом образуются соли спиртов, называемые алкоголятами. Видимым результатом такой реакции является растворение металла и выделение пузырьков водорода. Водный раствор алкоголята натрия можно обнаружить по реакции с фенолфталеином, который в щелочной среде дает фиолетовое окрашивание.

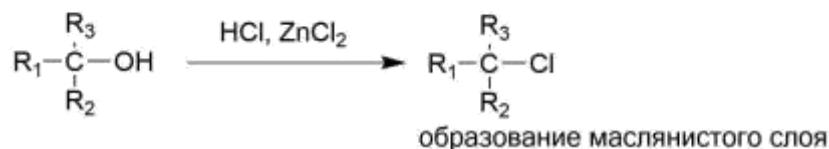
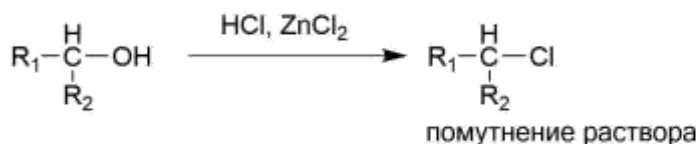
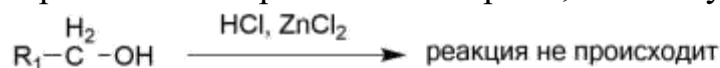


### **Порядок выполнения работы**

Поместить 1–2 мл спирта на чашу Петри и добавить очищенные от керосина и от корочек маленькие кусочки металлического натрия. После растворения всего натрия прибавить равный объем воды и несколько капель фенолфталеина. В ходе выполнения работы следят за выделением пузырьков водорода и изменением окрашивания после добавления фенолфталеина.

### *Реакция спиртов с реактивом Лукаса (проба Лукаса)*

Для того чтобы установить, является ли контрольное вещество первичным, вторичным или третичным спиртом, используют пробу Лукаса.



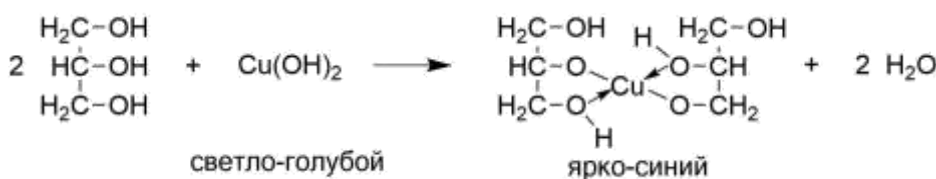
### **Порядок выполнения работы**

К 1 мл анализируемого спирта добавляют 6 мл реактива Лукаса (раствор 110 г безводного хлористого цинка в 100 мл концентрированной

соляной кислоты), смесь взбалтывают и оставляют стоять 1–2 мин. Если спирт первичный, раствор останется прозрачным, если вторичный – произойдёт помутнение жидкости, а если третичный – на дне образуется маслянистый слой алкилгалогенида.

### 6.3.2. Качественные реакции на многоатомные спирты

В отличие от одноатомных спиртов многоатомные спирты взаимодействуют с гидроксидами тяжелых металлов. Нерастворимый в воде  $\text{Cu(OH)}_2$  голубого цвета растворяется в глицерине с образованием ярко-синего глицерата меди (II).



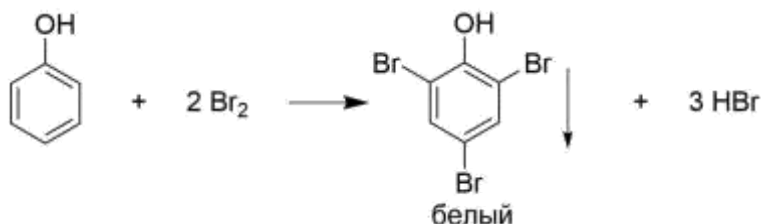
#### ***Порядок выполнения работы***

В пробирку наливают 1 мл 10%-го раствора  $\text{CuSO}_4$  и добавляют немного 10%-го раствора  $\text{NaOH}$  до образования голубого осадка  $\text{Cu(OH)}_2$ . К полученному осадку добавляют по каплям глицерин. Взбалтывают смесь и следят за изменением окрашивания: превращение голубого осадка в раствор темно-синего цвета.

### 6.4. Качественные реакции на фенолы

#### ***Реакция фенола с раствором брома***

Взаимодействие фенола с бромной водой может использоваться для обнаружения фенола, при этом выпадает осадок 2,4,6-трибромфенола. При низкой концентрации фенола наблюдается лишь помутнение раствора.

