



Л. М. Воропай, О. Б. Кузнецова  
М. А. Назарова, Д. С. Родыгин

# **ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ**

## **ПРАКТИКУМ**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ВОЛОГОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

# ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

## *Практикум*

ВОЛОГДА  
2021

*Утверждено экспертным советом по учебным изданиям ВоГУ*

Рецензент

Л. Н. Тимошенко, председатель Вологодской региональной общественной культурно-экологической организации «Ноосфера»

**Органический синтез** : практикум / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Вологодский государственный университет ; [составители: Л. М. Воропай, О. Б. Кузнецова, М. А. Назарова, Д. С. Родыгин]. – Вологда : ВоГУ, 2021. – 139 с. : ил.

Практикум «Органический синтез» состоит из двух разделов. В первом разделе дана в краткой форме характеристика современных методов идентификации органических соединений. Во втором разделе рассмотрены примеры синтезов разных классов соединений с учетом особенностей протекания химических реакций. Для закрепления знаний даны примеры задач разного уровня сложности.

Практикум предназначен для студентов направлений подготовки 04.03.01 Химия, 06.03.01 Биология, 44.03.05 Педагогическое образование: Биологическое и химическое образование.

© ФГБОУ ВО «Вологодский  
государственный университет», 2021  
© Воропай Л. М., Кузнецова О. Б.,  
Назарова М. А., Родыгин Д. С.,  
составление, 2021

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
I. ХИМИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВ .....	6
1. Обнаружение $\pi$ -связей между атомами углерода .....	6
2. Открытие аренов .....	7
3. Обнаружение альдегидов и кетонов .....	7
4. Открытие спиртов, фенолов, енолов .....	8
5. Обнаружение соединений, гидролизуемых щелочами .....	10
6. Обнаружение аминов .....	10
Задания для самостоятельного решения .....	11
II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВ .....	12
1. Электронная спектроскопия .....	13
1.1. Природа и способы изображения электронных спектров .....	13
1.2. Основные понятия .....	14
1.3. Применение метода электронной спектроскопии .....	18
Примеры решения типовых задач .....	19
Задания для самостоятельного решения .....	23
2. Инфракрасная спектроскопия .....	26
2.1. Типы колебаний атомов в молекуле .....	27
2.2. Характеристические частоты .....	29
2.3. Правила интерпретация ИК-спектров .....	29
Примеры решения типовых задач .....	31
Задания для самостоятельного решения .....	34
3. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса .....	36
3.1. Химический сдвиг .....	37
3.2. Спин-спиновое взаимодействие .....	41
3.3. Константа спин-спинового взаимодействия .....	43
Примеры решения типовых задач .....	44
Задания для самостоятельного решения .....	47
III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	48
1. Общая характеристика реакций нуклеофильного замещения .....	49
1.1. Примеры синтеза аминов взаимодействием алкилгалогенидов с аммиаком и аминами .....	51
Задания для самостоятельного решения .....	54
1.2. Примеры синтеза алкилгалогенидов реакциями $S_N$ галогеноводородами....	55
1.3. Примеры синтеза алкилгалогенидов реакциями замещения спиртов с неорганическими кислотами и галогенидами фосфора .....	58
Задания для самостоятельного решения .....	63
1.4. Примеры синтеза простых эфиров из спиртов .....	65
Задания для самостоятельного решения .....	69

1.5. Примеры синтеза простых эфиров методом Вильямсона .....	71
Задания для самостоятельного решения .....	73
1.6. Общая характеристика синтеза сложных эфиров карбоновых кислот .....	73
Задания для самостоятельного решения .....	79
1.7. Примеры получения сложных эфиров реакциями ацилирования спиртов ангидридами и хлорангидридами кислот .....	80
1.8. Примеры получения сложных эфиров ацилированием фенолов .....	81
Задания для самостоятельного решения .....	83
2. Особенности реакций окисления органических соединений .....	84
2.1. Окисление альдегидов и кетонов .....	84
2.2. Окисление боковых цепей в ароматических соединениях .....	87
2.3. Особенности реакций окислительно-восстановительного диспропорционирования альдегидов .....	90
2.4. Особенности реакций восстановления ароматических нитросоединений .....	93
Задания для самостоятельного решения .....	96
3. Характеристика синтеза азо- и diaзосоединений .....	98
3.1. Строение diaзосоединений .....	98
3.2. Реакции diaзосоединений с выделением и без выделения азота .....	101
Задания для самостоятельного решения .....	110
4. Теоретические основы реакций замещения в ароматическом ряду .....	112
4.1. Способы нитрования ароматических соединений .....	115
4.2. Особенности нитрования ароматических углеводородов с электродонорными заместителями .....	119
4.3. Особенности нитрования ароматических аминов .....	122
Задания для самостоятельного решения .....	124
IV. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ .....	126
ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ .....	134
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	135
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	136

## ВВЕДЕНИЕ

Практикум по органическому синтезу предназначен для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия» и соответствует действующей программе по органическому синтезу. Перед авторами стояла задача отбора необходимого материала для занятий с целью углубления теоретических знаний, имеющихся у студентов после изучения курсов «Органическая химия», «Аналитическая химия» и формирования новых практических навыков. Поэтому из содержания практикума исключены темы, традиционно представленные в пособиях и практикумах по органическому синтезу (правила техники безопасности при работе в химических лабораториях, описание посуды, методики определения физических свойств органических соединений), с которыми студенты знакомились при изучении предшествующих дисциплин.

Материалы практикума сформированы по блокам. Первый блок – первый раздел включает описание химических традиционных методик определения функциональных групп и группировок атомов, определяющих принадлежность вещества к определенному классу соединений. Во втором разделе более детально и подробно приводится характеристика современных физико-химических методов анализа: электронной спектроскопии, инфракрасной спектроскопии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса. При изложении материала выделены основные понятия и правила, которыми студенты пользуются при решении теоретических и практических задач, представленных в конце каждого раздела. Третий раздел практикума – экспериментальная часть. Она представлена теоретической характеристикой каждого способа синтеза и описанием его выполнения. Примеры синтезов органических веществ сгруппированы по типам и механизмам протекания реакций.

Отбор материала для практикума проводился с учетом доступности материалов, реактивов, оборудования, времени выполнения эксперимента и безопасности опытов.

Для закрепления материала представлены задачи разной сложности для самостоятельной работы студентов.

Необходимо отметить, что при составлении практикума авторы использовали многолетний опыт преподавания этой дисциплины на кафедре химии Вологодского государственного университета.



# І. ХИМИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВ

После выделения из реакционной смеси конечного продукта проводят его идентификацию. На первом этапе определяют его физические свойства: температуры плавления и кипения, плотность жидкости, показатель преломления, растворимость в полярных и неполярных растворителях. По физическим свойствам делают предварительный вывод о полученном веществе.

После определения физических свойств с помощью качественного анализа определяют наличие функциональных групп, кратных связей, сопряженных группировок. При огромном числе органических соединений возможность одновременного присутствия в молекуле нескольких функциональных групп затрудняет их обнаружение, что необходимо учитывать при анализе.

Так как качественные реакции изучаются в органической химии, поэтому в практикуме приводится только часть качественных реакций, которые студенты будут использовать для идентификации продуктов синтеза.

Более точную информацию о структуре соединений, качественном и количественном составе получают с помощью современных физико-химических методов анализа.

## 1. Обнаружение $\pi$ -связей между атомами углерода

Обнаружение ненасыщенных группировок в молекулах органических соединений осуществляют с помощью реакции присоединения. Для этого проводят реакции с бромом в четыреххлористом углероде и с раствором перманганата калия. Признак протекания реакции – обесцвечивание раствора. Студенты должны помнить, что положительную реакцию с перманганатом калия кроме ненасыщенных соединений дают и другие функциональные группы. Легко окисляются енолы, фенолы, меркаптаны, тиоэфиры, альдегиды, эфиры муравьиной кислоты, спирты, сахара. Поэтому по этой качественной реакции нельзя делать точный вывод о наличии в составе молекулы веществ ненасыщенных группировок.

### *а) Реакция с перманганатом калия*

0,1 г вещества растворяют в 2 мл воды или ацетона. **Обратите внимание, что ацетон должен быть чистым – не обесцвечивает перманганат калия! Степень чистоты ацетона определяют перед анализом.** Затем по каплям прибавляют 2 % водный раствор перманганата калия.

Пробу считают отрицательной, если обесцвечивается не более 3 капель.

**Задание.** Напишите уравнения реакций окисления: а) 2-метилпентена-2; б) 2-метилпропена-1; в) 2,2-диметилбутена-2. Укажите признак протекания реакций. С помощью еще каких реакций можно обнаружить в составе веществ ненасыщенные группировки? Приведите примеры и составьте уравнения реакций.

## 2. Открытие аренов

Арены также содержат ненасыщенные группировки атомов углерода, но в отличие от производных алкенов и алкинов  $\pi$ -система бензольного кольца из-за эффекта сопряжения не окисляется легкими окислителями и не присоединяет бром. Бензол и его производные вступают в реакцию электрофильного замещения, которые используют для обнаружения аренов, например, реакция нитрования.

### *а) Реакция нитрования*

К 0,1 г вещества медленно, при постоянном встряхивании прибавляют 3 мл нитрующей смеси (1 часть дымящей азотной кислоты, 1 часть концентрированной серной кислоты) и нагревают 5 минут на водяной бане при 45-50 °С. **Опыт выполняется под тягой!** Затем смесь выливают на 10 г измельченного льда и отделяют выделившееся масло или твердый продукт.

В продукте обнаруживают нитрогруппу, проводя восстановление цинком в присутствии хлорида аммония. Образующийся при этом фенилгидроксиламин восстанавливает аммиачный раствор нитрата серебра (реактив Толленса).

Для этого 0,3 г вещества растворяют в 10 мл 50 % спирта, прибавляют 0,5 г хлорида аммония, 0,5 г цинковой пыли. Смесь встряхивают и кипятят 2 минуты. После охлаждения фильтруют и добавляют реактив Толленса. Выделение металлического серебра указывает на присутствие нитро- или нитрозогруппы.

**Задание.** Разобрать на 3 примерах особенности протекания реакции нитрования. Составить уравнения реакции протекающих процессов, указать признаки протекания. Какие примеси оказывают мешающее влияние?

### *б) Реакция с хлороформом и хлоридом алюминия*

К 2 мл сухого хлороформа прибавляют 0,1 г вещества, затем осторожно добавляют 0,5 г безводного хлорида алюминия; часть его должна остаться на стенке пробирки. Появление окраски (она может быть различной) указывает на присутствие арена.

**Задание.** Напишите уравнения реакций, определите механизм протекания. Какую функцию выполняет хлорид алюминия?

## 3. Обнаружение альдегидов и кетонов

### *а) Реакция с Фелинговой жидкостью*

0,05 г вещества и 2-3 мл Фелинговой жидкости нагревают 5 мин на кипящей водяной бане.

При приготовлении Фелинговой жидкости готовят два раствора. Один содержит 1,73 г кристаллического сульфата меди в 25 мл воды, другой – 8,5 г сегнетовой соли и 2,5 г гидроксида натрия в 25 мл воды. Перед употреблением смешивают равные объемы обоих растворов.



Результат положителен, если выпадает желтовато-красная окись меди (I).

**Задание.** Определить тип реакции. От каких условий зависит ее протекание?

**Границы применения:** ароматические альдегиды, как правило, не дают этой реакции. Определению мешает присутствие других сильных восстановителей.

**б) Реакция с фуксинсернистой кислотой (реагентом Шиффа)**

К пробе (две капли или 0,05 г) вещества прибавляют 2 мл реагента Шиффа, тщательно встряхивают.

При приготовлении реактива Шиффа готовят 0,025 % водный раствор фуксина и пропускают через него сернистый газ до обесцвечивания.

Результат положителен, если раствор окрашивается в розовато-фиолетовые цвета.

**Границы применения:** реакцию не дают глиоксаль, сахара, ароматические оксиальдегиды,  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные альдегиды. Вещества, легко поглощающие  $\text{SO}_2$ , могут создать ложное представление о присутствии альдегидов.

#### 4. Открытие спиртов, фенолов, енолов

С раствором церийаммонийнитрата гидроксилсодержащие соединения дают окрашенные комплексы. По реакции с хлоридом железа (III) енолы и фенолы можно отличить от спиртов.

**а) Реакция с церийаммонийнитратом**

Проводят реакцию по разной методике с растворимыми и нерастворимыми в воде веществами.

Вещества, растворимые в воде. 0,5 мл реагента разбавляют 3 мл дистиллированной воды, прибавляют 5 капель концентрированного водного раствора вещества.

Вещества, нерастворимые в воде. К 0,5 мл реагента прибавляют 3 мл диоксана, затем по каплям воду до тех пор, пока получится прозрачный раствор, и после этого пять капель концентрированного раствора испытуемого вещества в диоксане.

Церийаммонийнитрат  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  получают по схеме: 1 г церийаммонийнитрата растворяют в 2,5 мл 2 н. азотной кислоты, слегка подогревая раствор. После охлаждения реагент готов к применению.

В присутствии спиртов появляется красная окраска. Фенолы в водном растворе дают зеленовато-коричневый или коричневый осадок, а в диоксане — темно-красное или коричневое окрашивание.

**Задание.** Составьте уравнение реакции.

**Границы применения:** реакция дает однозначный результат в случае соединений, имеющих не более 10 атомов углерода; в случае веществ с более крупными молекулами окрашивание слишком слабо. Многоатомные спирты

также можно обнаружить этим методом, однако из-за окисления окраска может быстро исчезнуть. Положительную реакцию дают, кроме того, многие амины, а также другие вещества, легко окисляющиеся с образованием окрашенных продуктов.

**б) Реакция с хлоридом железа (III)**

1 каплю вещества растворяют в 5 мл спирта и прибавляют 1-2 капли 1 % водного раствора хлорида железа (III).

При положительном результате появляется окраска (от кроваво-красной до зеленой у алифатических енолов и от синей до фиолетовой у фенолов).

**Задание.** Составьте уравнение реакции образования комплекса.

**Границы применения:** положительный результат указывает на присутствие фенолов или енолов. Большинство оксимов и гидроксамовых кислот дают красное окрашивание, оксипроизводные хинолина и пиридина – красно-коричневое, синее или зеленое. Взаимодействие с оксипроизводными пятичленных ароматических гетероциклов также приводит к окрашиванию в красноватые оттенки. При реакции с аминокислотами и ацетатами – получается соответственно коричневое и красное окрашивание, с дифениламином – зеленое. Многие фенолы не дают этой цветной реакции.

**в) Реакция с солями меди (II)**

Многоатомные спирты дают с ионами меди (II) комплексы, особенно в щелочной среде.

5-6 капель вещества растворяют в разбавленной щелочи и прибавляют несколько капель очень разбавленного раствора сульфата меди.

Если осадок гидрата окиси меди не образуется, то, вероятно, присутствует многоатомный спирт.

**Задание:** составьте уравнения реакций обнаружения глицерина и этиленгликоля.

**г) Реакция с солянокислым раствором хлорида цинка (реагентом Лукаса)**

Первичные, вторичные и третичные спирты можно отличить друг от друга по разной скорости замещения гидроксила на хлор.

К 1 мл вещества быстро прибавляют 6 мл реактива Лукаса, смесь встряхивают, оставляют на 5 мин и оценивают результат.

Реактив Лукаса получают растворением 0,5 г безводного хлорида цинка при охлаждении в 0,5 моля концентрированной соляной кислоты.

Первичные спирты, имеющие до 5 атомов углерода, растворяются. Часто раствор темнеет, но остается прозрачным.

Вторичные спирты сначала дают прозрачный раствор, однако он быстро мутнеет: выделяется хлорид.

В случае третичных спиртов быстро образуются 2 фазы, одна из них – хлорид.

**Границы применения:** поскольку проба Лукаса связана с возможностью образования нерастворимого хлорида, она применима лишь для тех спиртов, которые дают прозрачный раствор в реагенте. Аллиловый спирт ведет себя как вторичные спирты.

## 5. Обнаружение соединений, гидролизуемых щелочами

### *а) Реакция со спиртовой щелочью (проба Рояна)*

0,1 г вещества растворяют в 3 мл спирта, прибавляют 3 капли спиртового раствора фенолфталеина и 0,1 н. спиртовой раствор NaOH до появления красного окрашивания. Затем 5 мин нагревают на водяной бане при 40 °С.

Если красное окрашивание исчезает, результат положителен. Для большей надежности опыт повторяют несколько раз, добавляя в ту же самую пробу новые порции щелочи.

Положительную реакцию дают сложные эфиры, лактоны, ангидриды, легко омыляемые галогенпроизводные, амиды, нитрилы.

**Задание.** Составьте уравнения реакций, объясните их механизм.

**Границы применения:** свободные кислоты должны быть нейтрализованы перед проведением пробы. Помехи могут быть вызваны присутствием расщепляемых дикетонов или же легко осмоляющихся и диспропорционирующих веществ.

### *б) Реакция с концентрированным гидроксидом калия*

Амиды и нитрилы карбоновых кислот в общем случае нельзя обнаружить с помощью пробы Рояна, поэтому проводят следующий анализ.

К пробе вещества, помещенной в пробирку, прибавляют КОН (конц.), края пробирки тщательно очищают от следов щелочи, неплотно закрывают ее ватой, нагревают до кипения, положив на верх пробирки смоченную красную лакмусовую бумажку. Ее посинение указывает на присутствие нитрилов или простых амидов.

**Границы применения:** реакцию дают также соли летучих аминов, имиды, гидразиды карбоновых кислот и другие соединения.

## 6. Обнаружение аминов

Определение растворимости и обнаружение азота при предварительных испытаниях уже позволяют сделать выводы о присутствии или отсутствии аминов. Первичные амины можно идентифицировать при помощи изонитрильной реакции. Отличить первичные алифатические амины от ароматических можно, проводя диазотирование и азосочетание. Разделение первичных, вторичных и третичных аминов проводят через сульфамиды.

### *а) Реакция с хлороформом (изонитрильная проба)*

**Осторожно! Изонитрилы очень ядовиты! Реакцию проводить под тягой! По окончании работы остатки разлагать концентрированной соляной кислотой.**

Небольшое количество анализируемого вещества (2-3 капли для жидкостей или «на кончике шпателя» для твердых веществ) растворяют в 1 мл этилового спирта, прибавляют 2 мл разбавленной щелочи и несколько капель хлороформа, смесь недолго нагревают до кипения.

Образование изонитрила обнаруживается по очень сильному, неприятному запаху (*проделать холостой опыт!*).

**Задание.** Напишите уравнение реакции

**Границы применения:** реакция очень чувствительна, она может быть положительной даже в присутствии следов аминов. Высококипящие амины дают изонитрилы, имеющие очень небольшое давление пара, которые поэтому трудно обнаружить.

**б) Реакция с азотистой кислотой**

**Осторожно! Нитрозамины очень ядовиты, остерегаться их попадания на кожу! Реакцию проводить под тягой!**

В пробирку наливают 1 мл анализируемого вещества, затем приливают 1 мл 10 % раствора нитрита натрия. При добавлении к реакционной смеси нескольких капель ледяной уксусной кислоты выделяется азот в виде пузырьков газа.

Получаемые из первичных ароматических аминов соли диазония в растворе сочетаются с  $\beta$ -нафтолом. Появление оранжевого или оранжево-красного окрашивания доказывает присутствие первичного ароматического амина.

**Задание.** Составьте уравнение реакции. Определите признак протекания реакции взаимодействия бутиламина и дипропиламина с азотистой кислотой.

**Границы применения:** если определяемым веществом является вторичный амин, то при взаимодействии с азотистой кислотой обычно образуется нерастворимый в воде желтоватый нитрозамин. Низшие алифатические вторичные амины дают хорошо растворимые в воде нитрозамины. Третичные амины не реагируют.

*N,N*-Диалкиланилины образуют *n*-нитрозосоединения, которые можно обнаружить по появлению зеленой окраски при подщелачивании. Первичные алифатические амины образуют спирты: если углеродная цепь достаточно велика, то они выделяются в виде масел. Низшие алифатические спирты после нейтрализации едким кали можно высолить, насыщая раствор поташом.

### Задания для самостоятельного решения

*Задание 1 выполнить полностью. Задание 2 выполняют в соответствии с вариантом, выданным преподавателем.*

**Задание 1.** На что следует обратить внимание при характеристике:

- 1) аминокетонатов, аминокетонатов;
- 2) аминокетонатов, аминокетонатов;

- 3) оксикарбоновых кислот;
- 4) полуэфиров дикарбоновых кислот;
- 5) эфиров  $\beta$ -кетоникислот.

**Задание 2.** Опишите ход разделения и идентификации следующих смесей:

- 1) *n*-бутанол ( $t_{\text{кип}}$  116 °C) + уксусная кислота ( $t_{\text{кип}}$  118 °C);
- 2) этанол ( $t_{\text{кип}}$  78 °C) + метилэтилкетон ( $t_{\text{кип}}$  80 °C);
- 3) *n*-амиламин ( $t_{\text{кип}}$  104 °C) + пиридин ( $t_{\text{кип}}$  116 °C);
- 4) анилин ( $t_{\text{кип}}$  183 °C) + бензиламин ( $t_{\text{кип}}$  184 °C);
- 5) этанол ( $t_{\text{кип}}$  78 °C) + этилиодид ( $t_{\text{кип}}$  72 °C) + этиловый эфир уксусной кислоты ( $t_{\text{кип}}$  77 °C);
- 6) пропионовый альдегид ( $t_{\text{кип}}$  50 °C) + диметилацеталь формальдегида ( $t_{\text{кип}}$  45 °C);
- 7) бензоилхлорид ( $t_{\text{кип}}$  197 °C) + бензалиденхлорид ( $t_{\text{кип}}$  205 °C);
- 8) фталимид + антрацен + салициловая кислота;
- 9) монометиловый эфир гидрохинона + диметиловый эфир гидрохинона;
- 10) стирол ( $t_{\text{кип}}$  146 °C) + *m*-ксилол ( $t_{\text{кип}}$  140 °C);
- 11) нитрометан ( $t_{\text{кип}}$  101 °C) + *n*-пропиловый эфир ( $t_{\text{кип}}$  90 °C);
- 12) нафтол + неролин;
- 13) *трет*-бутанол ( $t_{\text{кип}}$  83 °C) + этанол ( $t_{\text{кип}}$  78 °C);
- 14) фенол + бензойная кислота + фенетол;
- 15) бензолсульфохлорид + бензолсульфокислота;
- 16) *n*-бутилмеркаптан + *n*-пропанол (для каждого компонента  $t_{\text{кип}}$  98 °C);
- 17) метилсалицилат ( $t_{\text{кип}}$  222 °C) + этилбензоат ( $t_{\text{кип}}$  213 °C);
- 18) бензальдегид ( $t_{\text{кип}}$  178 °C) + бензиловый спирт ( $t_{\text{кип}}$  205 °C) + бензойная кислота;
- 19) *n*-пропиловый эфир ( $t_{\text{кип}}$  98 °C) + бензол ( $t_{\text{кип}}$  80 °C);
- 20) *DL*-фенилаланин + *DL*-аргинин +  $\beta$ -*L*-аспарагиновая кислота;
- 21) глюкоза + фруктоза + галактоза.

## II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВ

В первом разделе приведены примеры химических методов идентификации органических соединений. Однако химическая идентификация не позволяет сделать правильный вывод о химическом составе и строении вещества. Вывод о строении и структуре молекул веществ делают на основании физико-химических методов идентификации. Для идентификации органических соединений используют электронную спектроскопию, инфракрасную спектроскопию и спектроскопию ядерного магнитного резонанса.

## 1. Электронная спектроскопия

### 1.1. Природа и способы изображения электронных спектров

При поглощении молекулой вещества электромагнитного излучения, соответствующего ультрафиолетовой (180-40 нм) и видимой (400-800 нм) областями спектра, происходит переход валентных электронов с занятых орбиталей основного электронного состояния на вакантные орбитали возбужденного состояния.

Энергия электронного перехода связана с частотой электромагнитного излучения и длиной волны соотношением (1):

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (1)$$

где  $h$  – постоянная планка,  $c$  – скорость света.

Возможны четыре типа электронных переходов со связывающих и несвязывающих орбиталей основного состояния на разрыхляющие орбитали возбужденного состояния:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ . Для этих переходов характерны разные значения  $\Delta E$  (рис. 1).

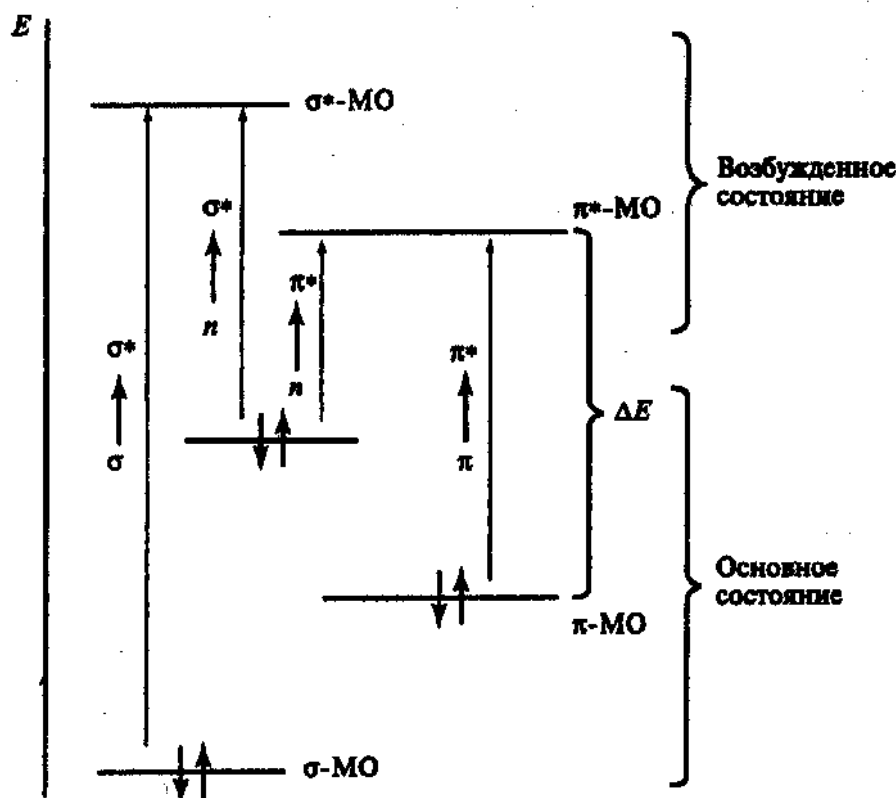


Рис. 1. Типы электронных переходов при поглощении света

Полосы поглощения, соответствующие  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходам, проявляются при малых длинах волн ( $< 170$  нм) и лежат за пределами рабочего интервала серийных спектрофотометров (190-1000 нм). Алканы и циклоалканы, содержащие только  $\sigma$ -связи, не поглощают свет в ближней УФ- и видимой областях спектра, и поэтому их используют в качестве растворителей при съемке спек-



тров других соединений. Наиболее информативны полосы поглощения, обусловленные  $\pi \rightarrow \pi^*$ - и  $n \rightarrow \pi^*$ -переходами, которые используют для идентификации и установления структуры соединений, количественного анализа, контроля за ходом реакций.

**Электронный спектр** записывается в виде графика зависимости интенсивности поглощения (оптической плотности  $A$ ) от длины волны  $\lambda$ , выражаемой в нм, или волнового числа  $\nu$  ( $\nu = 1/\lambda$ ), выражаемого в  $\text{см}^{-1}$ . Для монохроматического излучения величина  $A$  вычисляется по формуле (2):

$$A = \lg \frac{I_0}{I}, \quad (2)$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего,  $I$  – интенсивность прошедшего через вещество излучения.

По закону Бугера – Ламберта – Бера зависимость между величинами оптической плотности и молярной концентрацией поглощающего вещества в растворе выражается формулой (3):

$$A = \varepsilon c l, \quad (3)$$

где  $c$  – концентрация, моль/л;  $l$  – толщина поглощающего слоя, см;  $\varepsilon$  – молярный коэффициент погашения (молярная экстинкция).

Молярный коэффициент погашения представляет собой оптическую плотность одномолярного раствора вещества при толщине слоя 1 см.

В аналитической практике для характеристики интенсивности поглощения часто используют удельный показатель поглощения ( $E_{1\text{см}}^{1\%}$ ), который представляет собой оптическую плотность 1 % раствора вещества при той же толщине слоя. Переход от удельного показателя поглощения к молярному осуществляется по формуле (4):

$$\varepsilon = E_{1\text{см}}^{1\%} * \frac{M}{10}, \quad (4)$$

где  $M$  – молярная масса.

Характеристикой электронных спектров поглощения в УФ- и видимой областях (далее называемых просто УФ-спектрами), не зависящей от концентрации и длины кюветы, является график в координатах  $\varepsilon$  (или  $\lg \varepsilon$ ) и  $\lambda$  (или  $\nu$ ). При описании веществ часто приводят только значения длины волны и интенсивности в максимуме полосы поглощения ( $\lambda_{\text{max}}$ ,  $\varepsilon$ ).

## 1.2. Основные понятия

**Положение полос поглощения в УФ-спектре зависит от строения молекулы.** Структурные группы (кратные связи, ароматические фрагменты), обуславливающие избирательное поглощение УФ-света, называются **хромофорами** (изолированными или сопряженными). Группировки, не содержащие кратные связи, но вступающие в  $p, \pi$ -сопряжение с хромофорами, называются **ауксохромами**. К ним относятся **-ОН, -NH<sub>2</sub>, -SH и другие группы, в состав которых входит гетероатом с неподеленной парой электронов.**

Поглощение изолированных хромофоров обусловлено  $\pi \rightarrow \pi^*$  и (или)  $n \rightarrow \pi^*$  электронными переходами. Ненасыщенные соединения с изолированными кратными связями имеют полосы поглощения, соответствующие  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу, в области 170-200 нм. В таблице 1 представлены полосы поглощения органических соединений, указаны растворители, которые используют при идентификации соединений.

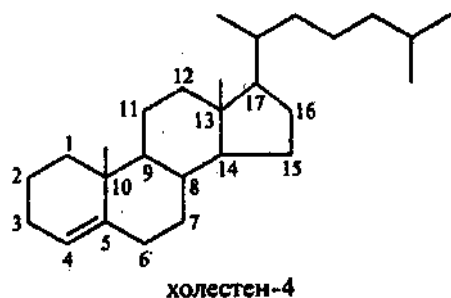
Таблица 1

**Полосы поглощения в УФ-спектрах некоторых органических соединений**

№ п/п	Соединение	$\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon$ )	Растворитель
1	Этилен (газ)	165 (15000); 193 (10000)	-
2	Ацетилен (газ)	173 (6000)	-
3	Ацетон	188 (900); 279 (15)	Гексан
4	Ацетальдегид	290 (16)	Гептан
5	Этилацетат	204 (60)	Вода
6	Бутадиен-1,3	217 (21000)	Гексан
7	Гексатриен-1,3,5	268 (30000)	Изооктан
8	Бензол	183 (50000); 204 (8000); 230-260 ряд полос (200)	Циклогексан
9	Нафталин	220 (100000); 275 (10000); 297-310 (650)	Этанол
10	Пиррол	208 (15000); 350 (300)	Гексан
11	Пиридин	251 (2800); 270 (450)	Гексан
12	Толуол	206 (7000); 261 (225)	Вода
13	Хлорбензол	210 (7400); 263 (190)	Вода
14	Фенол	210 (6200); 270 (1450)	Вода
15	Анилин	230 (8600); 280 (1430)	Вода
16	Нитробензол	252 (9500); 280 (1000)	Гептан
17	Бензойная кислота	230 (10000); 270 (800)	Вода
18	Бензальдегид	242 (14000); 280 (1400); 328 (55)	Гексан
19	Стирол	248 (14000); 282 (760)	Гексан

*Примечание: в скобках приведены значения молярного коэффициента погашения.*

При идентификации вещества анализируют формулу, находят структурные группы хромофоров и ауксохромов.



Например, в УФ-спектре холестерена-4, формула которого представлена слева, молекула содержит одну двойную связь, максимум полосы поглощения проявляется при 193 нм ( $\epsilon$  10 000).

На рисунке 2 представлено изменение уровней энергии при наличии сопряженных систем. Полосы поглощения сопряженных

$\pi$ -систем находятся в интервале 271 нм. Метод электронной спектроскопии чувствителен к наличию в молекуле сопряженных фрагментов.

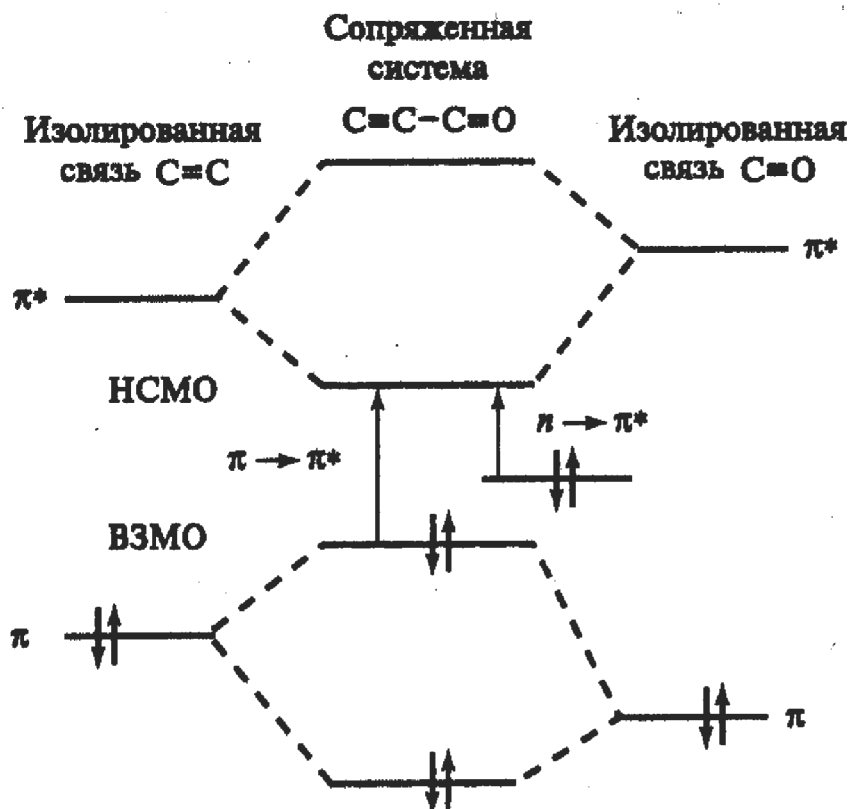
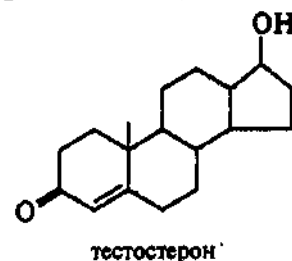
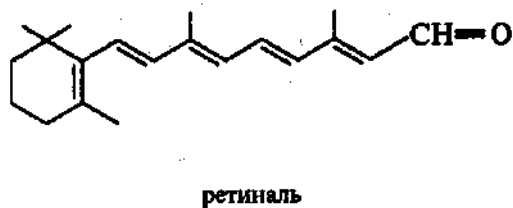
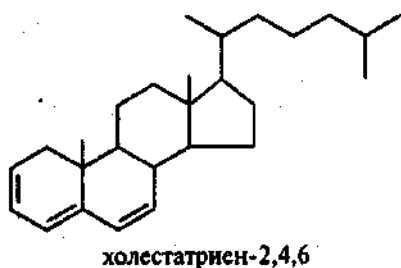


Рис. 2. Изменение уровней энергии при наличии сопряженных систем

В результате сопряжения образуется новая система энергетических уровней. Энергия **вышей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО)** повышается, а энергетический уровень **нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО)** понижается. Для  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода в сопряженных системах с ВЗМО на НСМО требуется меньшая энергия, чем для  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода в изолированной  $\pi$ -связи. Поэтому максимум полосы поглощения сопряженной системы находится в более длинноволновой области и имеет большую интенсивность (соединения 6, 7; табл. 1). Например, в УФ-спектре тестостерона, в отличие от холестерена-4, максимум полосы поглощения проявляется при 240 нм ( $\epsilon$  12 000).

Дальнейшее увеличение длины сопряженной цепи вызывает смещение максимумов полос поглощения в сторону больших длин волн (батохромный сдвиг), сопровождающееся увеличением интенсивности полос поглощения. Например, максимум полосы поглощения  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода холестатриена-2,4,6 проявляется при 307 нм ( $\epsilon$  15 200).





Соединения, содержащие бензольные кольца и гетероциклы, имеют в УФ-спектрах интенсивные полосы поглощения (соединения 8-11; табл. 1). Для бензола характерны три полосы поглощения – 180, 204 нм и в области 230-260 нм с выраженной колебательной структурой (так называемая «бензольная полоса»). Введение алкильных групп или галогенов в бензольное кольцо приводит к незначительным изменениям по сравнению со спектром бензола (соединения 12, 13; табл. 1). Если ароматическое кольцо сопряжено с электронодонорными или электроноакцепторными заместителями, а также кратными связями, то наблюдается значительное bathochromic смещение полос поглощения с увеличением их интенсивности (соединения 14-19; табл. 1). Кроме того, возможно появление полос поглощения, обусловленных электронным переходом с вкладом *внутримолекулярного переноса заряда (ВПЗ)*. В этих случаях происходит уменьшение электронной плотности в одном фрагменте молекулы с соответствующим увеличением ее – в другом. Например, в УФ-спектре нитробензола (соединение 16; табл. 1) полоса поглощения, соответствующая ВПЗ с кольца на нитрогруппу, проявляется при 252 нм ( $\epsilon$  9500).

Полосы поглощения изомеров, содержащих в бензольном кольце одновременно электронодонорные и электроноакцепторные заместители обусловлены переходами с вкладом ВПЗ от донора к кольцу, от кольца к акцептору и от донора к акцептору. Эти типы полос поглощения содержатся, например, в УФ-спектрах трех изомеров нитроанилина (рис. 3). **Наиболее длинноволновые полосы поглощения в спектрах орто- (380 нм) и мета- (339 нм) изомеров обусловлены ВПЗ от донора к акцептору, полоса 280 нм – от кольца к акцептору, а поглощение в области 246 нм вызвано локальным  $\pi \rightarrow \pi^*$ -возбуждением бензольного кольца со значительным вкладом переноса заряда от донора к кольцу.** В УФ-спектрах пара-изомеров, как правило, содержится меньше полос поглощения, так как направление переноса заряда от донора к кольцу и от кольца к акцептору совпадает с общим направлением переноса заряда от донора к акцептору. В спектре *p*-нитроанилина полоса поглощения, соответствующая ВПЗ от донора к акцептору, проявляется при 320 нм, полоса поглощения  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода бензольного кольца – при 240 нм. Такие же закономерности характерны и для гетероциклических ароматических соединений, содержащих электронодонорные и (или) электроноакцепторные заместители.

Полосы поглощения альдегидов и кетонов в области 270-290 нм ( $\epsilon$  15–30) соответствуют  $n \rightarrow \pi^*$ -переходу неподеленной пары электронов атома кислорода с несвязывающей на разрыхляющую орбиталь (соединения 3, 4; табл. 1). Низкая интенсивность этих полос обусловлена тем, что переход является запрещенным по симметрии из-за расположения  $n$  и  $\pi^*$ -МО в разных плоскостях.

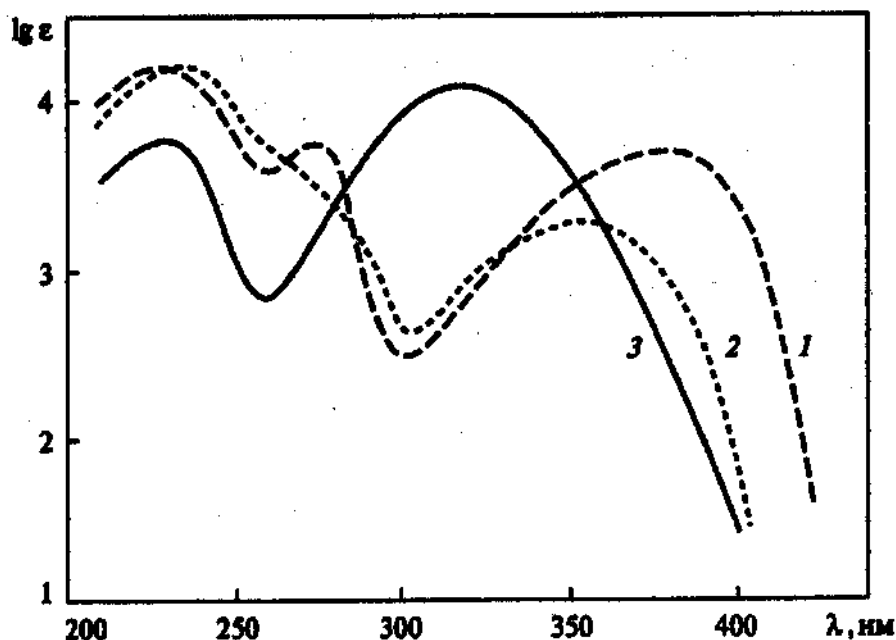


Рис. 3. УФ-спектры изомеров нитроанилина в гептане: 1 – о-нитроанилин; 2 – м-нитроанилин; 3 – п-нитроанилин

В кислотах и их функциональных производных полосы поглощения, соответствующие  $n \rightarrow \pi^*$ -переходу, находятся в более коротковолновой области (соединение 5; табл. 1).

### 1.3. Применение метода электронной спектроскопии

В органическом синтезе этот метод применяется для решения разнообразных задач, примеры, решения которых представлены в данном пункте.

**При решении задач необходимо запомнить:**

1) Идентификация органических соединений осуществляется путем сравнения спектра исследуемого соединения со спектрами других соединений известной структуры. Насыщенные углеводороды и их производные – спирты, тиолы, простые эфиры, амины – не поглощают в ближней УФ- и видимой областях спектра.

2) По УФ-спектрам можно отличить соединения, содержащие сопряженные хромофоры и ауксохромы, от соединений с изолированными хромофорами и ауксохромами. Без привлечения других методов электронная спектроскопия редко применяется для целей идентификации.

3) Изучение пространственного строения  $\pi$ -диастереомеров является важной прикладной задачей УФ-спектроскопии. С помощью электронной спектроскопии можно различить *цис*- и *транс*-изомеры. Как правило, *транс*-изомеры имеют более длинноволновые полосы поглощения  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода с большей интенсивностью по сравнению с *цис*-изомерами.

4) В сопряженных системах, содержащих объемные заместители, может происходить нарушение сопряжения, сопровождающееся выходом из плоскости сопряженных фрагментов молекулы. При нарушении копланарности молекулы спектры сопряженных систем становятся похожими на спектры изолированных хромофоров.

5) Изучение кинетики и контроль за ходом реакции часто осуществляется в процессе синтеза органических соединений. В этих случаях спектры записывают для выбранных аналитических длин волн исходного соединения и (или) продукта реакции. Регистрируется изменение оптической плотности от начала до конца реакции как функция времени.

Данный метод используют для количественного определения содержания чистого вещества в продукте. *Для расчетов применяют закон Бугера – Ламберта – Бера. Рассчитывают по измеренной оптической плотности раствора при определенной аналитической длине волны, для которой известен молярный коэффициент поглощения* по формуле (5):

$$c = \frac{A}{\epsilon l}, \quad (5)$$

где  $c$  – концентрация, моль/л;  $A$  – оптическая плотность;  $l$  – длина кюветы, см.

Количественный анализ двухкомпонентной смеси проводят путем измерения оптической плотности при двух длинах волн, выбранных таким образом, чтобы спектры компонентов четко различались.

Этот метод используется при изучении таутомерных превращений, кислотно-основных взаимодействий. Однако он применим лишь в тех случаях, когда изомеризация затрагивает хромофорную группу: мигрирует двойная связь с образованием сопряженного фрагмента, нарушается ароматичность. Например, в растворах смеси таутомеров можно определить содержание какого-либо из них, если максимумы поглощения двух форм находятся при различных длинах волн и известен спектр поглощения для одного из таутомеров.

Исследование кислотно-основных взаимодействий и определение  $pK_a$  основано на том, что спектры ионов отличны от спектров нейтральных молекул.

### Примеры решения типовых задач

#### Типовая задача 1.

Постройте в координатах  $\epsilon$ - $\lambda$  записанный на УФ-спектрофотометре в координатах  $A$ - $\lambda$  спектр этагизина (рис. 4).

**Решение.** УФ-спектры органических соединений обычно регистрируют в растворах, концентрация которых в зависимости от интенсивности поглощения УФ-излучения веществом находится в интервале  $10^{-1}$ - $10^{-6}$  моль/л. Диапа-



зон измеряемой оптической плотности у большинства приборов составляет 0-2 единицы оптической плотности. УФ-спектр записывается для различных концентраций в кюветах с одинаковой или разной толщиной слоя (рис. 4, а).