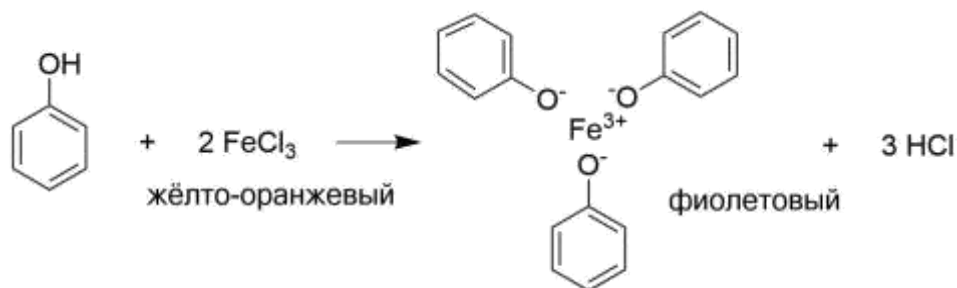


#### ***Порядок выполнения работы***

В пробирку наливают 3 мл бромной воды (насыщенный раствор брома в воде), добавляют 1 мл 5%-го раствора фенола и 1 каплю раствора щелочи, после чего наблюдается выпадение белого осадка.

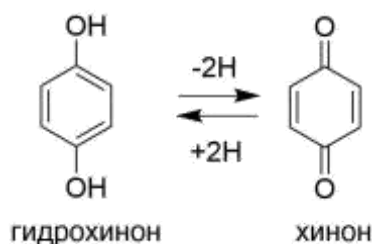
#### ***Реакция фенола с раствором хлорида железа (III)***

При взаимодействии фенола с раствором хлорида железа (III) образуются интенсивно окрашенные комплексные соединения.



### **Порядок выполнения работы**

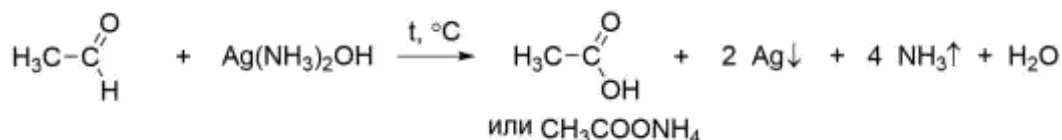
В пять пробирок наливают 2–3 мл 5%-го раствора фенола, 1%-й раствор резорцина, 1%-й раствор гваякола, 1%-й раствор пирокатехина, 1%-й раствор гидрохинона. В каждую пробирку добавляют по несколько капель 1%-го раствора  $\text{FeCl}_3$ . В пробирках появится различное окрашивание: с фенолом – фиолетовое; с резорцином – темно-фиолетовое; с гваяколом – зеленое; с пирокатехином – сначала изумрудно-зеленое, переходящее при сильном разбавлении водой в фиолетово-синее, а при добавлении раствора ацетата натрия или раствора щелочи темно-красное; с гидрохиноном – сначала зеленое, затем бурое.



## **6.5. Качественные реакции на карбонильные соединения**

### *Реакция Толленса (реакция «серебряного зеркала»)*

Реакция Толленса основана на окислении альдегидов и кетонов аммиачным раствором оксида серебра, при этом серебро восстанавливается до металла и визуальным результатом реакции является блестящий налет серебра на поверхности стекла.

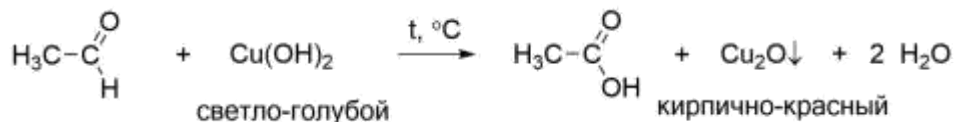


### **Порядок выполнения работы**

В пробирку наливают 1 мл 10%-го раствора  $\text{AgNO}_3$ , 1 мл дистиллированной воды, 10–12 капель 15%-го раствора аммиака и 3–4 капли формалина, встряхивают и слегка подогревают пробирку в пламени горелки. Через несколько секунд наблюдается образование серебряного зеркала на стенках пробирки.

### Реакция Феллинга

Реакция Феллинга основана на окислении альдегидов соединениями меди (II). Результат реакции – выпадение нерастворимого в воде осадка окиси меди (I) кирпично-красного цвета.