При построении спектра в координатах  $\varepsilon$ - $\lambda$  вычисляют значения молярного коэффициента погашения  $\varepsilon$  по формуле  $\varepsilon = A/cl$  при определенных длинах волн. В зависимости от характера полос поглощения (широкие или узкие) **вычисления производят с «шагом» по оси абсцисс – 2, 5 или 10 нм, а в области максимумов и минимумов полос поглощения – 1 нм.** Например, для  $\lambda$  270 нм и соответствующей оптической плотности  $A = 0,68$  (рис. 4, а) значение молярной экстинкции будет равно  $\varepsilon = 0,68/0,00369 \cdot 0,01 = 18\,430$ . Вычисленные значения  $\varepsilon$  для соответствующих длин волн  $\lambda$  наносит на график. Кривая, соединяющая полученные точки, и является УФ-спектром в координатах  $\varepsilon$ - $\lambda$  (рис. 4, б). Для более компактного графического представления УФ-спектров часто пользуются рисунком в координатах  $\lg \varepsilon$ - $\lambda$ .

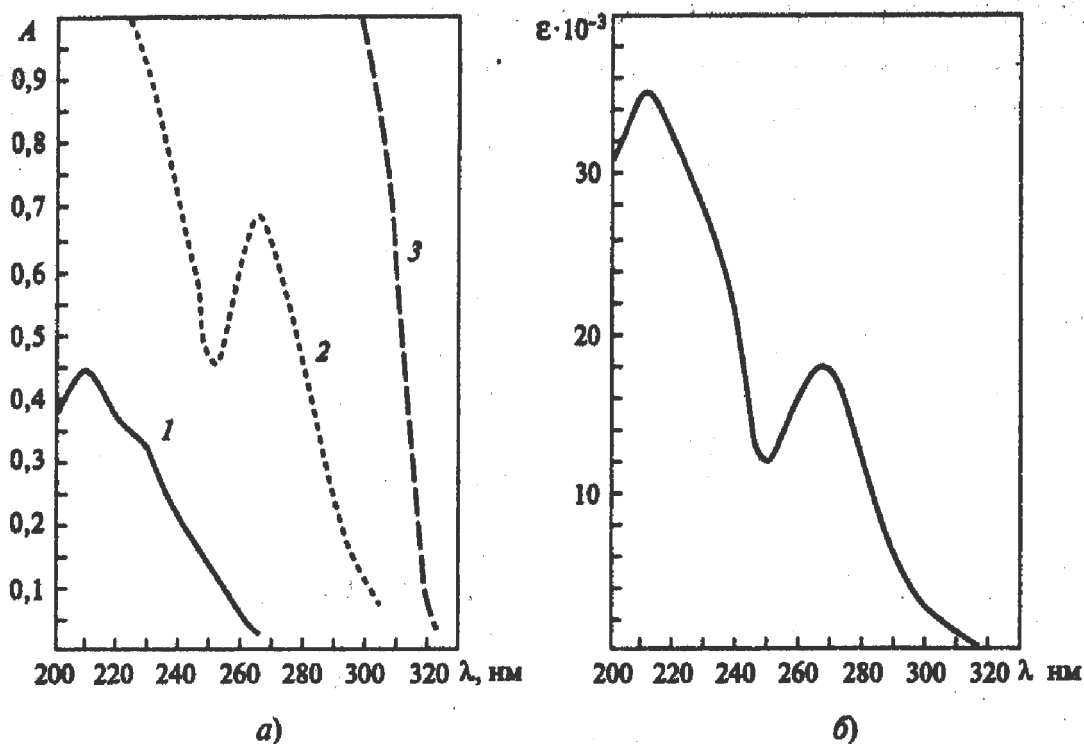
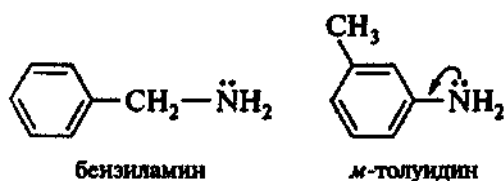


Рис. 4. УФ-спектры этацизина в ацетонитриле в координатах  $A$ - $\lambda$  (а) и  $\varepsilon \cdot 10^{-3}$ - $\lambda$  (б)

### Типовая задача 2

Структурные изомеры – бензиламин и *м*-толуидин – имеют различные УФ-спектры. Соотнесите кривые 1 и 2 в УФ-спектрах, приведенных на рис. 5, со структурами бензиламина и *м*-толуидина.



Сопоставьте спектры этих соединений со спектром анилина (кривая 3), снятого в растворе хлороводородной кислоты.

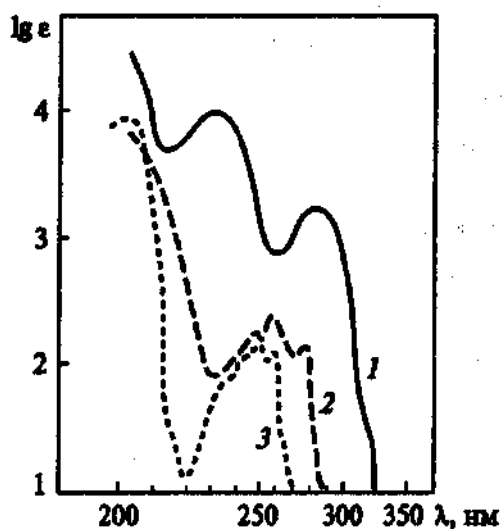


Рис. 5. УФ-спектры бензиламина, *м*-толуидина и хлорида аммония

**Решение.** Основным хромофором в молекулах бензиламина и *м*-толуидина является бензольное кольцо.

В бензилаmine аминогруппа и бензольное кольцо разделены метиленовой группой и не сопряжены друг с другом. В *м*-толуидине неподеленная пара электронов атома азота вступает в *р*, $\pi$ -сопряжение с бензольным кольцом.

В УФ-спектре бензола в ближней УФ-области имеются две полосы поглощения – 204 ( $\epsilon$  8000) и 256 нм ( $\epsilon$  200) с колебательной структурой (соединение 8; табл. 1). Заместители в бензольном кольце, не вступающие с ним в сопряжение, вызывают незначительное bathochromное смещение этих полос поглощения. На этом основании можно полагать, что

кривая 2 принадлежит бензиламину. Кривая 1 соответствует УФ-спектру *м*-толуидина. Сопряжение аминогруппы с бензольным кольцом в молекуле *м*-толуидина приводит к bathochromному смещению полос поглощения с увеличением их интенсивности, при этом колебательная структура «бензольной» полосы исчезает.

УФ-спектр анилина в кислой среде (рис. 5, кривая 3) практически совпадает со спектром бензиламина, но резко отличается от спектра *м*-толуидина. Кривая 3 отражает нарушение сопряжения аминогруппы с бензольным кольцом вследствие превращения анилина в кислой среде в ион анилинния  $C_6H_5NH_3^+$ , в котором неподеленная пара электронов атома азота образует по донорно-акцепторному механизму  $\sigma$ -связь с протоном кислоты.

### Типовая задача 3

Какие из кривых, представленных на рис. 6, соответствуют УФ-спектрам *п*-нитрофенола в изооктане, этаноле и спиртовом растворе щелочи? Чем объясняются различия в положении и интенсивности полос поглощения при изменении растворителя и pH среды?

**Решение.** В спектрах большинства органических соединений, снятых в неполярном и полярном растворителях, наблюдаются изменения в положении полос поглощения и их интенсивности. Смещение полос поглощения может происходить в результате взаимодействия с растворителем, комплексообразования, ионизации, а также изменения положения равновесия таутомерных форм в растворе.

С увеличением полярности растворителя полосы  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода претерпевают bathochromное смещение. Наиболее существенно это влияние проявля-

ется для переходов с вкладом ВПЗ. Полосы поглощения, соответствующие  $n \rightarrow \pi^*$ -переходам, наоборот, смещаются в коротковолновую область (гипсохромный сдвиг). В кислых средах полоса  $n \rightarrow \pi^*$ -перехода исчезает вследствие протонирования неподеленной пары электронов гетероатома.

Хромофорная система в молекуле *n*-нитрофенола включает бензольное кольцо, сопряженное с нитрогруппой и гидроксильной группой. Наличие одновременно донорного (ОН-группа) и акцепторного (NO<sub>2</sub>-группа) заместителей приводит к появлению полос поглощения с вкладом ВПЗ. Для *пара*-дизамещенного соединения направление переноса электронной плотности

от донора к кольцу и от кольца к акцептору совпадает с общим направлением переноса от донора к акцептору и проявляется в виде одной интенсивной полосы ВПЗ. В неполярном изооктане полоса ВПЗ находится при 286 нм,  $\epsilon$  11 700 (рис. 6, кривая 1). В более полярном этаноле происходит bathochromное смещение почти на 30 нм с увеличением интенсивности –  $\lambda_{\max}$  314 нм,  $\epsilon$  13 000 (рис. 6, кривая 2). Эти спектральные изменения происходят вследствие сольватации *n*-нитрофенола, участвующего в межмолекулярных взаимодействиях с этанолом.

Диссоциация гидроксильной группы *n*-нитрофенола в спиртовом растворе щелочи является причиной существенного bathochromного смещения полосы ВПЗ и увеличения ее интенсивности –  $\lambda_{\max}$  435 нм,  $\epsilon$  18 500 (рис. 6, кривая 3), так как в молекуле появляется более сильный электронодонор – отрицательно заряженный атом кислорода. С этим связано увеличение вклада ВПЗ от электронодонора через кольцо к электроноакцепторной нитрогруппе.

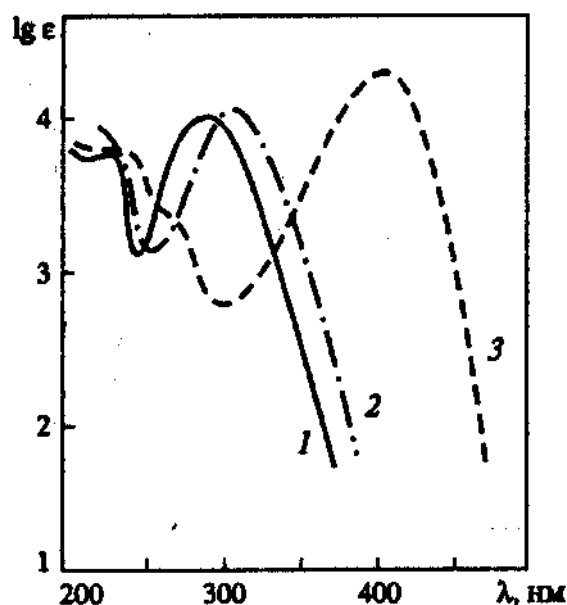
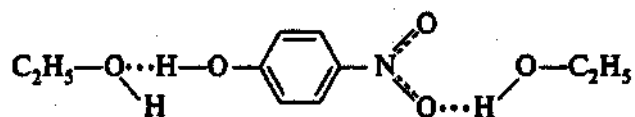


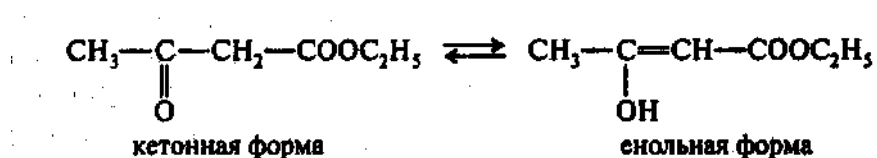
Рис. 6. УФ-спектры *n*-нитрофенола в различных растворителях

Диссоциация гидроксильной группы *n*-нитрофенола в спиртовом растворе щелочи является причиной существенного bathochromного смещения полосы ВПЗ и увеличения ее интенсивности –  $\lambda_{\max}$  435 нм,  $\epsilon$  18 500 (рис. 6, кривая 3), так как в молекуле появляется более сильный электронодонор – отрицательно заряженный атом кислорода. С этим связано увеличение вклада ВПЗ от электронодонора через кольцо к электроноакцепторной нитрогруппе.

#### Типовая задача 4

Экспериментально установите соотношение енольной и кетонной форм в таутомерном равновесии ацетоуксусного эфира в растворе этанола.

**Решение.** Ацетоуксусный эфир (этиловый эфир 3-оксобутановой кислоты) существует в растворах в виде равновесной смеси кетонной и енольной форм:



В УФ-спектрах ацетоуксусного эфира проявляются полосы поглощения, обусловленные  $n \rightarrow \pi^*$ -переходом в карбонильной группе кетонной формы и  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом в сопряженной системе енольной формы. Полосы поглощения  $n \rightarrow \pi^*$ -перехода в кетонной форме малоинтенсивны (в гексане  $\lambda_{\text{max}}$  275 нм,  $\epsilon$  100), поэтому используют полосы поглощения  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода в енольной форме, проявляющиеся в области 240-255 нм.

В растворах равновесие смещается в зависимости от используемого растворителя. Когда равновесие полностью смещено в сторону енольной формы, молярный коэффициент погашения  $\epsilon_{\text{max}}$  ацетоуксусного эфира составляет 16 000.

Навеску ацетоуксусного эфира около 40 мг (точное значение) растворите в 2 мл этанола. Полученный раствор разбавьте в 50 раз (к 0,1 мл исходного раствора добавьте 4,9 мл этанола). Рассчитайте молярную концентрацию ацетоуксусного эфира в полученном этанольном растворе (должна быть около  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л).

**Определите на УФ-спектрофотометре** оптические плотности полученного раствора в кювете длиной 1 см в интервале длин волн 240-252 нм (в кювете сравнения – этанол). Если работа производится на нерегистрирующих спектрофотометрах СФ-4 или СФ-16, то записывают значения оптических плотностей с «шагом» 1 нм. Для максимума полосы поглощения вычислите молярный коэффициент погашения по формуле  $\epsilon = A/(cl)$ . Зная, что значение молярного коэффициента погашения енольной формы равно 16 000, **рассчитайте массовую долю (%) енольной формы в равновесной смеси ацетоуксусного эфира в этаноле из соотношения экспериментально полученного значения  $\epsilon$  этанольного раствора ацетоуксусного эфира и значения  $\epsilon_{\text{max}}$  енольной формы.**

### Задания для самостоятельного решения

- 1) Постройте в координатах  $\epsilon$ - $\lambda$  записанный на УФ-спектрофотометре спектр *n*-толуидина (рис. 7).
- 2) Перестройте УФ-спектр анилина (рис. 8) в координатах  $\lg \epsilon$ - $\lambda$ .
- 3) Под действием УФ-облучения происходит изомеризация 3-фенилпропена в 1-фенилпропен. Определите, какая из кривых, приведенных на рис. 9, соответствует исходному соединению и какая – продукту изомеризации.

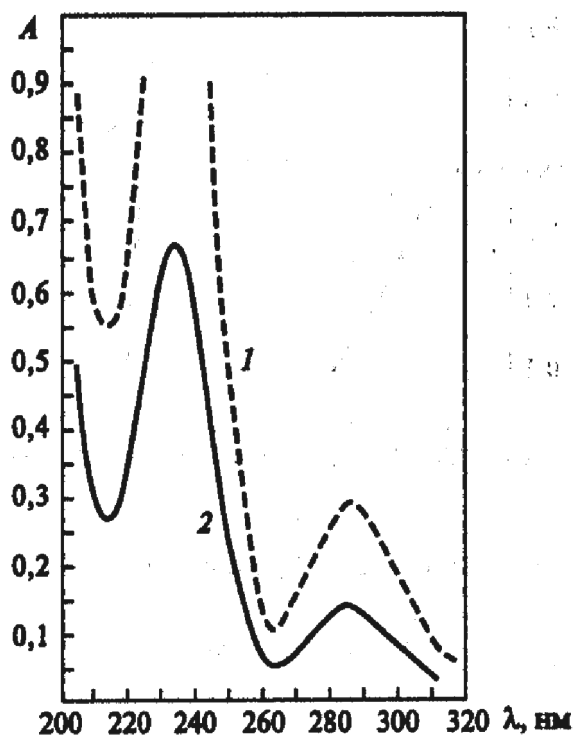


Рис. 7. УФ-спектры *n*-толуидина в этаноле

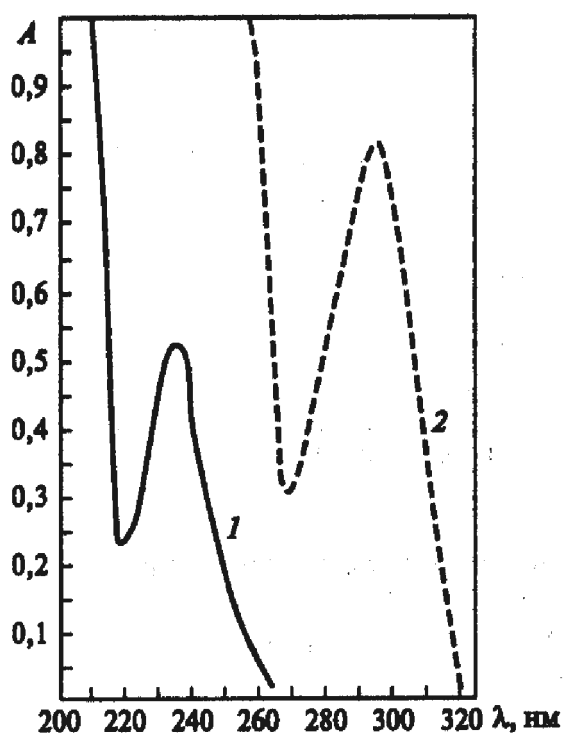


Рис. 8. УФ-спектры анилина в этаноле

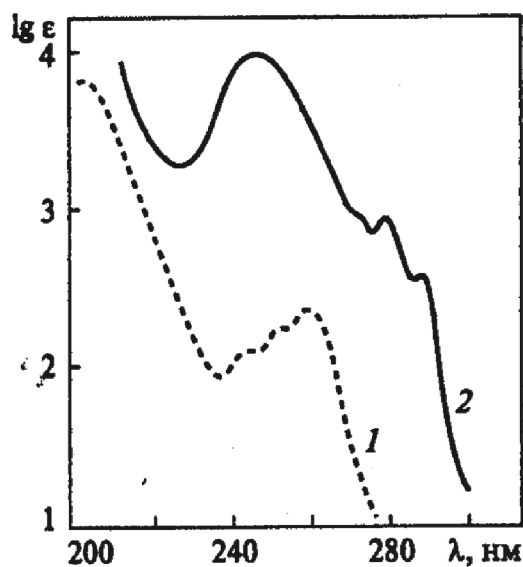


Рис. 9. УФ-спектры 3-фенилпропена и 1-фенилпропена

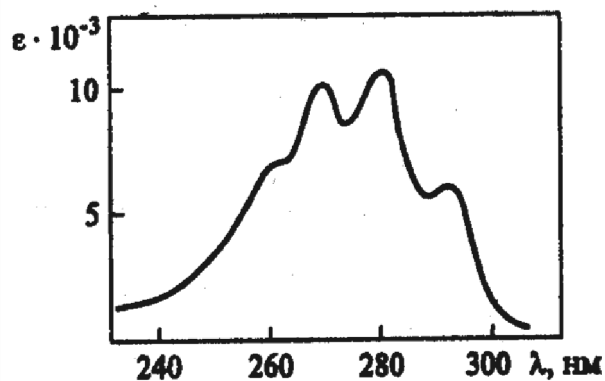


Рис. 10. УФ-спектр эргостерина в этаноле

4) Эргостерин обнаруживают в извлечениях из жировых тканей (например, жира трески) по характерному спектру поглощения (рис. 10). При облучении УФ-светом эргостерин изомеризуется в витамин D<sub>2</sub>. Исходя из структуры эргостерина и витамина D<sub>2</sub>, сделайте заключение, будут ли отличаться их УФ-спектры и можно ли использовать метод электронной спектроскопии для контроля за ходом реакции изомеризации.

5) В УФ-спектрах 4-диэтиламино-бензойной кислоты, снятых в этанале, проявляется полоса поглощения с максимумом 288 нм ( $\epsilon$  19 000), а в растворе хлороводородной кислоты – 270 нм ( $\epsilon$  10 000). В чем причина различия в положении максимумов поглощения?

6) Структурные изомеры – 2,2'- и 4,4'-диметилбифенилы – имеют различные УФ-спектры. Какому из изомеров соответствует каждая кривая УФ-спектров, приведенных на рис. 11? Объясните причину спектральных различий.

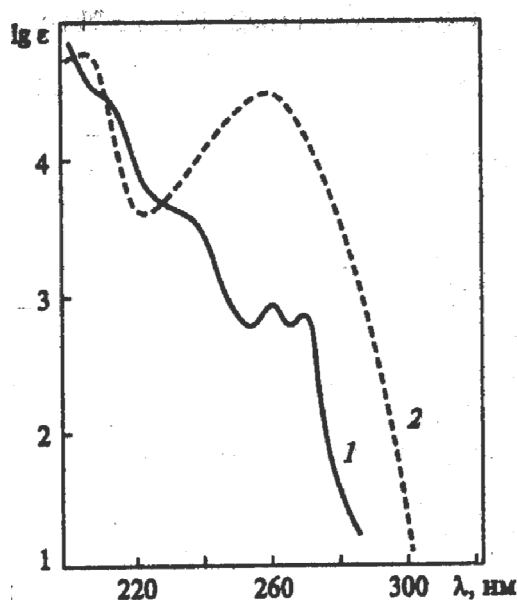
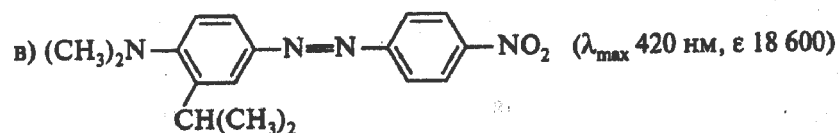
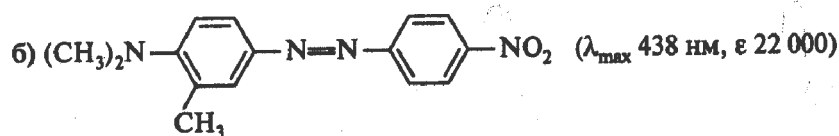
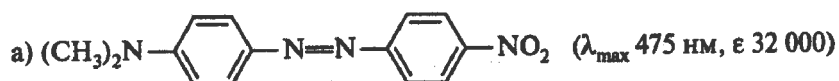


Рис. 11. УФ-спектры 2,2'- и 4,4'-диметилбифенилов

7) Объясните изменения в положении длинноволновой полосы поглощения в ряду перечисленных соединений:



8) К какому типу электронных переходов относятся полосы поглощения 2,6-диметилгептадиен-2,5-она-4 с максимумами 260 нм ( $\epsilon$  24 000) и 380 нм ( $\epsilon$  80)? В каком направлении смещаются данные полосы поглощения при увеличении полярности растворителя?