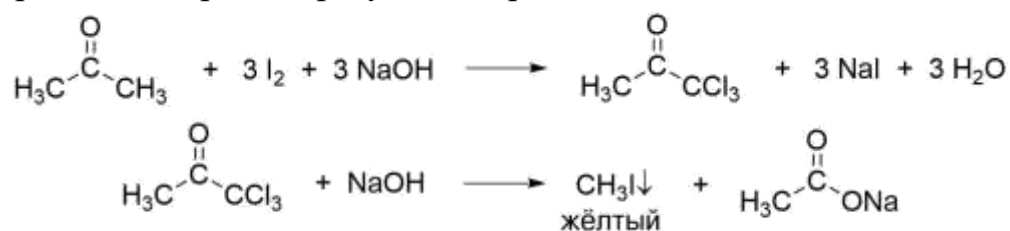


### Порядок выполнения работы

В пробирку наливают 1 мл раствора  $\text{CuSO}_4$  (реактив Феллинга № 1) и добавляют 1 мл раствора сегнетовой соли и  $\text{NaOH}$  (реактив Феллинга № 2) до образования голубого осадка  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . К полученному осадку добавляют по каплям раствор формалина. Затем нагревают пробирку на пламени горелки до начала побурения раствора. Далее реакция идет без нагревания с образованием красного осадка окиси меди (I).

### Иодоформная реакция

В иодоформную реакцию вступают этаналь, метилкетоны, этанол и вторичные спирты, образующие при окислении метилкетоны.



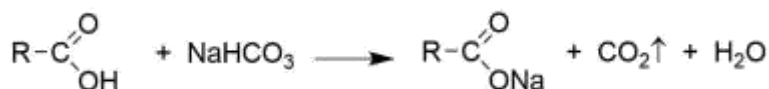
### Порядок выполнения работы

В пробирку помещают 1 каплю раствора иода, добавляют по каплям 10%-й раствор  $\text{NaOH}$  до обесцвечивания. Затем прибавляют 1 каплю ацетона. При слабом нагревании выпадает желто-белый осадок с характерным запахом иодоформа.

## 6.6. Качественные реакции на карбоновые кислоты

### Реакция с раствором карбоната натрия

Карбоновые кислоты обладают значительно более высокой кислотностью по сравнению со спиртами и фенолами. Они вступают в реакцию нейтрализации не только со щелочами, но и карбонатами и гидрокарбонатами щелочных металлов. Карбоновые кислоты вытесняют угольную кислоту из растворов ее солей. При этом выделяется углекислый газ и происходит вспенивание раствора. По этой очень простой пробе можно легко отличить карбоновые кислоты от спиртов и других органических соединений.

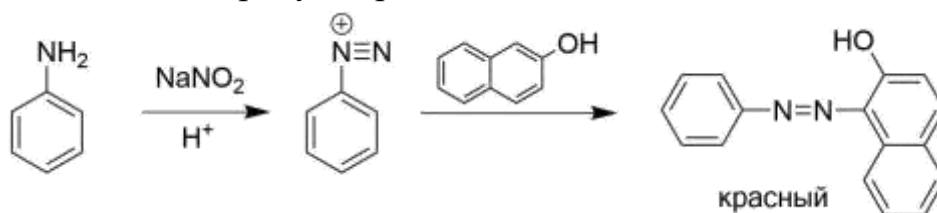


### **Порядок выполнения работы**

В раствор лимонной или щавелевой кислоты приливают раствор карбоната натрия. В результате наблюдается бурное вспенивание – выделение углекислого газа.

## **6.7. Качественные реакции на первичные ароматические амины**

Качественной реакцией на первичные ароматические амины может быть реакция азосочетания соли бензолдиазония с щелочным раствором β-нафтола, дающая продукт красного цвета.



### **Порядок выполнения работы**

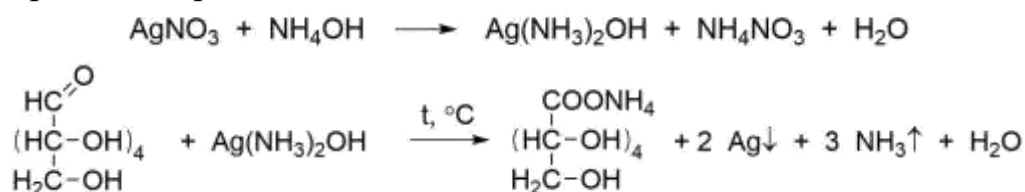
В пробирке смешивают 1 мл анилина, 8 мл воды и 2–3 мл концентрированной соляной кислоты. Полученный прозрачный раствор хлорида фениламмония охлаждают снегом или водой со льдом. Отдельно готовят раствор 0,8 г нитрита натрия в 2 мл воды и медленно по каплям добавляют его в охлажденный раствор анилина, продолжая охлаждение до температуры 0–5 °С. Каплю полученного раствора соли бензолдиазония наносят на фильтровальную бумагу, рядом наносят каплю свежеприготовленного раствора β-нафтола (2 г β-нафтола растворяют в 40 мл 10%-го раствора NaOH и доводят водой до 100 мл). В месте слияния двух пятен появляется полоса красного цвета (продукт азосочетания – азокраситель).