9) Какие из кривых, приведенных на рис. 12, являются УФ-спектрами 4-метилпентен-3-она-2 в гексане, спирте и воде? Исходя из влияния раствори-



теля на положение полос поглощения, определите, какие типы электронных переходов обусловили появление этих полос.

10) Какие из кривых, приведенных на рис. 13, являются УФ-спектрами фенола в гексане, этаноле и спиртовом растворе щелочи? Объясните влияние этих растворителей на спектральные изменения.

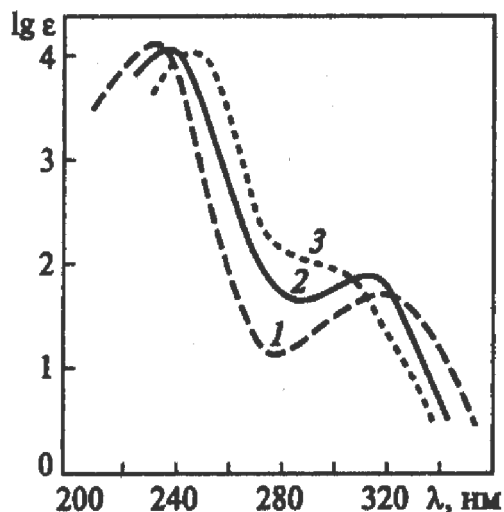


Рис. 12. УФ-спектры  
4-метилпентена-3-она-2  
в различных растворителях

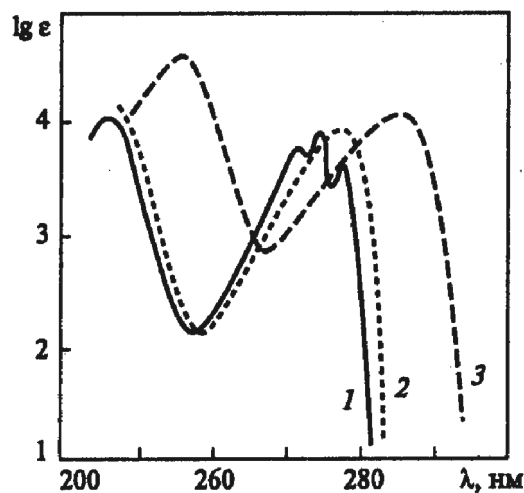


Рис. 13. УФ-спектры фенола в различных  
растворителях

11) Рассчитайте соотношение енольной и кетонной форм ацетоуксусного эфира для его растворов в гексане, эфире и воде, исходя из следующих спектральных данных для енольной формы: в гексане —  $\lambda_{\max}$  244 нм ( $\epsilon$  8100); диэтиловом эфире —  $\lambda_{\max}$  244 нм ( $\epsilon$  5100); воде —  $\lambda_{\max}$  255 нм ( $\epsilon$  120). По результатам расчета и ранее сделанного опыта сделайте вывод о влиянии полярности растворителя на соотношение таутомерных форм ацетоуксусного эфира.

12) Молярный коэффициент погашения енольной формы ацетилацетона (пентандиона-2,4) равен 12 500. Рассчитайте соотношение енольной и кетонной форм ацетилацетона в равновесной смеси в гексане, этаноле и воде, исходя из следующих спектральных данных для енольной формы: в гексане —  $\lambda_{\max}$  269 нм ( $\epsilon$  12 100); этаноле —  $\lambda_{\max}$  273 нм ( $\epsilon$  10 500); воде —  $\lambda_{\max}$  277 нм ( $\epsilon$  1900). Какое влияние оказывает растворитель на соотношение таутомерных форм ацетилацетона?

## 2. Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия) является распространенным спектральным методом. Он устанавливает четкие эмпирические закономерности, связывающие структуру вещества с параметрами спектра, что дает возможность с помощью ИК-спектроскопии решать различные задачи в области идентификации и установления строения соединений, анализа смесей, кинетического контроля за ходом реакции, изучения внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

## 2.1. Типы колебаний атомов в молекуле

ИК-спектр возникает при поглощении веществом электромагнитного излучения с длиной волны от 2,5 до 25 мкм ( $4000-400\text{ см}^{-1}$ ). Поглощенная энергия преобразуется главным образом в энергию колебания атомов, и молекула переходит из исходного нулевого колебательного состояния в возбужденное.

Молекула, находящаяся на нулевом колебательном уровне, не является жесткой покоящейся структурой, составляющие ее атомы постоянно колеблются. Эти колебания связанных атомов упрощенно подразделяют на два основных типа. **Валентные колебания** обусловлены ритмичными движениями атомов вдоль оси связи, расстояние между которыми увеличивается или уменьшается, т. е. валентные колебания связаны с изменением длины связей. **Деформационные колебания** связаны с изменением углов между связями. Деформации угла могут происходить в одной или разных плоскостях, поэтому деформационные колебания бывают **плоскостными** и **внеплоскостными**.

Валентные и деформационные колебания называют **нормальными**. По форме валентные колебания бывают **симметричными** (*s*) и **асимметричными** (*as*). При симметричном валентном колебании ( $\nu_s$ ) все С–Н-связи сжимаются и растягиваются одновременно, т. е. колебания происходят в фазе (рис. 14). При асимметричном колебании ( $\nu_{as}$ ) одна С–Н-связь, как в  $\text{CH}_2$ -группе, или две С–Н-связи, как в  $\text{CH}_3$ -группе, сжимаются, в то время как другая С–Н-связь растягивается, т. е. колебания происходят вне фазы.

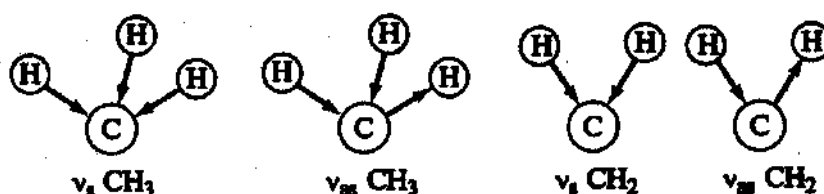


Рис. 14. Формы валентных колебаний связей С–Н в метильной и метиленовой группах

Аналогичные формы имеют и деформационные колебания связей (рис. 15). Обычно деформационные колебания метиленовой группы носят собственные названия – ножничные, маятниковые и др.

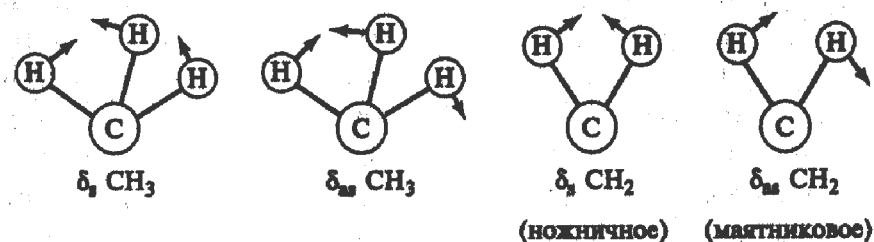


Рис. 15. Формы деформационных колебаний связей С–Н в метильной и метиленовой группах

Нормальные колебания атомов в молекуле происходят с определенными квантованными частотами. Молекула поглощает инфракрасное излучение с такими частотами, с какими колеблются отдельные связи в молекуле. В результате анализа всех частот прошедшего через вещество излучения появляется информация о частотах **валентных** и **деформационных колебаний связей**, имеющих в молекуле.

**Запомнить!** ИК-спектр представляет собой график зависимости относительной интенсивности прошедшего через вещество излучения в процентах (процент пропускания) от длины волны  $\lambda$  в микрометрах (мкм) или волнового числа  $1/\lambda$  в обратных сантиметрах ( $\text{см}^{-1}$ ). **Волновое число** обычно (но не совсем верно) называют частотой. Хотя поглощение энергии квантовано, ИК-спектр состоит не из узких линий, а из полос (рис. 16). Это происходит, потому что каждое изменение колебательной энергии сопровождается изменением вращательной энергии, и к колебательному переходу прибавляются вращательные переходы, значительно уширяющие сигнал.

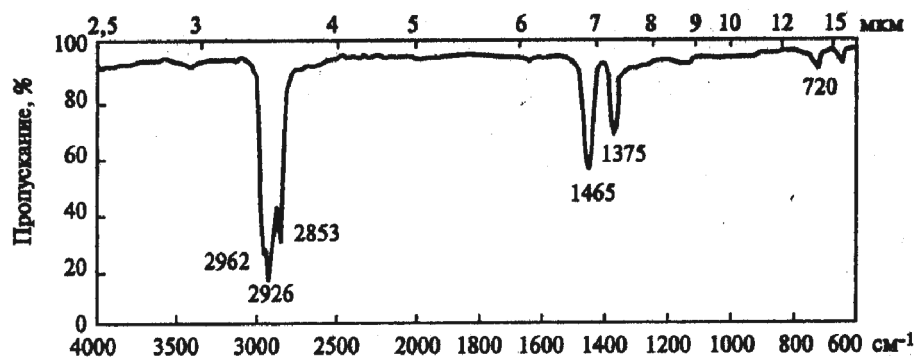


Рис. 16. ИК-спектр вазелинового масла

Количество возможных колебаний в молекуле и число полос в ИК-спектре поддаются некоторому прогнозированию. **В нелинейной молекуле, состоящей из  $n$  атомов, возможны  $(3n-6)$  нормальных колебаний, способных поглощать инфракрасное излучение, а в линейной –  $(3n-5)$ .** Однако из этих колебаний в ИК-спектре проявляются в виде полос только те колебания, которые сопровождаются изменением дипольного момента связи. Чем более полярна связь, тем интенсивнее полоса ее валентного колебания. Поэтому в симметрично построенных молекулах валентные колебания связей, например С–С в этилене, О=С в ацетилене, не наблюдаются в ИК-спектре (**запрещены по симметрии!**). В таких случаях для установления наличия кратных связей используется спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопия).

Кроме полос, соответствующих нормальным колебаниям, могут наблюдаться дополнительные полосы с частотами, кратными величинам основных частот, называемые обертонами. Они, как правило, значительно менее интенсивны. В ИК-спектре могут проявляться также полосы, являющиеся результатом различных комбинаций сумм и разностей основных полос (составные полосы). В целом ИК-спектры органических соединений содержат большой набор различных полос, некоторые из которых не поддаются расшифровке.

## 2.2. Характеристические частоты

**ИК-спектр является характеристикой всей молекулы.** Экспериментально установлено, что некоторые группы атомов поглощают инфракрасное излучение в узком интервале частот почти независимо от строения остальной части молекулы, и эти частоты поглощения мало меняются при переходе от одного соединения к другому. Такие частоты (или полосы) и соответствующие им группы атомов называются *характеристическими*. С помощью характеристических частот *определяют наличие в молекуле различных групп атомов и связей и тем самым проводят функционально-групповой анализ*.

**Характеристические полосы поглощения в ИК-спектре дают все колебания связей, в которых принимает участие атом водорода (группы  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{SH}$  и др.), а также группы, содержащие кратные связи ( $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{N}\equiv\text{N}$  и др.).** В результате обобщения эмпирического материала составлены таблицы с диапазонами частот и длин волн характеристических полос и соответствующих им структурных фрагментов (приложение). Интенсивность полос в ИК-спектре, в отличие от электронной спектроскопии, оценивается качественно (сильная, средняя, слабая, переменная) из-за трудности определения толщины поглощающего слоя. Таблицы характеристических частот используются для решения задач, связанных с интерпретацией ИК-спектров.

Области поглощения некоторых структурных фрагментов молекул представлены на рис. 17.

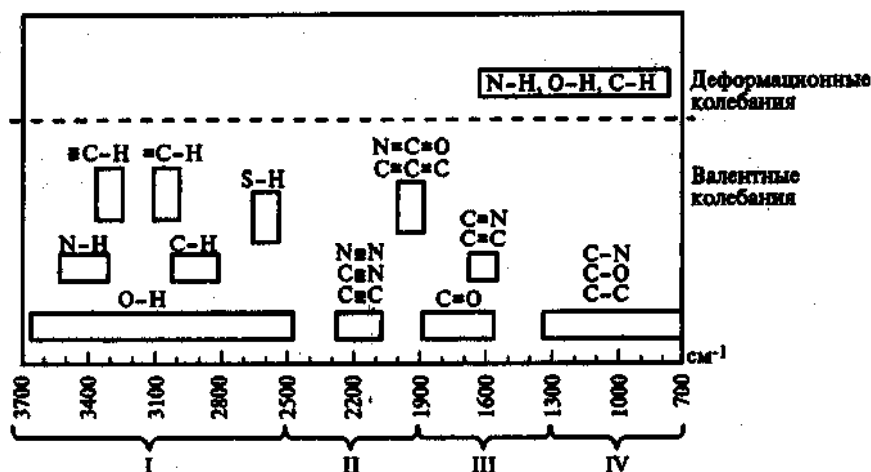


Рис. 17. Области поглощения некоторых структурных фрагментов молекул

## 2.3. Правила интерпретация ИК-спектров

Для удобства весь интервал частот спектра делят на четыре области и анализируют каждую из них с помощью таблиц характеристических частот.

**Область I** ( $3700\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ ) – это «водородная область». Здесь в виде полос проявляются валентные колебания связей, соединяющих атом водорода с

**атомами кислорода, углерода или серы.** С этой высокочастотной области обычно начинают интерпретацию спектра, так как в ней содержится меньше полос и легче сделать правильное отнесение.

**Область II** (2500-1900  $\text{см}^{-1}$ ) – это область «тройных связей». Здесь наблюдаются полосы поглощения таких групп, как  $\text{C}\equiv\text{C}$ ;  $\text{C}\equiv\text{N}$ ;  $-\text{N}\equiv\text{N}$ , а также **кумулярованных двойных связей**, например  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$  в алленах,  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$  в изоцианатах.

**Область III** (1900-1300  $\text{см}^{-1}$ ) – это область «двойных связей». Здесь проявляются полосы валентных колебаний  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ , **ароматического кольца**,  $\text{NO}_2$  и других групп.

**Область IV** (ниже 1300  $\text{см}^{-1}$ ) – это область «отпечатков пальцев». Она содержит полосы, многие из которых не поддаются расшифровке, так как обусловлены колебаниями углеродного скелета всей молекулы. Поглощение в этой области является индивидуальной характеристикой каждого соединения, поэтому этот участок ИК-спектра и носит название области «отпечатков пальцев».

При установлении идентичности соединений особое внимание обращается на тождество полос и их относительную интенсивность в этой области. Здесь же, наряду с валентными колебаниями связей  $\text{C}-\text{N}$ ,  $\text{C}-\text{O}$  и  $\text{C}-\text{C}$ , находятся и другие деформационные колебания, например связи  $\text{C}-\text{H}$  ароматического кольца (900-700  $\text{см}^{-1}$ ). Деформационные колебания любого структурного фрагмента всегда наблюдаются при более низких частотах, чем соответствующие валентные колебания, так как для деформации угла между связями требуется меньше энергии, чем для ее растяжения.

Совпадение частоты сравниваемой полосы с табличным интервалом частот говорит о возможном (но не обязательном) нахождении в молекуле определенного структурного фрагмента. Если же в определенном интервале частот не содержится полос поглощения, то можно сделать однозначный вывод об отсутствии в молекуле групп атомов, дающих полосы поглощения в этой области.

При анализе ИК-спектров обязательно учитываются условия их съемки. В отличие от электронной спектроскопии для ИК-спектроскопии не существует растворителей, прозрачных во всей ИК-области. **В результате ИК-спектры растворов являются суммарными спектрами, содержащими как полосы растворенного вещества, так и растворителя. Поэтому при отнесении полос спектр растворителя вычитается.** Например, для ИК-спектров органических соединений, измеренных в виде суспензии в вазелиновом масле, следует исключить полосы поглощения, принадлежащие вазелиновому маслу – 2900-2800, 1460, 1380  $\text{см}^{-1}$  (рис. 16). И только съемка спектра в таблетках бромида калия, который не поглощает инфракрасное излучение, или в виде жидких и твердых пленок дает возможность получить полный спектр соединения, свободный от влияния среды.

Условия снятия ИК-спектров также влияют на характеристики полос поглощения соединений, содержащих функциональные группы, способные к образованию водородных связей (ОН, NH<sub>2</sub>, COOH и др.). Полосы валентных колебаний этих ассоциированных групп в ИК-спектрах, снятых в концентрированных растворах, в вазелиновом масле, в таблетках KBr и в пленках, обычно смещены в низкочастотную область и значительно уширены по сравнению с острыми пиками неассоциированных групп, которые проявляются при спектроскопировании в разбавленных растворах и в парах. Отдельные полосы могут перекрываться, а также смещаться за пределы указанных табличных частот не только под влиянием растворителей, но и за счет электронных эффектов соседних групп.

Определение структуры соединений по ИК-спектру без привлечения других данных возможно в случае относительно простых соединений или при наличии эталонных ИК-спектров. Обычно же с помощью ИК-спектроскопии устанавливается наличие отдельных элементов структуры.

### Примеры решения типовых задач

#### Типовая задача 1

Проведите отнесение полос поглощения в ИК-спектре ацетофенона C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCH<sub>3</sub> (рис. 18) к колебаниям соответствующих функциональных групп и структурных фрагментов.

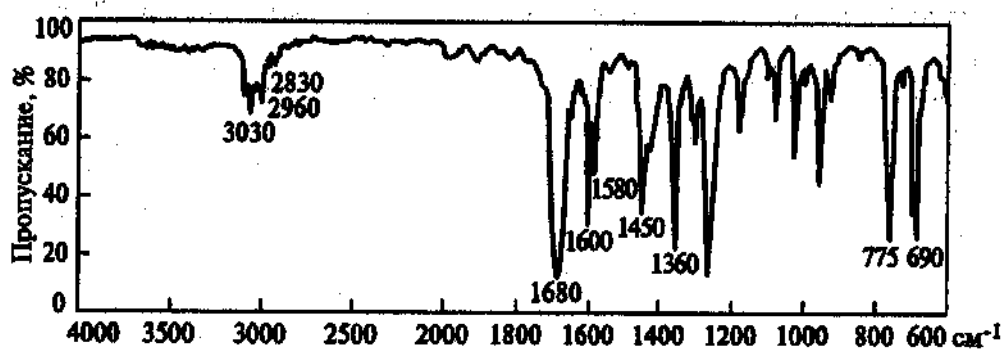


Рис. 18. ИК-спектр ацетофенона (жидкая пленка)

**Решение.** Задача состоит в обнаружении в ИК-спектре характеристических полос, обусловленных колебаниями отдельных связей групп атомов в молекуле ацетофенона. Пользуясь таблицей в приложении, в молекуле ацетофенона выделяют связи, которые дают в ИК-спектре характеристические полосы, а именно C<sub>ар</sub>-H, C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-H, C<sub>ар</sub>-C<sub>ар</sub>, C=O, и находят диапазоны частот колебаний этих связей (табл. 2).



**Частоты колебаний различных связей**

Связь	Частоты колебаний, см <sup>-1</sup>	
	валентных	деформационных
C <sub>ар</sub> –H	3100-3000	
Csp <sup>3</sup> –H	2962-2853	1470-1430 (δ <sub>ас</sub> )
		1380-1360 (δ <sub>с</sub> )
C <sub>ар</sub> –C <sub>ар</sub>	~1600, ~1580	-
	~1500, ~1450	
C=O	1700-1680	-

Далее сравнивают положение теоретически предположенных полос с ИК-спектром ацетофенона (рис. 18), начиная с высокочастотной области (3700-2500 см<sup>-1</sup>). Можно полагать, что полоса 3030 см<sup>-1</sup> вызвана валентными колебаниями C<sub>ар</sub>–H, так как это подтверждается наличием двух полос деформационных колебаний этой же связи (775 и 690 см<sup>-1</sup>), характерных для монозамещенных производных бензола, и четырех обертонов в области 2000–1670 см<sup>-1</sup>. Интенсивность и число полос, характерных для валентных колебаний кратных связей ароматического кольца, зависят от природы заместителей. В приведенном ИК-спектре колебания связи C<sub>ар</sub>–C<sub>ар</sub> представлены в области «двойных связей» тремя полосами: 1600, 1580 и 1450 см<sup>-1</sup>. Следовательно, в ИК-спектре содержатся все полосы, характерные для монозамещенного бензольного кольца.

Полосы 2960 и 2830 см<sup>-1</sup> можно считать результатом асимметричных валентных колебаний связей C<sub>sp<sup>3</sup></sub>–H в метильной группе. Соответствующие им деформационные колебания проявляются в виде двух полос при 1430 и 1360 см<sup>-1</sup>.

Интенсивная и потому легко узнаваемая полоса 1680 см<sup>-1</sup> является полосой валентных колебаний группы C=O (карбонильная полоса). Она характеристична по положению и чувствительна к взаимному влиянию атомов. В данном случае за счет π,π-сопряжения карбонильной группы и бензольного кольца увеличивается длина связи C=O и поэтому уменьшается частота ее валентных колебаний по сравнению с алифатическими кетонами.

**Типовая задача 2**

Из смеси, полученной в результате щелочного гидролиза спермацета, выделено низкоплавкое вещество состава C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>O. Выскажите предположение о структуре соединения по его ИК-спектру (рис. 19).