## **6.8. Качественные реакции на моносахариды**

Глюкоза является альдоспиртом и поэтому проявляет свойства альдегидов и многоатомных спиртов.

### **Реакция Толленса**

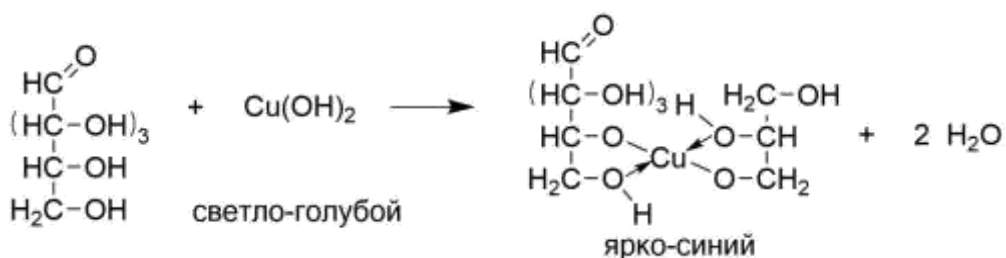
Реакция Толленса основана на окислении альдегидов и кетонов аммиачным раствором оксида серебра, при этом серебро восстанавливается до металла и визуальным результатом реакции является блестящий налет серебра на поверхности стекла.



### **Порядок выполнения работы**

В пробирку наливают 1 мл 10%-го раствора  $\text{AgNO}_3$  и добавляют по каплям 1 мл раствора аммиака, при этом образуется серый осадок, который растворяется в избытке аммиака. Затем добавляют несколько капель раствора  $\text{NaOH}$ . К полученной смеси приливают 1 мл раствора глюкозы и пробирку слегка подогревают на водяной бане или в пламени горелки. Через несколько секунд наблюдается образование серебряного зеркала на стенках пробирки.

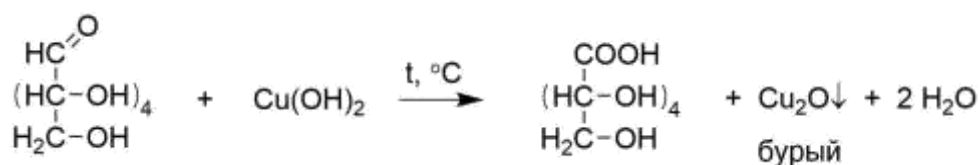
*Реакция с  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  по гидроксильным группам (образование алкоголятов)*



### **Порядок выполнения работы**

В пробирку наливают 1 мл 10%-го раствора  $\text{CuSO}_4$  и добавляют немного 10%-го раствора  $\text{NaOH}$  до образования голубого осадка  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . К полученному осадку добавляют по каплям раствор глюкозы и взбалтывают, при этом наблюдают окрашивание раствора в ярко-синий цвет.

*Реакция Фелинга*



### **Порядок выполнения работы**

Отдельно в сосудах готовят два раствора: в 25 мл воды растворяют 2 г  $\text{CuSO}_4$  (раствор 1); в 20 мл воды растворяют 8 г сегнетовой соли и добавляют раствор 8 г  $\text{NaOH}$  в 7 мл воды (раствор 2).

В пробирке смешивают по 1 мл раствора 1 и раствора 2, при этом образуется жидкость синего цвета (реактив Фелинга). К полученному реактиву Фелинга приливают 1 мл раствора глюкозы и 1 мл воды, после чего смесь нагревают на водяной бане. Наблюдается постепенное исчезновение синей окраски раствора и образование красного осадка закиси меди.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильева В.П. Лабораторный практикум по органической химии / В.П. Васильева, Л.Ф. Ковалева, И.В. Москалев и др. – Томск : Изд-во ТПУ, 1995. – 104 с.
2. Юсубова Р.Я. Практикум по органической химии. Часть I. Методы очистки и идентификации органических соединений : учебное пособие / Р.Я. Юсубова, М.С. Юсубов. – Томск : Изд-во ТПУ, 2010. – 103 с.
3. Практикум по органической химии : учебное пособие / В.И. Теренин, М.В. Ливанцов, Л.И. Ливанцова и др. – 3-е изд. – Москва : Лаборатория знаний, 2015. – 571 с.