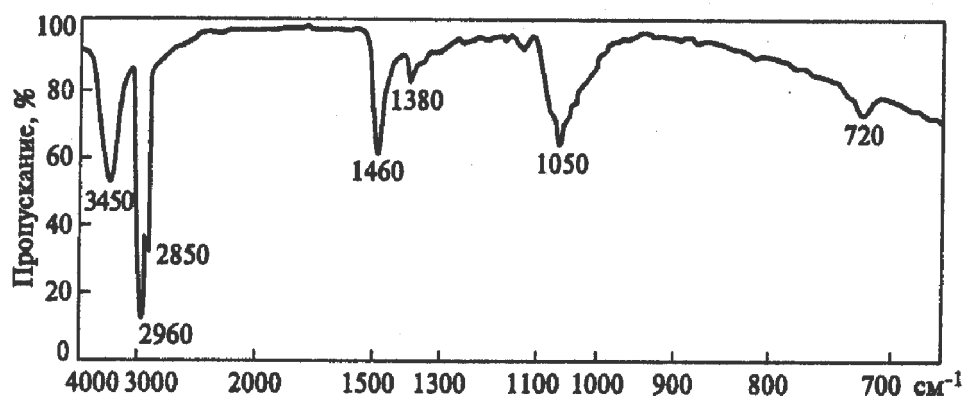


Рис. 19. ИК-спектр соединения  $C_{16}H_{34}O$  (жидкая пленка)

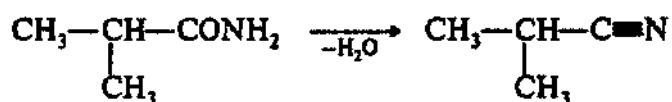
**Решение.** Полоса  $3450\text{ см}^{-1}$  в высокочастотной области спектра может быть обусловлена валентными колебаниями связей N–H или O–H. В составе соединения отсутствует атом азота, поэтому данную полосу можно отнести к валентным колебаниям O–H-группы, связанной водородной связью. Наличие в молекуле гидроксильной группы подтверждается тем, что в области  $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  наблюдается широкая полоса валентного колебания связи C–O при  $1050\text{ см}^{-1}$ . По данным таблицы в приложении, эта полоса характерна для колебаний связи C–O в первичных спиртах.

Сложная полоса  $2960\text{ см}^{-1}$  может быть связана с валентными колебаниями связей C–H в алкановом фрагменте молекулы. Если это так, то в ИК-спектре должны также проявляться полосы деформационных колебаний этих связей. Две наблюдаемые полосы  $1460$  и  $1380\text{ см}^{-1}$  типичны для спектров алканов (см. приложение) и обусловлены асимметричными и симметричными деформационными колебаниями связей C–H в группах  $CH_3$  и  $CH_2$ . Полоса слабой интенсивности  $720\text{ см}^{-1}$  соответствует маятниковым колебаниям метиленовой группы.

Таким образом, можно считать, что представленный на рис. 19 ИК-спектр принадлежит первичному алифатическому спирту.

### Типовая задача 3

Какие характеристические частоты в ИК-спектре можно использовать для контроля за протеканием реакции каталитической дегидратации амида 2-метилпропановой (изомасляной) кислоты в ее нитрил:



**Решение.** С помощью метода ИК-спектроскопии можно осуществить контроль за ходом реакции путем отбора проб или

непрерывного наблюдения. Для этого следует выбрать характеристические полосы поглощения, являющиеся индивидуальными для исходного и конечного соединений, и фиксировать их изменение. За протеканием реакции, приведенной в условии задачи, можно следить по постепенному исчезновению

двух полос поглощения аминогруппы –  $3350$  и  $3170\text{ см}^{-1}$  (асимметричные и симметричные валентные колебания N–H-связи амида) и полосы карбонильной группы  $1640\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания C=O-связи), а также по возрастанию полосы поглощения цианогруппы в нитриле –  $2260\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания O=N).

### Задания для самостоятельного решения

- 1) Сопоставьте структуру децена-1 с его ИК-спектром (рис. 20).

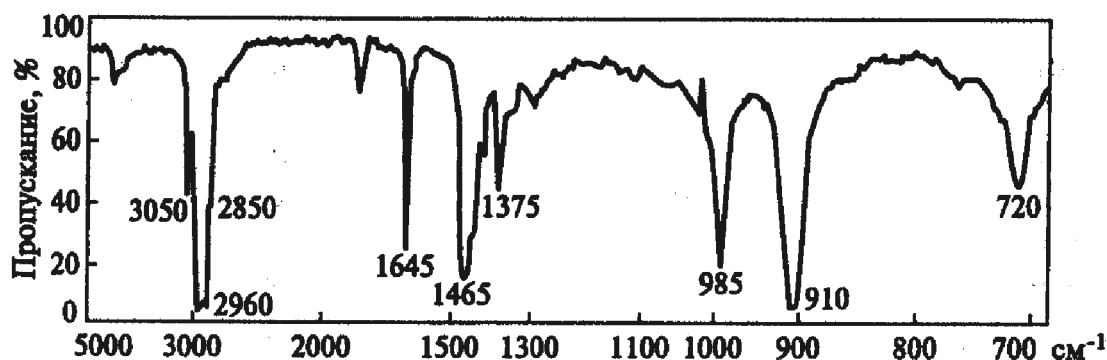


Рис. 20. ИК-спектр децена-1 (жидкая пленка)

- 2) Соотнесите данные ИК-спектров (рис. 21 и 22) со структурами гексина-1 и толуола.

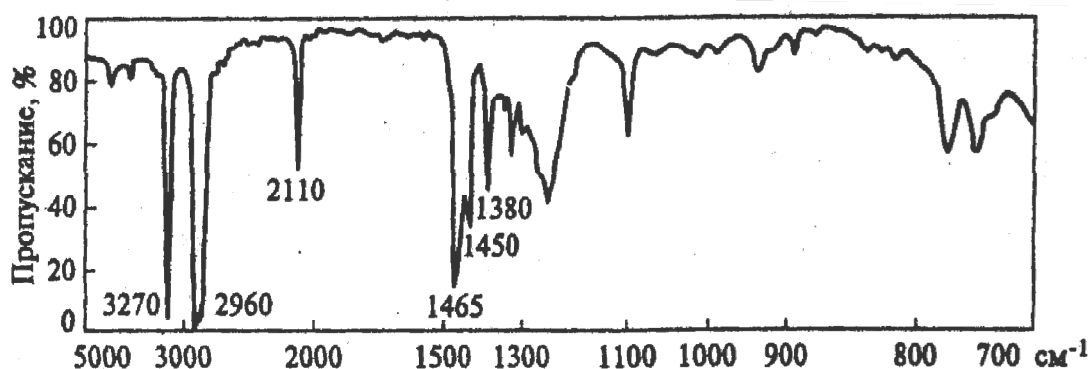


Рис. 21. ИК-спектр соединения (жидкая пленка)

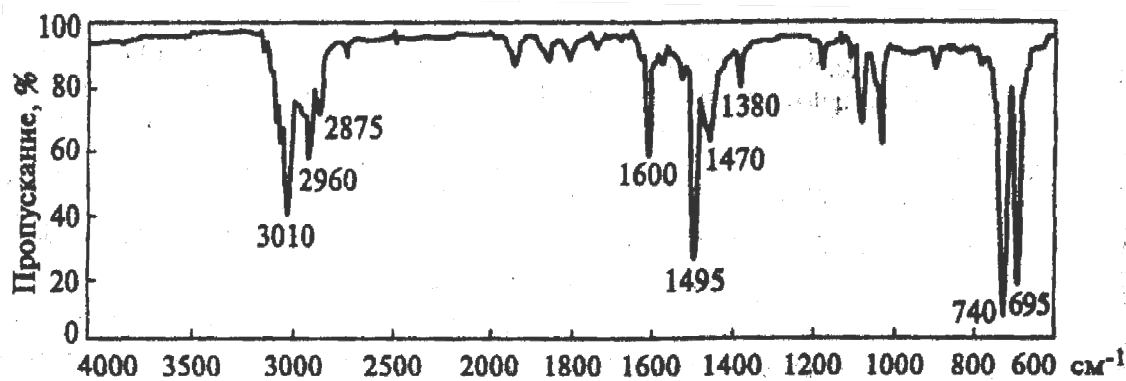


Рис. 22. ИК-спектр соединения (жидкая пленка)

3) Проведите отнесение полос поглощения в ИК-спектре *N*-метиланилина (рис. 23).

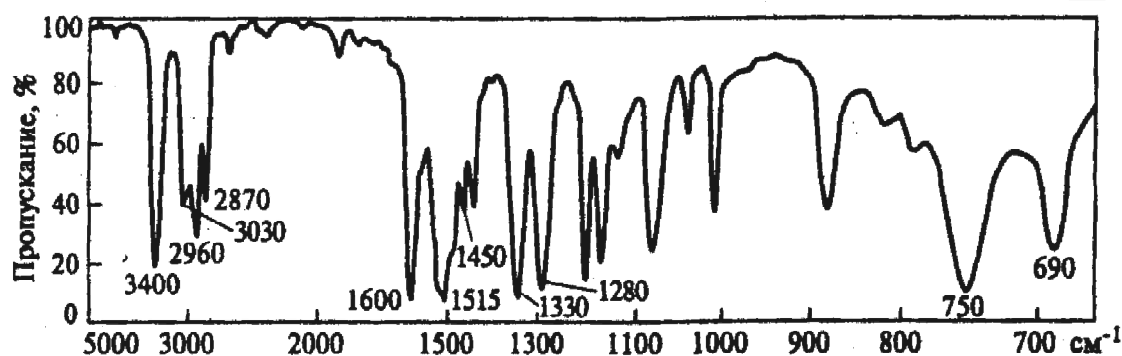


Рис. 23. ИК-спектр *N*-метиланилина (жидкая пленка)

4) По характеристическим полосам поглощения выскажите предположение о структуре соединения, ИК-спектр которого представлен на рис. 24.

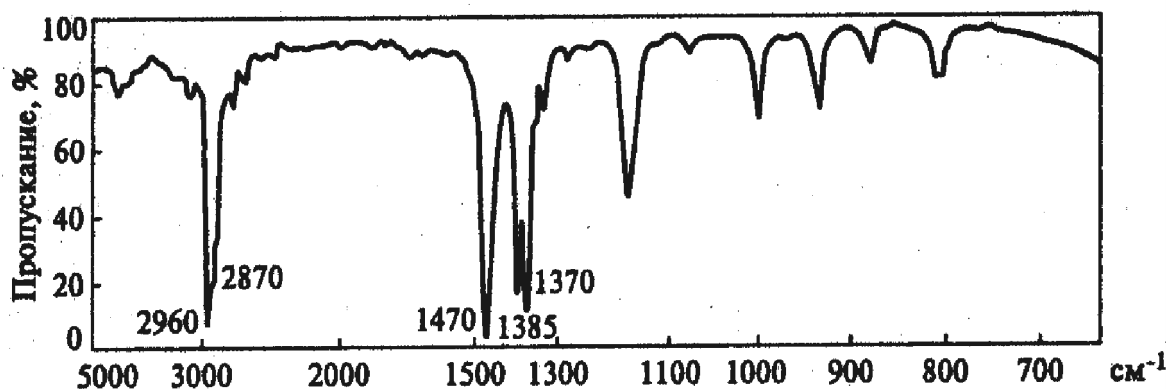


Рис. 24. ИК-спектр соединения (жидкая пленка)

5) По ИК-спектру (рис. 25) определите, какие функциональные группы и структурные фрагменты имеются в составе соединения. Можно ли предположить наличие в этом соединении двойной связи, тройной связи, гидроксильной группы?

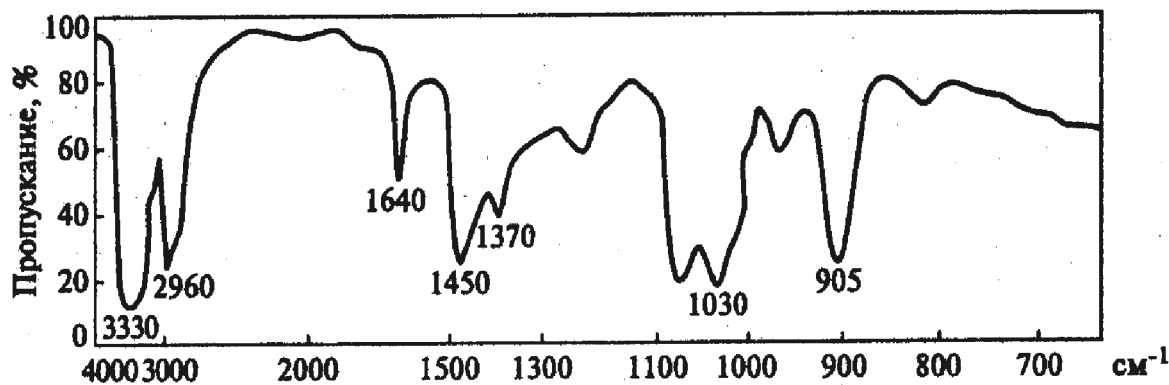


Рис. 25. ИК-спектр соединения (жидкая пленка)

6) В ИК-спектре вещества наблюдаются полосы 3300, 2950, 2860, 2120, 1465 и 1385  $\text{см}^{-1}$ . Какому из приведенных ниже соединений принадлежит этот спектр:

- а)  $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ ;
- б)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ;
- в)  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ;
- г)  $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ .

7) На рис. 26 приведен ИК-спектр соединения состава  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ . Определите, в какие функциональные группы входят атомы азота и кислорода, и по характеристическим частотам выскажите предположение о структуре соединения.

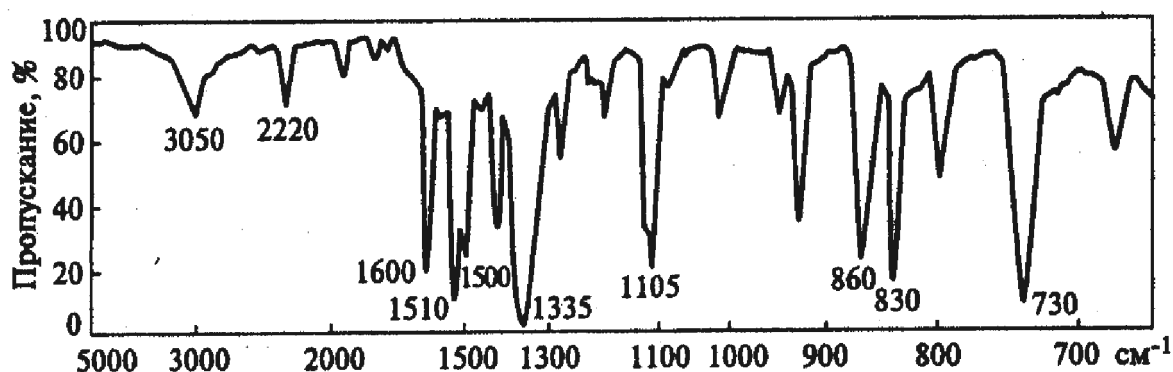


Рис. 26. ИК-спектр соединения  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$  (в таблетке KBr)

8) Какие характеристические частоты можно использовать для контроля за ходом реакции восстановления:



9) Какие характеристические частоты в ИК-спектре можно использовать для контроля за протеканием реакции диазотирования анилина:



10) Используя таблицу в приложении 1, укажите частоты в ИК-спектре, которые можно использовать для контроля за ходом реакции Кучерова:



### 3. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

**Основные новые понятия, которые необходимо знать:** химический сдвиг, шкала  $\delta$ , экранирование валентных электронов, магнитное экранирование, константа спин-спинового взаимодействия, мультиплетность, спектры первого порядка.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) основана на магнитных свойствах ядер, имеющих спиновое квантовое число  $I$ , отличное от нуля. *Не обладают магнитным моментом ядра  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$  и других элементов с четным числом протонов и нейтронов. Остальные ядра, в которых имеется нечетное число протонов или нейтронов, обладают магнитным моментом. К ним относятся ядра  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  (изотоп природного углерода  $^{12}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  и др.* При помещении вещества в сильное магнитное поле  $H_0$  такие ядра ориентируются вдоль силовых линий поля с небольшим преобладанием ориентации по направлению поля. Это вызвано тем, что ориентация по направлению поля энергетически несколько выгоднее, чем против поля. Если перпендикулярно силовым линиям поля  $H_0$  подействовать относительно слабым переменным магнитным полем радиочастотной области (40–500 МГц), то при определенной частоте  $\nu$  наблюдается явление резонанса, выражающееся в переориентации спинов ядер. Поглощение энергии поля регистрируется в виде резонансного пика.

При идентификации органических соединений наибольшее распространение получила спектроскопия ЯМР ядер  $^1\text{H}$  (протонов), называемая также спектроскопией протонного магнитного резонанса (ПМР), а в последнее время и ядер  $^{13}\text{C}$ .

### 3.1. Химический сдвиг

В зависимости от строения молекулы органического соединения, содержащиеся в ней атомы водорода могут несколько отличаться по магнитному окружению их ядер вследствие экранирования валентными электронами соседних атомов при действии внешнего магнитного поля. Этот эффект, называемый эффектом экранирования, различен в зависимости от положения протона в молекуле, и поэтому резонансный сигнал протона каждого типа наблюдается при различных напряженностях магнитного поля (в противном случае все протоны резонировали бы при одной частоте). Разность между резонансными частотами определенного сигнала и сигнала какого-либо стандартного вещества называется *химическим сдвигом*. В спектроскопии ПМР стандартом, как правило, служит тетраметилсилан (ТМС)  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ , положение сигнала протонов которого принимается за нулевую точку отсчета. Такая шкала химических сдвигов называется *шкалой  $\delta$* . Сдвиг резонансной частоты  $\Delta\nu$  (в герцах) зависит от напряженности приложенного поля  $H_0$ , но если его отнести к рабочей частоте прибора  $\nu_0$ , то он становится *константой, измеряемой в миллионных долях (м. д.)* (5):

$$\delta = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} 10^6. \quad (5)$$

Магнитное экранирование протона зависит от многих факторов, поэтому трудно установить строгую зависимость между положением протона в молекуле и его химическим сдвигом. За основной фактор в этом случае принима-



ется электронная плотность вокруг рассматриваемого протона: чем она выше, тем более экранирован протон электронами и тем в более сильном поле появится резонансный сигнал. И наоборот, чем больше электронная плотность смещена от протона, например под действием электроноакцепторных атомов и групп, т. е. чем больше протон дезэкранирован, тем в более слабом поле появится сигнал. Так, протоны метильных групп ацетона под влиянием расположенной рядом карбонильной группы имеют химический сдвиг 2,1 м. д., протоны дихлорометана и хлороформа, благодаря электроотрицательности атомов хлора, дают резонансные сигналы в еще более слабом поле (соответственно 5,3 и 7,3 м. д.) и т. д. (рис. 27).



Рис. 27. Положение резонансных сигналов некоторых соединений, содержащих эквивалентные протоны: 1 – ТМС; 2 – циклогексан; 3 – ацетон; 4 – 1,4-диоксан; 5 – дихлорометан; 6 – бензол; 7 – хлороформ; 8 – трифтороуксусная кислота

Таблица 3

### Химические сдвиги протонов при насыщенном атоме углерода

Группа X	$\text{CH}_3\text{—X}$	$\text{R—CH}_2\text{—X}$	$\begin{array}{c} \text{H(R)} \\   \\ \text{CH}_3\text{—C—X} \\   \\ \text{H(R)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H(R)} \\   \\ \text{R—CH}_2\text{—C—X} \\   \\ \text{H(R)} \end{array}$
-H	0,2	0,9	0,9	1,3
-Ar	2,3	2,6	1,2	1,6
-CH=CR <sub>2</sub>	1,7	2,0	1,5	1,0
-C≡CR	1,7	2,1	1,1	1,5
-C≡N	2,0	2,3	1,3	1,6
-CH=O	2,2	2,4	1,1	1,6
-COR	2,1	2,4	1,0	1,5
-COAr	2,5	2,9	1,2	1,6
-COOR	2,1	2,2	1,1	1,7
-I	2,2	3,2	1,8	1,8
-Br	2,7	3,4	1,8	1,9
-Cl	3,0	3,4	1,5	1,8

Группа X	$\text{CH}_3\text{—X}$	$\text{R—CH}_2\text{—X}$	$\begin{array}{c} \text{H(R)} \\   \\ \text{CH}_3\text{—C—X} \\   \\ \text{H(R)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H(R)} \\   \\ \text{R—CH}_2\text{—C—X} \\   \\ \text{H(R)} \end{array}$
-F	4,3	4,4	1,4	1,8
-OR	3,4	3,4	1,2	-
-OAr	3,8	3,9	1,3	1,5
-OCOR	3,6	4,1	1,2	1,6
-OCOAr	3,8	4,2	1,5	1,7
-NR <sub>2</sub>	2,3	2,6	1,0	1,4
-NHCOR	2,8	3,3	1,1	1,5
-NO <sub>2</sub>	4,3	4,4	1,6	2,0
-SR	2,1	2,5	1,2	1,6
-SO <sub>2</sub> R	2,8	2,9	1,3	1,7

Примечание: приведены средние значения  $\delta$  (м. д., в  $\text{CCl}_4$  или  $\text{CDCl}_3$ ) для выделенных шрифтом протонов; R – алкил, Ar – арил.

В табл. 3 и на рис. 28 приведены химические сдвиги протонов, входящих в различные фрагменты молекул. Протоны алканов резонируют в наиболее сильном поле (0,8-1,8 м. д.). Дезэкранирование протонов группы  $\text{CH}_3$ , непосредственно связанной с электроноакцепторными заместителями (атомами галогенов, N- и O-содержащими группами), проявляется химическими сдвигами в более слабом поле (2,0-4,3 м. д.). Однако эти же электроноакцепторные группировки, удаленные от группы  $\text{CH}_3$  еще на одну  $\sigma$ -связь, вызывают меньшее дезэкранирование (химические сдвиги в области 1,0-1,8 м. д.). Сильно дезэкранированы протоны, находящиеся при атомах углерода с двойными связями  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{O}$ , а также протоны ароматических циклов.

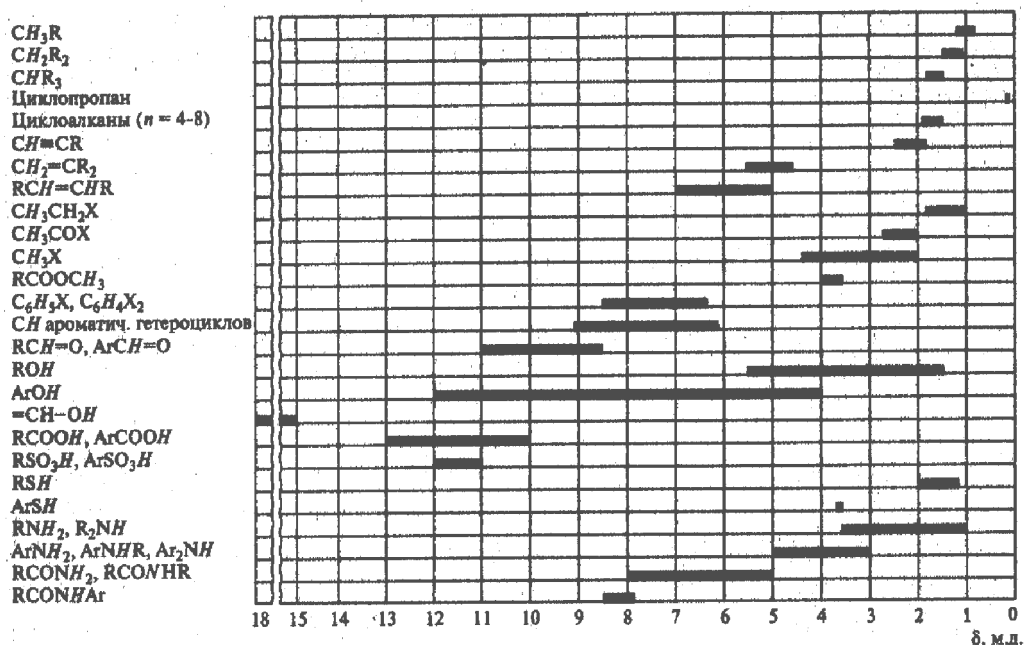


Рис. 28. Диапазоны химических сдвигов протонов в спектрах ПМР:  
R – алкил; Ar – арил; X – различные функциональные группы

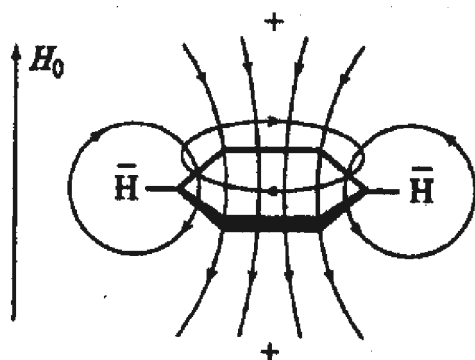


Рис. 29. Кольцевой ток и силовые линии магнитного поля в молекуле бензола

Резонанс ароматических протонов имеет свои особенности. В этом случае внешнее магнитное поле  $H_0$  индуцирует в  $\pi$ -электронной системе, например в молекуле бензола в кольцевой ток (рис. 29). Этот ток, в свою очередь, возбуждает вблизи протонов магнитное поле, усиливающее прикладываемое поле снаружи кольца. Происходит дезэкранирование протонов (на рис. 29 область дезэкранирования обозначена знаком «минус»), и поэтому для достижения резонанса необходимо более слабое поле  $H_0$ , в результате чего

протоны дают резонансный сигнал в области более слабого поля (7,3 м. д.). **Необычные значения химических сдвигов протонов ароматического ядра, как аренов, так и гетероциклов, являются одним из важнейших экспериментальных критериев ароматичности.**

Сильное дезэкранирование вследствие полярности связи О–Н наблюдается для протонов карбоновых и сульфоновых кислот, что характеризуется химическими сдвигами в области 10-13 м. д. Однако это не означает, что в очень слабом поле резонируют только протоны кислотных групп. Так, в альдегидах, проявляющих очень слабые кислотные свойства, высокие значения химического сдвига протона группы СН–О (8,5-11 м. д.) объясняются дезэкранированием.

Особую группу образуют сигналы протонов, связанных с гетероатомами (О, N, S), т. е. протонов гидроксильных групп спиртов и фенолов, меркаптогруппы тиолов, а также групп  $NH_2$  и  $NH$  аминов и амидов. Их положение в спектрах ПМР нехарактеристично (весьма широки диапазоны химических сдвигов), что в значительной степени связано с их способностью образовывать водородные связи. Однако эти протоны можно легко идентифицировать по исчезновению их сигнала при съемке спектра в растворе (или с добавлением) тяжелой воды  $D_2O$ . В этом случае происходит обмен водорода на дейтерий, как, например, у спиртов:



Таким образом, **величина химического сдвига может служить ориентировочной основой для установления структуры отдельных фрагментов молекулы. Особенно ценной является информация об алкильных фрагментах в молекуле, строение которых другими методами (например, ИК-и электронной спектроскопии) определить затруднительно. Метод ПМР дает обширную информацию о структуре неизвестного вещества. По спектру ПМР можно определить:**

- а) число типов неэквивалентных протонов (по общему числу сигналов);
- б) число протонов каждого типа (по интенсивности сигнала);

в) ориентировочное положение протона в составе той или иной группы атомов (по химическому сдвигу);

г) число протонов у соседних атомов углерода (по характеру расщепления сигнала);

д) особенности пространственного расположения протонов и, следовательно, всей молекулы (по константе спин-спинового расщепления).

Во многих случаях, особенно когда имеются дополнительные сведения, например об элементном составе, или данные других спектральных методов, по спектру ПМР можно полностью установить структуру соединения.

### 3.2. Спин-спиновое взаимодействие

Картина спектра ПМР усложняется, если у соседних атомов углерода находятся неэквивалентные атомы водорода, хотя именно такое усложнение делает спектр более информативным для решения многих структурных задач.

Рассмотрим в спектре фрагмент молекулы  $>\text{CH}_a-\text{CH}_b<$  с двумя неэквивалентными атомами водорода  $\text{H}_a$  и  $\text{H}_b$ , химические сдвиги которых заметно отличаются. На протон  $\text{H}_a$  влияет магнитное поле, наведенное  $\text{H}_b$  за счет циркуляции его электронов. Это наведенное поле может быть направлено либо вдоль приложенного поля  $\text{H}_0$ , либо против него. В результате этого протон  $\text{H}_a$  оказывается в двух различных полях, одно из которых несколько больше  $\text{H}_0$ , а другое – меньше  $\text{H}_0$ . Следствием этого является расщепление сигнала протона  $\text{H}_a$  на две линии, или дублет. Аналогичное расщепление наблюдается и для протона  $\text{H}_b$ . Следовательно, спектр будет содержать не одиночные пики (синглеты) протонов  $\text{H}_a$  и  $\text{H}_b$ , а два дублета сигналов (рис. 30). Влияние на магнитное экранирование протона другого неэквивалентного протона через валентные электроны называется **спин-спиновым взаимодействием** (или спин-спиновым расщеплением). При удалении протонов друг от друга более чем на три связи этот эффект резко уменьшается.

Расстояние между линиями в расщепленном сигнале называется **константой спин-спинового взаимодействия (КССВ)**, которая обозначается буквой  $J$  с подстрочными индексами расщепляемых протонов (например,  $J_{ab}$ ) и измеряется в герцах, а не в миллионных долях, так как не зависит от внешнего поля  $\text{H}_0$ . Это обстоятельство очень важно, поскольку позволяет различать два отдельных синглета от сигнала в виде дублета. Для этого необходимо

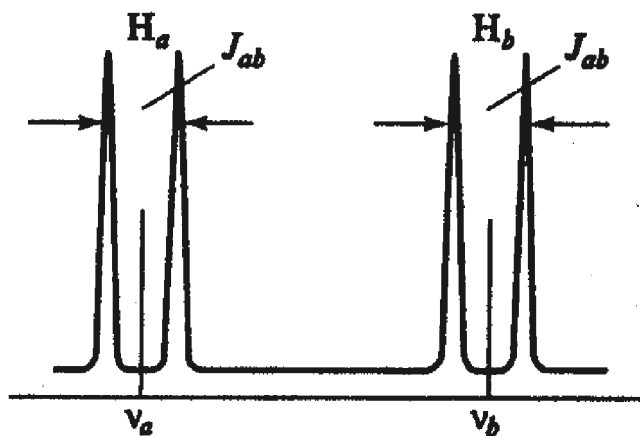


Рис. 30. Спин-спиновое взаимодействие протонов  $\text{H}_a$  и  $\text{H}_b$  системы  $\text{AX}$

записать спектры при различных радиочастотах. Если интервал в герцах между пиками пропорционально изменится, значит эти пики принадлежат разным синглетам, т. е. двум разным протонам, а не дублету одного протона.

При наличии в молекуле фрагмента  $>\text{CH}-\text{CH}_2-$  протон группы  $\text{CH}$  будет взаимодействовать с обоими протонами группы  $\text{CH}_2$ , и его сигнал расщепится на три линии, образовав триплет. Протон группы  $\text{CH}$  во фрагменте  $>\text{CH}-\text{CH}_3$  за счет спин-спинового взаимодействия с тремя эквивалентными протонами метильной группы дает сигнал, состоящий из четырех линий – квадруплет. В обоих рассматриваемых случаях протоны групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  проявятся в спектрах в виде дублетов как результат расщепления с протоном группы  $\text{CH}$ . **В общем виде взаимодействие протона с  $n$  неэквивалентными ему протонами у соседнего атома углерода приводит к резонансному сигналу, состоящему из  $n+1$  пиков. Соотношение интенсивностей полос в дублете составляет 1:1, триплете 1:2:1, квадруплете 1:3:3:1, квинтете 1:4:6:4:1 и т. д.**

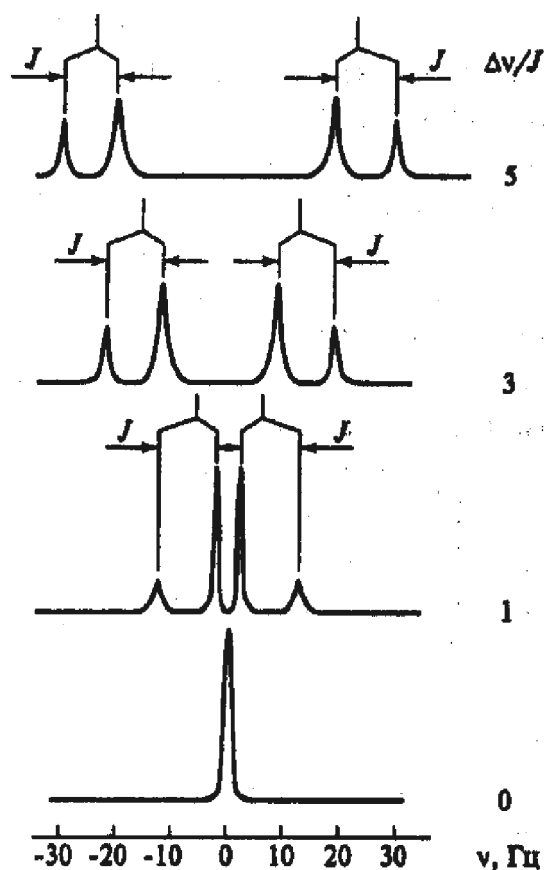


Рис. 31. Изменение спин-спинового взаимодействия в системе АВ с уменьшением различия в химических сдвигах ( $J=10$  Гц)

Таким образом, мультиплетность (множественность) сигнала протона несет информацию о том, сколько протонов находится с ним по соседству (а не о том, сколько протонов этот сигнал образует). Для симметричных мультиплетных сигналов химические сдвиги даются по центру мультиплетов.

Различие в химических сдвигах взаимодействующих протонов (выраженное в герцах) гораздо больше, чем КССВ (константа спин-спинового взаимодействия) ( $\nu_a - \nu_b / J_{ab} > 6$ ), такие спектры называются **спектрами первого порядка**.

В спектре, снятом на приборе с рабочей частотой 60 МГц, разница в химических сдвигах в 1-1,5 м. д. соответствует разнице в частотах 60-90 Гц. Если учесть, что в большинстве случаев КССВ не превышают 10 Гц (и редко доходят до 20 Гц), то при такой (и большей) разнице в химических сдвигах спектры будут относиться к спектрам первого порядка.

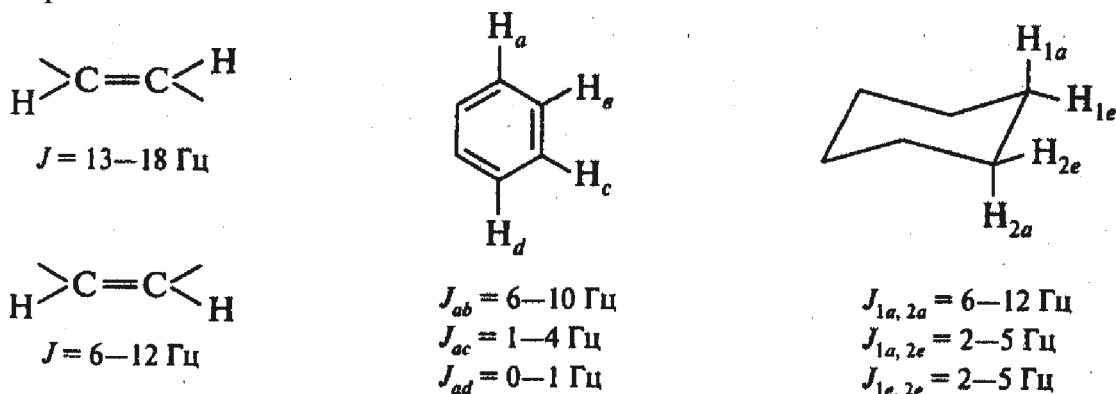
По мере уменьшения отношения  $\Delta\nu/J$  дублеты сближаются, интенсив-

ность их внутренних компонентов увеличивается, а внешних — уменьшается (рис. 31). Когда разница в химических сдвигах исчезает, средние сигналы сливаются в синглет, а крайние исчезают, что означает эквивалентность протонов.

В спектрах ПМР протоны в спиновых системах обозначают заглавными латинскими буквами. Протоны с сильно различающимися сдвигами образуют систему AX или в более общем виде  $A_mX_n$  (далеко отстоящие буквы алфавита; буквой A в спиновых системах обозначают протон, дающий сигнал в самом слабом поле). Случаи расщепления, изображенные на рис. 30, характеризуют систему AB (протоны с близкими химическими сдвигами – близко стоящие в алфавите буквы). Несомненно, спектры систем  $A_mB_n$  труднее поддаются интерпретации, чем систем  $A_mX_n$ . В них нарушается правило мультиплетности, симметричность мультиплетов, а расстояния между пиками могут не соответствовать константам взаимодействия. Спиновые системы AB будут рассматриваться на примерах спектров первого порядка ароматических соединений.

### 3.3. Константа спин-спинового взаимодействия

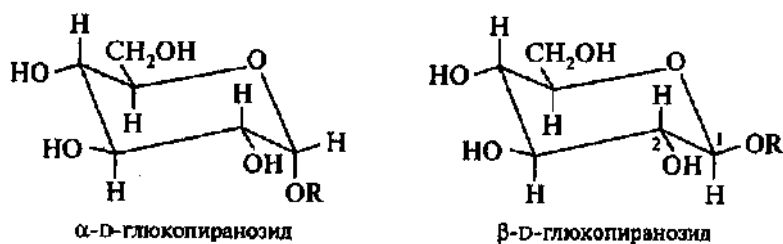
Наряду с химическим сдвигом и мультиплетностью сигнала информацию о строении молекулы дают также **константы спин-спинового взаимодействия (КССВ)**. Значения этих констант варьируются в широких пределах (до 20 Гц) и зависят от магнитных свойств взаимодействующих протонов и их расположения в пространстве. Так, КССВ заметно различаются для протонов при двойной связи *цис*- и *транс*-изомеров алкенов, для *орто*-, *мета*- и *пара*-расположенных протонов в ароматическом ядре, а также для протонов, занимающих экваториальное или аксиальное положение в циклоалканах и родственных им соединениях:



Иллюстрацией привлечения КССВ для определения конфигурации атома С-1 аномерных гликозидов может служить сравнение их спектров ПМР.

Достаточно сложные сами по себе спектры  $\alpha$ - и  $\beta$ -D-глюкопиранозидов (с одинаковыми R) в основном будут схожими, за исключением сигнала протона при атоме С-1. Важно даже не то, что химические сдвиги этих протонов будут несколько различными. Для обоих гликозидов сигнал протона при атоме С-1 представляет собой дублет за счет взаимодействия с протоном при атоме С-2. Но в случае  $\alpha$ -аномера  $J_{1,2}$  составляет 2-4 Гц (как для аксиально-экваториальной пары), а у  $\beta$ -аномера это значение достигает 8-10 Гц, что характерно для диаксиальной пары протонов.





## Примеры решения типовых задач

### Типовая задача 1

В спектре ПМР уксусной кислоты (рис. 32) наблюдаются два сигнала протонов. Соотнесите эти сигналы со структурой соединения.

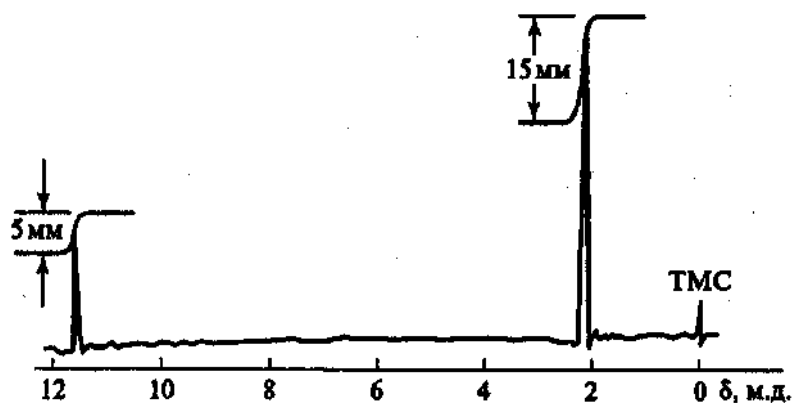


Рис. 32. Спектр ПМР уксусной кислоты с приведением интегральной интенсивности сигналов

**Решение.** В спектрах ПМР соединений с неэквивалентными атомами водорода, и к тому же достаточно удаленными друг от друга (на четыре и более связи), наблюдаются сигналы каждого структурно отличающегося протона. Анализ спектра начинают обычно с выделения сигналов или групп сигналов, измерения химических сдвигов и интегральных интенсивностей. Интенсивность сигнала (под этим подразумевается площадь пика) пропорциональна числу протонов, дающих данный сигнал. Современные спектрометры ЯМР снабжены интегрирующим устройством, записывающим интенсивность сигналов в виде ступенчатой линии, как показано на рис. 32.

В данном спектре наблюдается два сигнала – один (2,07 м. д.) принадлежит протонам группы  $\text{CH}_3$ , другой (11,5 м. д.) – сильно дезэкранированному протону карбоксильной группы (табл. 3). Высота подъема интегральной кривой соответствует площади каждого пика и показывает, что соотношение резонирующих протонов равно 3:1 (хотя это не указывает на число протонов).

Следует отметить, что обратную задачу – по спектру установить структуру вещества – в данном случае однозначно не решить, так как протон с химическим сдвигом 11,5 м. д. может быть в составе не только карбоксильной группы, но, например, и сульфогруппы; протоны же с химическим сдвигом около 2 м. д. могут содержаться в самых различных по структуре молекулах (табл. 3 и рис. 28).

### Типовая задача 2

Установите структуру ациклического соединения состава  $C_3H_6O_2$ , спектр ПМР которого характеризуется двумя сигналами равной интенсивности с химическими сдвигами 2,1 и 3,7 м. д.

**Решение.** Соотношение атомов углерода и водорода в молекуле говорит о наличии двойной связи ( $C=C$  или  $O=O$ ). Фрагмент  $C=O$  присутствует в таких классах органических соединений, как альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, сложные эфиры. Из этого перечня следует сразу исключить пропионовую кислоту и альдегиды (с дополнительной кислородсодержащей функцией), так как протоны групп  $COOH$  и  $CHO$  дают сигналы в очень слабом поле (более 8,5 м. д.). Сигналу с химическим сдвигом 2,1 м. д. могут отвечать протоны группы  $CH_3C=O$ . Сигнал с химическим сдвигом 3,7 м. д. может свидетельствовать о наличии фрагмента  $CH-O-$  или гидроксильной группы. Указанные фрагменты содержатся в молекуле гидроксиацетона  $CH_3COCH_2OH$ , однако здесь присутствуют три типа протонов, которые дали бы в спектре три сигнала. Из двух сложных эфиров состава  $C_3H_6O_2$  – этилформиата  $HCOOCH_2CH_3$  и метилацетата  $CH_3COOCH_3$  – первый также не удовлетворяет условиям задачи, так как содержит три типа протонов, причем один из них должен обнаруживаться в очень слабом поле (как и альдегидный). Метилацетат содержит неэквивалентные протоны групп  $CH_3C=O$  (2,1 м. д.) и  $CH_3O$  (3,7 м. д.), дающие сигналы равной интенсивности.

Соединения состава  $C_3H_6O_2$  со связью  $C=C$  обязательно будут содержать либо гидроксильную группу при двойной связи, либо две гидроксильные группы при одном атоме углерода (напишите эти две структуры самостоятельно). Такие соединения, как известно, неустойчивы. Следовательно, единственной структурой, согласующейся с данными спектра ПМР, является метилацетат.

### Типовая задача 3

Проведите отнесение сигналов в спектре ПМР этилацетата  $CH_3COOCH_2CH_3$  (рис. 33) и укажите, чем будет отличаться спектр изомерного ему метилпропионата  $CH_3CH_2COOCH_3$ .

**Решение.** Основываясь на данных табл. 3, можно по величине химических сдвигов заключить, что сигнал *a* относится к протонам метильной группы фрагмента  $CH_3CH_2O$ , сигнал *б* укладывается в область химических сдвигов протонов группы  $CH_3C=O$ , а сигнал *в* соответствует группе  $CH_2$  фрагмента  $COOCH_2CH_3$ . Однако, как видно из табл. 3 и рис. 28, области химических сдвигов протонов некоторых фрагментов, например

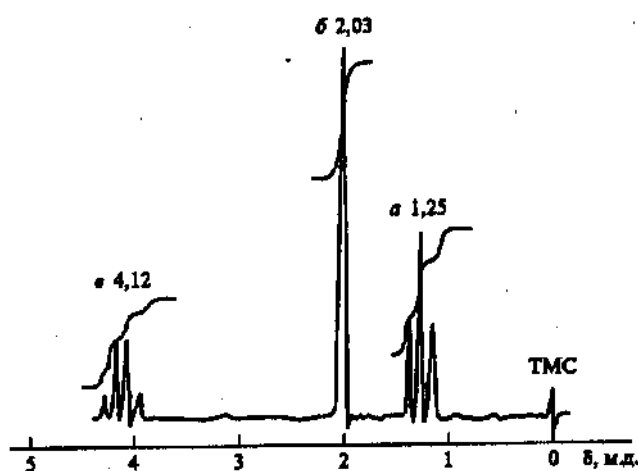


Рис. 33. Спектр ПМР этилацетата

$\text{CH}_3\text{COX}$  и  $\text{CH}_3\text{X}$ , перекрываются, и поэтому приведенное отнесение всего лишь не противоречит предполагаемой структуре, но не подтверждает ее полностью. Анализ мультиплетности сигналов в приведенном спектре полностью решает поставленную задачу. Так, протоны ацетильной группы  $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ , не взаимодействующие с остальными протонами, дают нерасщепляющийся сигнал – синглет. Таковой в спектре присутствует, это сигнал *б*. Протоны групп  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$  этильного радикала оказывают друг на друга взаимное влияние и дают мультиплетные сигналы системы  $\text{A}_2\text{X}_3$ : в группе  $\text{CH}_3$  каждый протон характеризуется триплетом, так как взаимодействует с двумя протонами группы  $\text{CH}_2$ , а протоны группы  $\text{CH}_2$  дают сигнал в виде квадруплета вследствие взаимодействия с тремя протонами группы  $\text{CH}_3$ . Следовательно, сигнал *в* принадлежит группе  $\text{CH}_2$ , а сигнал *а* – группе  $\text{CH}_3$  этильного радикала. Приведенному отнесению удовлетворяет и интегральная кривая, показывающая соотношение интенсивностей сигналов *а:б:в*, равное 3:3:2.