### ЛИТЕРАТУРА, РЕКОМЕНДОВАННАЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

#### Основная литература:

1. Щербина А.Э. Органическая химия / А.Э. Щербина, Л.Г. Матусевич. – Минск : Новое знание; Москва : Инфра-М, 2014. – 808 с.
2. Щербина А.Э. Органическая химия. Основной курс : учебник / А.Э. Щербина, Л.Г. Матусевич. – Минск ; Москва : Новое знание : Инфра-М, 2014. – 808 с.
3. Петров А.А. Органическая химия / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко. – Москва : Альянс, 2012. – 624 с.
4. Моррисон Р. Органическая химия / Р. Моррисон, М. Бойд. – Москва : Мир, 1974. – 1132 с.
5. Терней А. Современная органическая химия. Том 1 / А. Терней. – Москва : Мир, 1981. – 678 с.
6. Тимощенко Л.В. Гетероциклические соединения: учебное пособие / Л.В. Тимощенко, Т.А. Сарычева. – Томск : Изд-во ТПУ, 2013. – 86 с.

#### Дополнительная литература:

1. Смит В.А. Основы современного органического синтеза : учебное пособие / В.А. Смит, А.Д. Дильман. – 3-е изд. – Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 750 с.
2. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии / П. Сайкс. – Москва : Химия, 1991. – 446 с.
3. Сарычева Т.А. Сборник задач по органической химии с решениями. Часть 1. Алифатические и ароматические углеводороды / Т.А. Сарычева, Л.В. Тимощенко, В.К. Чайковский. – Томск : Изд-во ТПУ, 2015. – 198 с.

4. Сарычева Т.А. Сборник задач по органической химии с решениями. Часть 2. Галоген- и кислородсодержащие соединения / Т.А. Сарычева, Л.В. Тимощенко, В.В. Штрыкова. – Томск : Изд-во ТПУ, 2012. – 197 с.
5. Сборник задач по органической химии с решениями. Часть 3. Азотсодержащие соединения / Т.А. Сарычева, Л.В. Тимощенко, В.В. Штрыкова и др. – Томск : Изд-во ТПУ, 2020. – 106 с.
7. Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементоорганических соединений / под ред. Н.К. Скворцова. – Санкт-Петербург : Профессионал, 2014. – 1272 с.
8. Справочник химика / под ред. Б. П. Никольского. Том 2. Основные свойства неорганических и органических соединений. – 3-е изд., испр. – Ленинград : Химия, 1971. – 1168 с.

### **Информационное и программное обеспечение**

Для усвоения учебного материала используются следующие образовательные ресурсы:

1. Образовательный портал по органической химии, где приведены последние достижения в области органического синтеза с ссылками на оригинальные работы: <http://www.organic-chemistry.org/>.
2. Поисковая база издательства Elsevier со ссылками на полнотекстовые статьи по органической химии и органическому синтезу: <https://www.reaxys.com/>.
3. Поисковая база данных химических соединений и смесей королевского химического общества Великобритании: <http://www.chemspider.com/>.
4. Редактор для изображения химических формул, химических установок – программа ChemDraw из пакета программ ChemBioOffice.
5. Сайт химических реактивов, где приведена информация о физических свойствах, содержании, спектральных данных веществ <https://www.sigmaaldrich.com/>.
6. Сайт преподавателя на <https://tpu.ru/>.

Учебное издание

# ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебно-методическое пособие

*Составители*

КУКСЁНОК Вера Юрьевна  
ШТРЫКОВА Виктория Викторовна

Научный редактор  
доктор химических наук, профессор  
*В.Д. Филимонов*

Корректурa *Е.Л. Тен*  
Компьютерная верстка *К.С. Чечельницкая*  
Дизайн обложки *Т.В. Буланова*

Подписано к печати 27.01.2023. Формат 60×84/16. Бумага «Снегурочка».

Печать CANON. Усл. печ. л. 7,62. Уч.-изд. л. 6,89.

Заказ 16-23. Тираж 100 экз.



**ИЗДАТЕЛЬСТВО**  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