Изомерный этилацетату метилпропионат также содержит метильную и этильную группы. Но в наиболее слабом поле будет наблюдаться сигнал группы  $\text{CH}_3\text{O}$  в виде синглета. Протоны метиленовой группы дадут резонансный сигнал – квадруплет, а протоны метильной группы фрагмента  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$  – триплет в наиболее сильном поле. Нарисуйте самостоятельно этот спектр, принимая во внимание следующие значения химических сдвигов: 1,2; 2,4 и 3,7 м. д.

#### Типовая задача 4

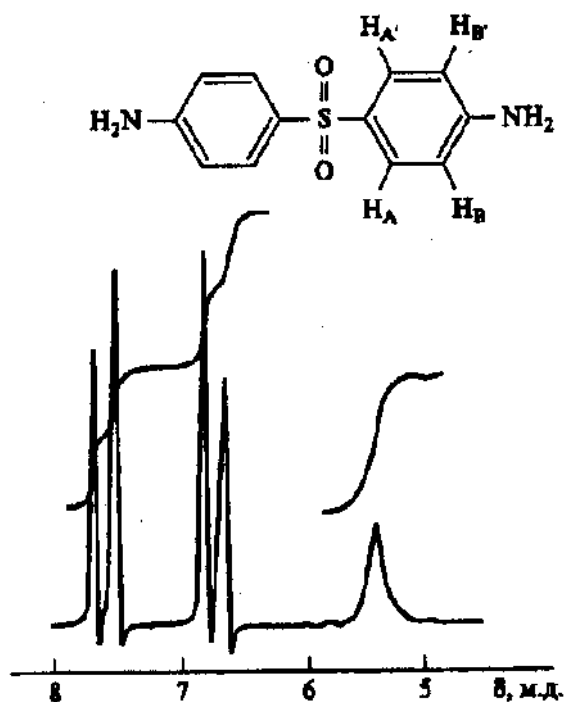


Рис. 34. Спектр ПМР  
дифенилсульфона

Подтвердите с помощью спектра ПМР (рис. 34), что диафенилсульфон (4,4'-диаминодифенилсульфон) не содержит примеси изомеров.

**Решение.** Протоны бензольного ядра дают нерасщепленный сигнал только в алкилзамещенных ароматических углеводородах. В большинстве случаев даже для монозамещенных функциональных производных бензола картина ароматической области спектра представляется более сложной, так как протоны *орто*-, *мета*- и *пара*-положений неэквивалентны, характеризуются своим химическим сдвигом, а главное, сложными закономерностями спин-спинового взаимодействия. Неравноценными являются протоны в молекулах нафталина и гетероциклических соединений. В результате этого

в спектре наблюдаются мультиплеты систем АВ или АВС, трудно поддающиеся интерпретации по правилам первого порядка. Еще более сложной выглядит ароматическая область спектра *орто*- и особенно *мета*-дизамещенных соединений. В то же время для *пара*-изомеров картина часто упрощается, особенно если отсутствуют дальние взаимодействия.

Строго говоря, протоны  $H_A$  и  $H_A'$  в *пара*-дизамещенных бензолах (как, например, в диафенилсульфоне), будучи структурно эквивалентными, не являются магнитно-эквивалентными, так как они по-разному взаимодействуют с другим конкретным протоном. Тем не менее, система легко распознается благодаря симметрии; при не очень сильном разрешении (когда не улавливаются тонкости дальних взаимодействий) она, как и система АВ, проявляется в виде искаженных дублетов (рис. 31).

Это и наблюдается в спектре диафенилсульфона, в котором оба ароматических кольца равноценны: сигналы протонов  $H_A$  и  $H_A'$ , 7,7 м. д.,  $H_B$  и  $H_B'$ , 6,8 м. д. с  $J_{AB}=J_{AB'}=9$  Гц, а также группы  $NH_2$  5,4 м. д. При наличии в диафенилсульфоне примеси *орто*- или *мета*-изомеров появились бы другие сигналы ароматических протонов с иными химическими сдвигами, в которых картина расщепления была бы намного сложнее, т. е. спектр не был бы таким простым.

### Задания для самостоятельного решения

1) В спектре ПМР смеси бензола и циклогексана содержатся два сигнала (1,4 и 7,3 м. д.) с соотношением интенсивностей 2:1. Определите количественный состав смеси.

2) В спектре ПМР неизвестного соединений имеется сигнал с химическим сдвигом 10,5 м. д. Можно ли на этом основании сделать вывод, что соединение является альдегидом, но не карбоновой кислотой или кетоном?

3) При фотохимической циклотримеризации диметилацетилен, образуется гексаметилзамещенный «бензол Дьюара». Как с помощью спектроскопии ПМР доказать, что продукт имеет столь необычную структуру, а не структуру «нормального» гексаметилбензола?

4) Укажите, как на основании спектров ПМР бензола, толуола и *n*-ксилола (1,4-диметилбензола) различить эти углеводороды.

5) С помощью спектроскопии ПМР докажите, что в результате взаимодействия ацетилхлорида  $CH_3COCl$  с метанолом образовался метилацетат. Как определить при этом в продукте количество возможных примесей – непрореагировавшего ацетилхлорида и побочно образующейся уксусной кислоты?

6) На основании химических сдвигов (табл. 3 и рис. 28) и характера расщепления сигналов укажите, как с помощью спектроскопии ПМР различить соединения в следующих группах: а) бензол, толуол, кумол; б) диметиловый эфир, диэтиловый эфир, ацетон, бутанон.

7) Укажите, с помощью каких параметров спектров ПМР можно различить уксусную, пропионовую, масляную, изомасляную и бензойную кислоты.

8) Какому соединению – анизолу (метоксибензолу), *n*-метиланизолу или *n*-диметоксибензолу – принадлежит спектр ПМР, приведенный на рис. 35?

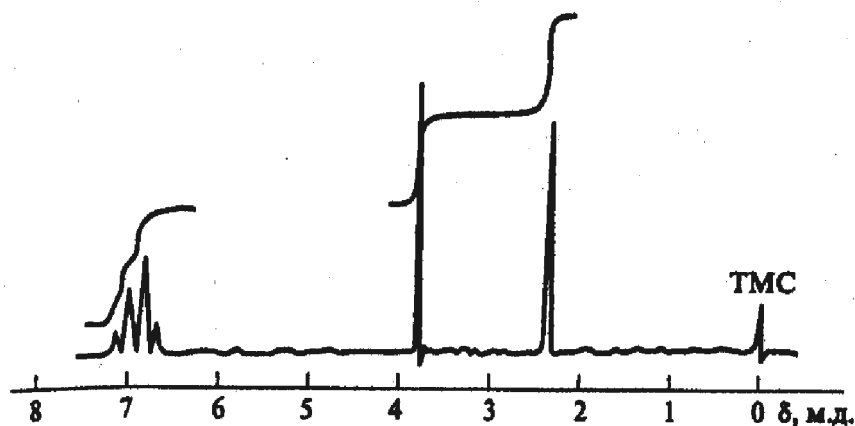


Рис. 35. Спектр ПМР ароматического соединения

9) Установите структуру соединения состава  $C_7H_8O$ , в спектре ПМР которого содержатся следующие синглеты (м. д.): 4,4 (2H), 4,8 (1H) и 7,2 (5H).

### III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В органической химии выделяют в основном 5 типов химических реакций: замещение, присоединение, элиминирование, изомеризация, окислительно-восстановительные реакции. Тип реакции зависит от особенностей строения и химического состава субстрата и реагента, условий проведения реакций, включая температурный фактор, наличие катализатора, природу растворителя, действия энергетических факторов.

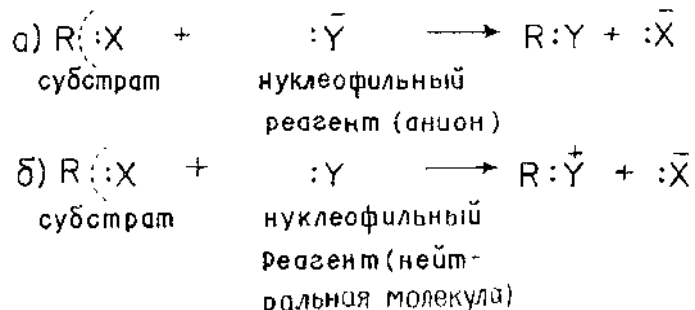
В отличие от неорганической химии в органической химии наиболее четко устанавливается зависимость химических свойств соединений от условий протекания реакций. Имея одно и то же исходное вещество, например, пропиен-1 и хлор, при разных условиях (температура, свет, катализатор) протекают разные типы химических реакций. В условиях солнечного света, при отсутствии полярных растворителей, при высоких температурах протекает реакция замещения атомов водорода в метильной группе. В присутствии полярных растворителей (кислоты Льюиса) протекает реакция присоединения ( $A_E$ ) по двойной связи.

Поэтому органический синтез предусматривает выбор студентами условий реакций для селективного протекания технологического процесса.

В данном разделе кратко приводятся характеристики разных типов химических реакций, которые наиболее часто встречаются в органическом синтезе (реакции замещения, присоединения, окисления). Для закрепления теоретических знаний студент выполняет экспериментальную работу по синтезу органических соединений, включая их идентификацию физическими, химическими и физико-химическими способами, анализирует полученные результаты.

## 1. Общая характеристика реакций нуклеофильного замещения

Нуклеофильное замещение – распространенный тип реакций, особенно в алифатическом ряду. Эти реакции широко применяются в органическом синтезе. Наиболее часто реакции типа  $S_N$  у насыщенного атома углерода выражаются схемами:



Нуклеофильное замещение относится к реакциям ионного (полярного) типа, поэтому молекула исходного вещества – субстрата ( $RX$ ) – должна быть поляризована. Поляризация субстрата осуществляется за счет электроноакцепторных свойств заместителя  $X$ , который должен обладать достаточно высокой эффективной электроотрицательностью. Нуклеофильный реагент, имеющий неподеленную пару электронов, атакует в молекуле субстрата центр с пониженной электронной плотностью. Реакция сопровождается гетеролитическим разрывом  $\sigma$ -связи в молекуле субстрата; заместитель  $X$  уходит вместе с электронной парой. Новая ковалентная связь образуется за счет электронной пары нуклеофильного реагента координационным путем. Нуклеофильный реагент – донор электронной пары, а субстрат – акцептор ее.

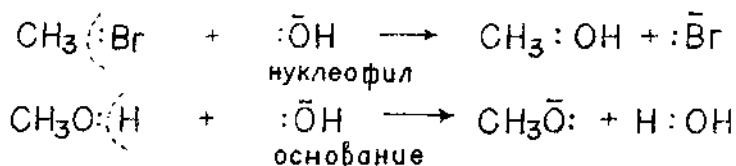
**Нуклеофильным реагентом (нуклеофилом)** называют атом (или частицу), который может отдать пару электронов любому элементу, кроме водорода. **Нуклеофильными реагентами могут быть анионы или нейтральные молекулы, содержащие атомы с неподеленными парами электронов:**

$Y^- = I^-, Br^-, Cl^-, HO^-, RO^-, H_2N^-, NC^-, HS^-, RS^-$  и др. (анионы)

$Y = HOH, ROH, :NH_3, RNH_2, HSH, RSH$  и др. (нейтральные молекулы).

**Нуклеофильными свойствами обладают также ненасыщенные углеводороды и ароматические соединения.**

**Если электронной парой нуклеофила атакуется атом водорода, то реакция рассматривается как кислотно-основная, а нуклеофил называют основанием. Термины «нуклеофил» и «основание» могут быть использованы для описания одних и тех же реагентов, но участвующих в различных реакциях.** Например, ион  $:OH^-$ , который взаимодействует с  $CH_3Br$ , образуя метанол, является нуклеофилом. Вместе с тем ион  $:OH^-$  выступает в качестве основания, когда он реагирует с  $CH_3OH$  с образованием метилат-аниона.





***Субстратами могут быть полярные молекулы, содержащие положительно заряженный реакционный центр: алкилгалогениды, спирты, моноалкилсульфаты, толуолсульфаты (тозилаты) и другие вещества.***

Представления о механизме реакций нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода в основном были сформулированы английскими учеными К. Ингольдом и Р. Хьюзом, которые достаточно подробно изучили механизмы предельных случаев реакций  $S_N$ -типа: нуклеофильного мономолекулярного замещения  $S_N1$  (ионизационного механизма) и нуклеофильного бимолекулярного замещения  $S_N2$  (механизма прямого замещения).

Однако встречаются случаи, когда экспериментальные данные не позволяют отнести реакцию нуклеофильного замещения к предельным механизмам ( $S_N1$  или  $S_N2$ ). Такие случаи называются «пограничными». ***К соединениям, склонным к реакциям пограничного типа, относятся большинство вторичных алкильных субстратов (вторичные галогеналканы, вторичные спирты) и некоторые другие соединения.***

Следует запомнить, что ***протеканию реакций по мономолекулярному механизму ( $S_N1$ ) способствуют следующие условия:***

1) нуклеофильный реагент не должен быть слишком энергичным, так как первая стадия реакции – диссоциация молекулы субстрата на ионы – протекает медленно;

2) растворитель должен сольватировать ионы (анионы и катионы) и тем самым стабилизировать их;

3) в результате диссоциации молекулы субстрата должен образовываться относительно устойчивый карбониевый ион (третичный алкильный, аллильный, бензильный).

***Протеканию реакций по бимолекулярному механизму ( $S_N2$ ) способствуют следующие условия:***

1) нуклеофильный реагент должен быть активным, так как это облегчает образование переходного состояния, лимитирующего скорость реакции;

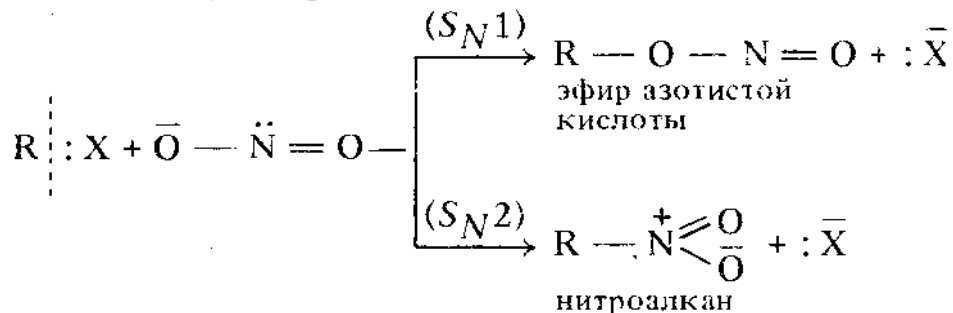
2) растворитель должен быть апротонным, не сольватирующим анионы, так как в противном случае он будет уменьшать нуклеофильную силу реагента;

3) уходящая группа должна быть связана с первичным атомом углерода – облегчается атака нуклеофильным реагентом положительно заряженного реакционного центра в молекуле субстрата.

Если реакция идет по бимолекулярному механизму и в реакционной среде присутствует несколько нуклеофильных реагентов, то при одинаковой их концентрации в избытке будет получаться продукт, образующийся из реагента с большей нуклеофильной силой.

При мономолекулярном замещении в первой (промежуточной) стадии реакции образуется реакционноспособный карбониевый ион, который может реагировать с активным и с менее активным нуклеофильным реагентом. Поэтому избирательность реакций  $S_N1$ -типа обычно меньше, чем  $S_N2$ -типа. Но и

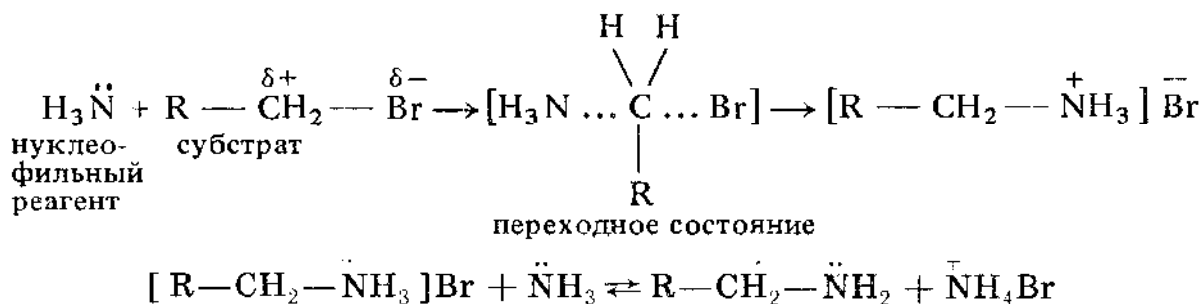
для S<sub>N</sub>1-типа реакций характерна определенная избирательность. Вторая стадия реакции, идущая с участием положительно заряженного иона (карбокатиона), представляет собой ионную реакцию. В этой стадии карбониевый ион легче всего реагирует с частицей, обладающей наибольшей электронной плотностью (наибольшей электроотрицательностью). Например, при взаимодействии RHal с нитрит-анионом (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) реакция может протекать по атому кислорода (месту с наибольшей электронной плотностью) или по атому азота (месту с наибольшей нуклеофильностью):



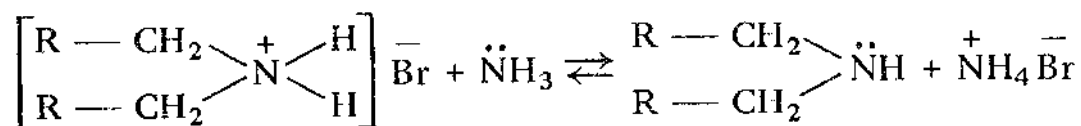
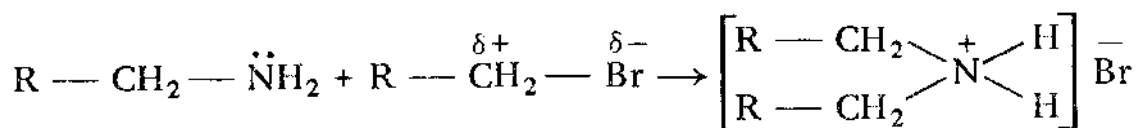
Если при взаимодействии алкилгалогенида с нитрит-анионом требуется получить эфир азотистой кислоты, то создают условия, благоприятные для протекания мономолекулярной реакции. Если же реакцию ведут с целью получения нитросоединения, то условия должны быть благоприятными для протекания бимолекулярной реакции (S<sub>N</sub>2); в этом случае реакцию проводят в апротонном растворителе, например диметилформамиде.

### 1.1. Примеры синтеза аминов взаимодействием алкилгалогенидов с аммиаком и аминами

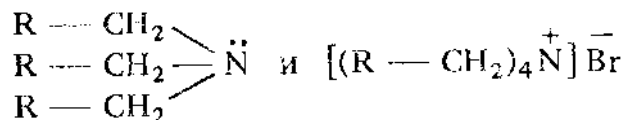
При обработке алкилгалогенидов водным или спиртовым раствором аммиака происходит нуклеофильное замещение галогена аминогруппой (**реакция Гофмана**). Нуклеофильный реагент в этих реакциях – аммиак или амины. Замещение галогена в первичных алкилгалогенидах осуществляется по бимолекулярному механизму (S<sub>N</sub>2):



Аммиак, находящийся в реакционной смеси в избытке, способен вытеснять амины из их солей. Образовавшийся на первой стадии реакции первичный амин более сильный нуклеофильный реагент, чем аммиак. Он дает с алкилгалогенидом соль вторичного амина, которая расщепляется избытком аммиака, и получается вторичный амин:



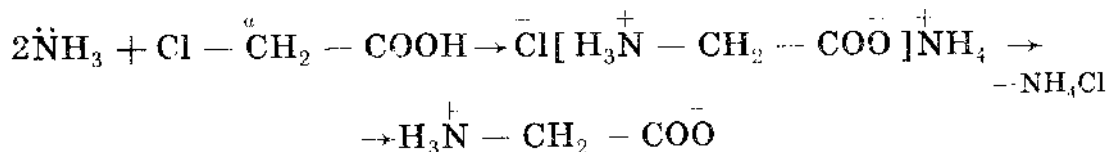
Подобным же образом получают третичный амин и соль четырехзамещенного аммониевого основания.



При нагревании продуктов реакции с раствором щелочи выделяются свободные амины, а соль четвертичного аммониевого основания разлагается с образованием третичного амина. Образование смеси продуктов ограничивает применение реакции Гофмана.

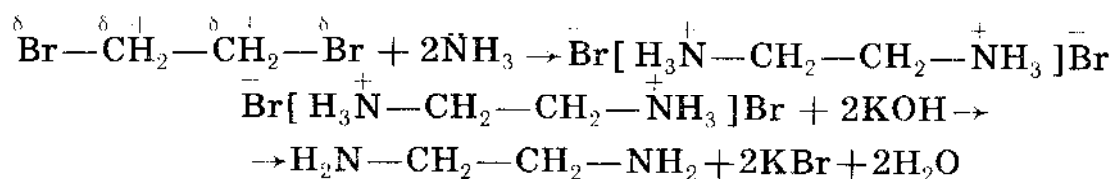
**Введение в реакционную смесь большого избытка аммиака позволяет увеличить выход первичного амина, а избыток алкилгалогенида приводит к повышению выхода третичного амина.** Как и в других реакциях алкилгалогенидов с нуклеофильными реагентами, реакции замещения ( $S_N$ ) конкурируют с реакциями элиминирования ( $E$ ). **В случае первичных алкилгалогенидов преобладают реакции замещения, и выходы аминов получаются наиболее высокие. Третичные же алкилгалогениды преимущественно вступают в реакции элиминирования.**

Замещение галогена на аминогруппу в  $\alpha$ -галогенозамещенных кислотах широко используют для получения  $\alpha$ -аминокислот. Галоген в таких соединениях легко замещается на аминогруппу при действии на холоде избытка водного раствора аммиака или при нагревании с карбонатом аммония. Таким способом получают аминокусусную кислоту (гликокол) из монохлоруксусной кислоты и аммиака:

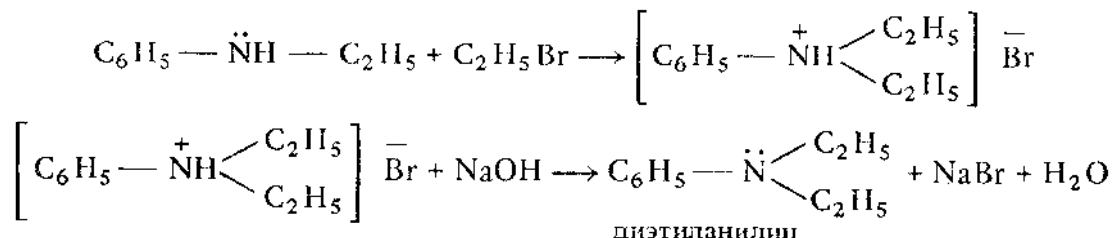
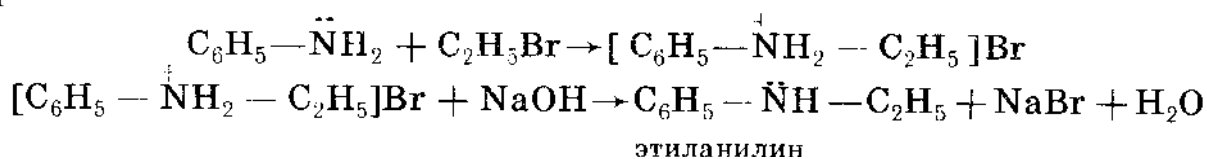


Установлено, что при таких реакциях соли аммония подавляют образование вторичных и третичных аминов.

Аммонолиз алкилгалогенидов можно применять также для введения в молекулу двух аминогрупп. Примером такой реакции может служить синтез этилендиамина из 1,2-дибромэтана и водного раствора аммиака:



Нуклеофильными реагентами в рассматриваемой реакции могут быть и ароматические амины – анилин и этиланилин:



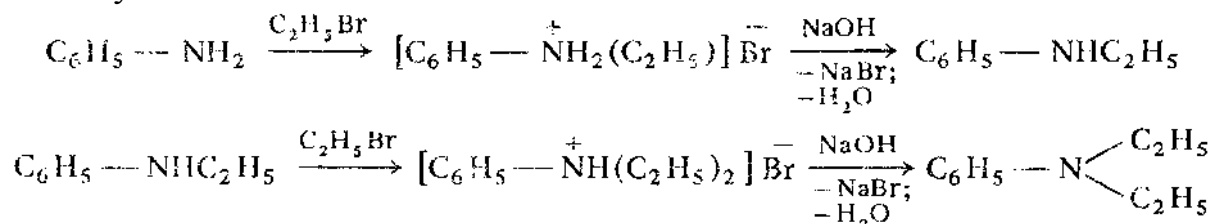
## Экспериментальная часть

### Синтез диэтиланилина

Диэтиланилин (*N*-фенилдиэтиламин) – маслянистая жидкость желтоватого цвета. Легко растворяется в диэтиловом эфире и этиловом спирте, трудно – в воде;  $t_{\text{пл}} -34,4\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $-38,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 215,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\rho_4^{20} 0,9351\text{ г/см}^3$ .

*Реактивы: анилин свежеперегнанный; бромэтан; гидроксид натрия.*

Получают по схеме:



В круглодонной колбе емкостью 100 мл, соединенной с обратным водяным холодильником (лучше шариковым), кипятят на асбестовой сетке 9,8 мл свежеперегнанного анилина с 10,5 мл бромэтана до тех пор, пока реакционная масса не затвердеет (около 2 ч). К охлажденной реакционной массе, содержащей бромид этилфениламмония, небольшими порциями при размешивании приливают раствор 6,65 г гидроксида натрия в 20 мл воды (колбу при этом охлаждают в бане с холодной водой). Выделившийся этиланилин отделяют с помощью делительной воронки и снова переносят в реакционную колбу. Добавляют к нему 10,5 мл бромэтана и кипятят до затвердения реакционной массы. По охлаждении бромид диэтилфениламмония растворяют в воде. Переливают раствор в стакан и кипятят (*в вытяжном шкафу!*) в течение нескольких минут для удаления не вступившего в реакцию бромэтана. Затем раствор охлаждают и добавляют к нему небольшими порциями при размешивании раствор 6,65 г гидроксида натрия в 20 мл воды. Выделившийся диэтиланилин отделяют с помощью делительной воронки, высушивают твердым гидроксидом калия, фильтруют через небольшой складчатый фильтр в колбу Вюрца и перегоняют. Собирают фракцию, кипящую при 214-216 °С. Выход 10 г.

### Задания для самостоятельного решения

1) Установите строение соединения состава  $C_4H_{11}N$  в ИК-спектре которого наблюдаются полосы поглощения 3330, 2960, 2850, 1460 и  $1380\text{ см}^{-1}$ , а в спектре ПМР – три сигнала с химическими сдвигами 1,2 м. д. (триплет), 1,4 м. д. (синглет) и 2,7 м. д. (квадруплет). Предложите пути получения этого соединения.

2) Предложите схемы реакций, позволяющих перейти от адипиновой кислоты к тетраметилэтилендиамину; от толуола к 2,4-диаминотолуолу; от бензола в *n*-броманилин.

3) Для определения числа гидроксильных групп в спиртах используют метод ацетилирования их уксусным ангидридом. Можно ли применять этот метод, если известно, что в спиртах имеется примесь алкиламинов? Напишите схемы реакций, подтверждающих сделанный вывод.

4) Исследуемое соединение представляет собой маслянистую жидкость. В масс-спектре этого соединения содержатся изотопные пики  $m/z$  107 (100%), 108 (8,09), 109 (0,29), а в ИК-спектре – характеристические полосы поглощения 3470, 3030, 1600, 1500, 1450, 750,  $698\text{ см}^{-1}$ . Определите строение этого соединения.

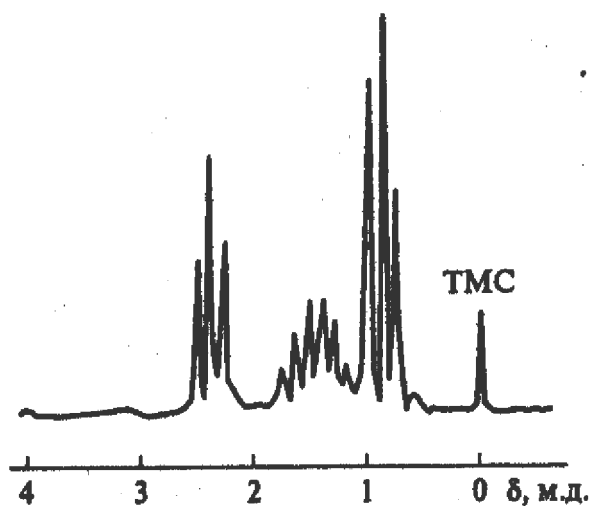


Рис. 36. Спектр ПМР соединения  $C_9H_{21}N$

5) Используемый в составе некоторых кровезаменителей амин состава  $C_9H_{21}N$  имеет спектр ПМР, приведенный на рисунке 36. Определите строение этого амина, если известно, что он образует соль с хлороводородной кислотой, но не взаимодействует с уксусным ангидридом и азотной кислотой.

6) Напишите схемы реакций этиламина с соответствующими исходными соединениями, приводящих к получению в каждом отдельном случае одного из следующих веществ:  $(CH_3)_2C=NC_2H_5$ ;  $(C_2H_5)_4N^+OH^-$ ;  $C_2H_5NHCOCH_3$ .

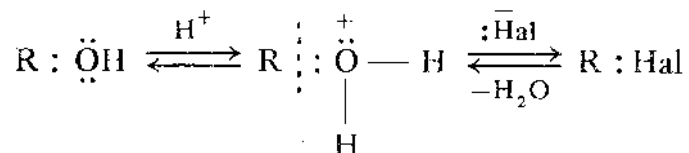
7) С помощью каких реакций можно различить анилин, циклогексиламин, *N*-метиланилин и *N,N*-диметиланилин? Напишите схемы соответствующих реакций.

8) Соединение А состава  $C_7H_9N$  дает положительную изонитрильную пробу, образует устойчивую соль диазония, взаимодействует с уксусным ангидридом. При окислении продукта ацетилирования соединения А получается *n*-ацетамидобензойная кислота. Установите строение соединения и напишите схемы реакций.

9) Почему при получении *N*-метил-*n*-нитрофениламина предварительно защищают аминогруппу в исходном *N*-метиланилине? Напишите схемы реакций.

## 1.2. Примеры синтеза алкилгалогенидов реакциями S<sub>N</sub> галогеноводородами

Наиболее простой способ нуклеофильного замещения гидроксильной группы в спиртах на галоген осуществляется при взаимодействии спиртов с галогеноводородными кислотами. Эта реакция выражается схемой:

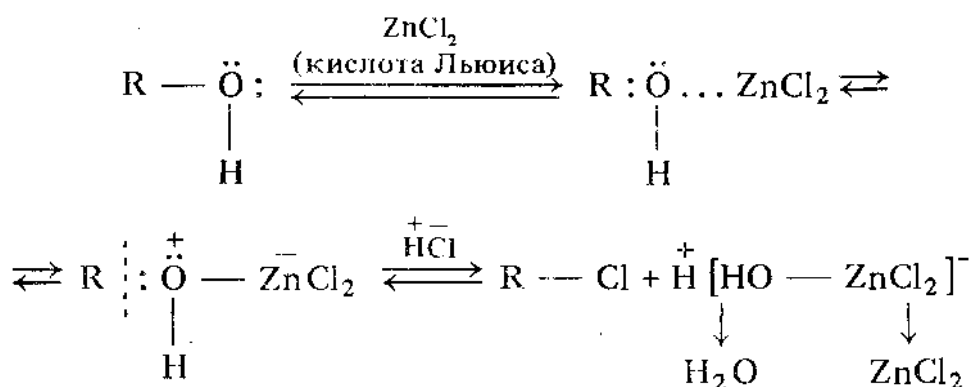


*Так как в реакциях с минеральными кислотами проявляются основные свойства спиртов, то наиболее реакционноспособны в них третичные спирты, а наименее реакционноспособны – первичные. Реакционная способность галогеноводородных кислот определяется в значительной степени нуклеофильной силой аниона галогена; она убывает в ряду:*



Наибольшее применение имеют реакции с бромоводородной и с соляной кислотами.

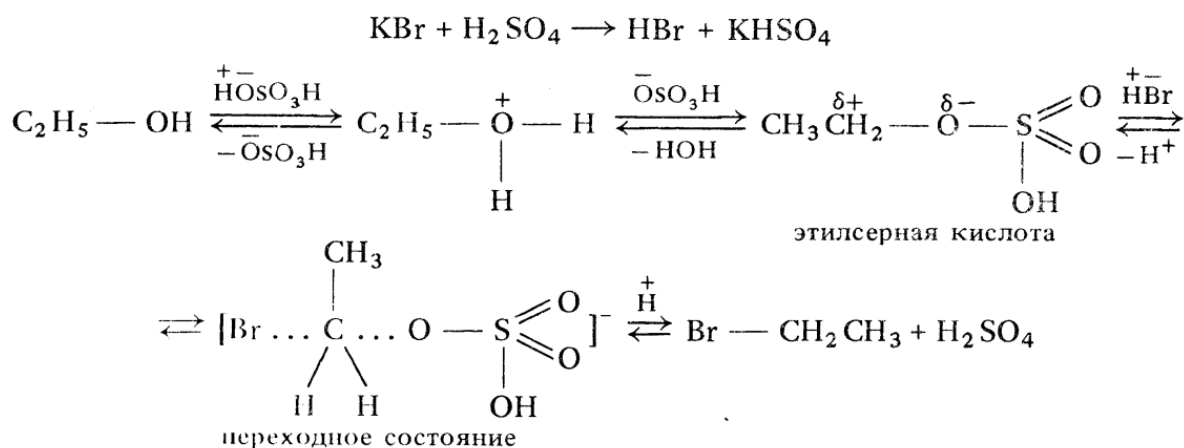
Третичные спирты, а также спирты типа бензилового и аллилового легко превращаются в хлорпроизводные при взаимодействии с концентрированной соляной кислотой. С первичными же спиртами реакцию проводят в присутствии катализатора, обычно хлорида цинка, который облегчает разрыв связи C—O в спирте:



Для повышения концентрации хлороводорода в реакционную смесь часто вводят газообразный хлороводород или выделяют его из концентрированной соляной кислоты добавлением в реакционную смесь по каплям концентрированной серной кислоты.

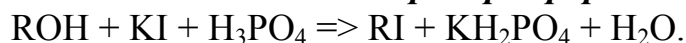
Галогеноводородные кислоты чаще используют для получения алкилбромидов. Бром-анион достаточно сильный нуклеофильный реагент, поэтому реакции с бромоводородной кислотой протекают легче, чем с хлороводородной. Бромоводородную кислоту получают часто в процессе реакции. Например, механизм реакции образования бромэтана можно представить следующим образом ( $S_N2$ ):





Для превращения спиртов в алкилиодиды можно применять йодоводородную кислоту, но ее высокая стоимость и способность восстанавливать образующиеся алкилиодиды ограничивает применение.

**Для получения алкилиодидов из спиртов можно использовать смесь йодида натрия или йодида калия с 95 % ортофосфорной кислотой:**



При использовании этого реагента выход первичных, вторичных и третичных алкилиодидов составляет примерно 90 %.

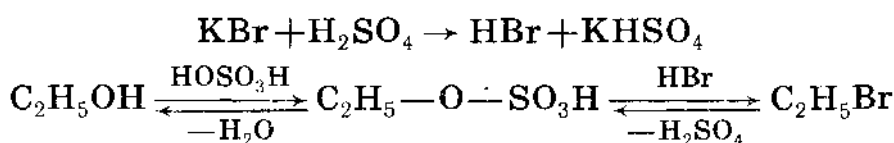
Реакция образования алкилгалогенидов из спиртов и галогеноводородных кислот обратима, поэтому для увеличения выхода продукта одно из исходных веществ берут в избытке или продукт реакции удаляют по мере его образования. Чтобы сократить побочные реакции (элиминирование, перегруппировки), работают при возможно низкой температуре.

## Экспериментальная часть

### Синтез бромэтана

**Бромэтан** (бромистый этил, этилбромид) – бесцветная жидкость; смешивается со спиртом, диэтиловым эфиром, хлороформом;  $t_{\text{кип}}$  38,4 °С;  $\rho$  1,455 г/см<sup>3</sup>;  $n_D^{20}$  1,4239. Спектр ПМР: триплет 1,67 м. д., квадруплет 3,43 м. д.

*Реактивы: этанол (95 %); бромид калия; серная кислота ( $\rho$  1,84 г/см<sup>3</sup>).*



Для получения бромэтана собирают установку, изображенную на рисунке 37.

К 16 мл концентрированной серной кислоты, помещенной в круглодонную колбу емкостью 200 мл, быстро и при постоянном перемешивании приливают 16 мл этанола (ректификата). После охлаждения до комнатной температуры к реакционной смеси осторожно при перемешивании и постоянном внешнем охлаждении приливают 10 мл воды. Затем прибавляют 15 г тонко растертого бромида калия.

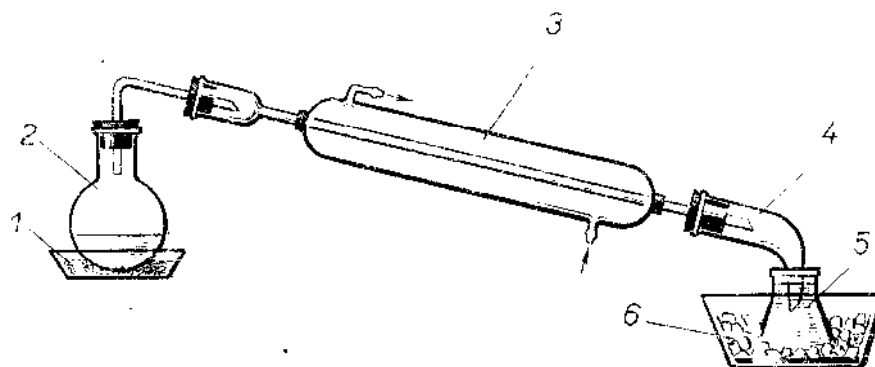


Рис. 37. Прибор для получения бромэтана: 1 – песчаная баня; 2 – круглодонная колба; 3 – холодильник; 4 – алонж; 5 – колба-приемник; 6 – баня со льдом

Воду добавляют с целью подавления побочной реакции – образования диэтилового эфира и устранения потери бромоводородной кислоты за счет улетучивания. Для более полного использования бромоводорода этанол берут в некотором избытке.

Колбу соединяют с помощью стеклянной изогнутой трубки с водяным, холодильником, через рубашку которого пропускают сильную струю воды (рис. 37). Бромэтан летуч, поэтому его собирают под воду. Конец алонжа опускают примерно на 1 см в воду с кусочками льда, налитую в приемник. Много воды наливать в приемник не следует, так как бромэтан несколько растворим в ней: при 20 °С в 100 г воды растворяется 0,914 г бромэтана. Снаружи колбу-приемник охлаждают в бане со льдом.

Реакционную колбу нагревают на песчаной бане, следя за тем, чтобы вспенивающуюся реакцию смесь не перебросило в приемник. Бромэтан отгоняется в виде тяжелых маслянистых капель, опускающихся на дно приемника. Если во время перегонки вода из приемника поднимается в алонж, приемник опускают на столько, чтобы конец алонжа лишь немного был погружен в нее.

Когда перегонка бромэтана закончится, содержимое приемника переливают в делительную воронку и сливают бромэтан (нижний слой) в сухую колбу емкостью 50 мл. Колбу с бромэтаном охлаждают смесью льда и соли. Осторожно по каплям и при встряхивании добавляют из капельной воронки концентрированную серную кислоту до тех пор, пока она не соберется в виде отдельного слоя под бромэтаном. При обработке серной кислотой из бромэтана извлекаются этанол (примесь), диэтиловый эфир (побочный продукт) и вода (происходит высушивание).

Бромэтан переносят в сухую делительную воронку, отделяют верхний слой и переносят в колбу Вюрца. Перегонку сухого бромэтана ведут на водяной бане; приемник охлаждают снаружи ледяной водой. Собирают фракцию, отгоняющуюся в интервале 35-40 °С (основная масса бромэтана перегоняется при 33-39 °С). Выход бромэтана 12 г.

При хранении, особенно на свету, бромэтан разлагается с выделением свободного брома и бромоводорода. Хранят его толстостенной склянке из темного стекла с притертой пробкой.

### Синтез 1-бромбутана

1-Бромбутан – бесцветная жидкость,  $t_{\text{кип}}$  102 °С;  $d_4^{20}$  1,299;  $n_D^{20}$  1,4398; растворим в этаноле, диэтиловом эфире, очень мало растворим в воде (0,06 г в 100 мл воды при 30 °С). На свету разлагается, поэтому его хранят в склянках из темного стекла.

*Реактивы: 1-бутанол; бромид калия; серная кислота ( $\rho$  1,84 г/см<sup>3</sup>).*



Синтез 1-бромбутана осуществляют в установке, изображенной на рисунке 37.

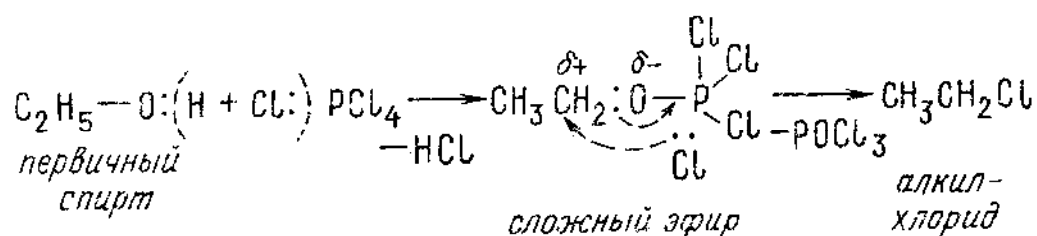
В круглодонную колбу вместимостью 250 мл помещают 37 г тонко растертого бромида калия, 40 мл воды и 23 мл бутанола-1. При охлаждении в бане с водой и перемешивании в колбу порциями по 3-4 мл добавляют 25 мл концентрированной серной кислоты. Колбу снабжают обратным холодильником и нагревают на асбестовой сетке в течение 2 ч, поддерживая слабое кипение жидкости. Вначале содержимое колбы периодически встряхивают для ускорения растворения бромида калия. В процессе кипячения реакционная смесь приобретает красно-коричневую окраску, обусловленную бромом.

Прекратив на некоторое время нагревание, колбу соединяют с прибором для простой перегонки и отгоняют из реакционной смеси 1-бромбутан в приемник с 50 мл холодной воды. Перегонку ведут, пока в приемник не перестанут стекать тяжелые маслянистые капли 1-бромбутана. Отгон вместе с водой переносят в делительную воронку, нижний слой отделяют. Если продукт окрашен, то его промывают разбавленным раствором гидросульфита натрия. Для очистки продукта от непрореагировавшего спирта и дибутилового эфира его встряхивают в делительной воронке с равным объемом охлажденной до 0 °С концентрированной серной кислоты. Нижний (кислотный) слой сливают, 1-бромобутан промывают последовательно водой, 10 % раствором гидрокарбоната натрия, снова водой и высушивают хлоридом кальция. Высушенный продукт перегоняют, собирая фракцию в интервале 99-103 °С.

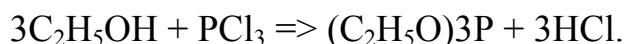
### 1.3. Примеры синтеза алкилгалогенидов реакциями замещения спиртов с неорганическими кислотами и галогенидами фосфора

*Наиболее часто в этих реакциях применяют галогениды фосфора  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PNaI}_3$  и тионилхлорид  $\text{SOCl}_2$ . При действии этих реагентов перегруппировка углеродного скелета алканолы либо вовсе не происходит, либо протекает в незначительной степени. Поэтому их используют для превра-*

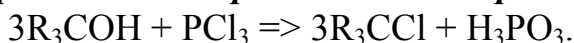
щения в алкилгалогениды первичных разветвленных, а также вторичных и третичных спиртов. Все спирты энергично реагируют с хлоридом фосфора (V). Однако из пяти атомов хлора в хлориде фосфора только один участвует в образовании алкилхлорида. В промежуточной стадии образуется сложный эфир, дальнейшие превращения его могут осуществляться с образованием свободного карбокатиона (если в реакции участвуют третичные спирты) или внутримолекулярно, без образования карбониевого иона (если в реакции участвуют первичные спирты):



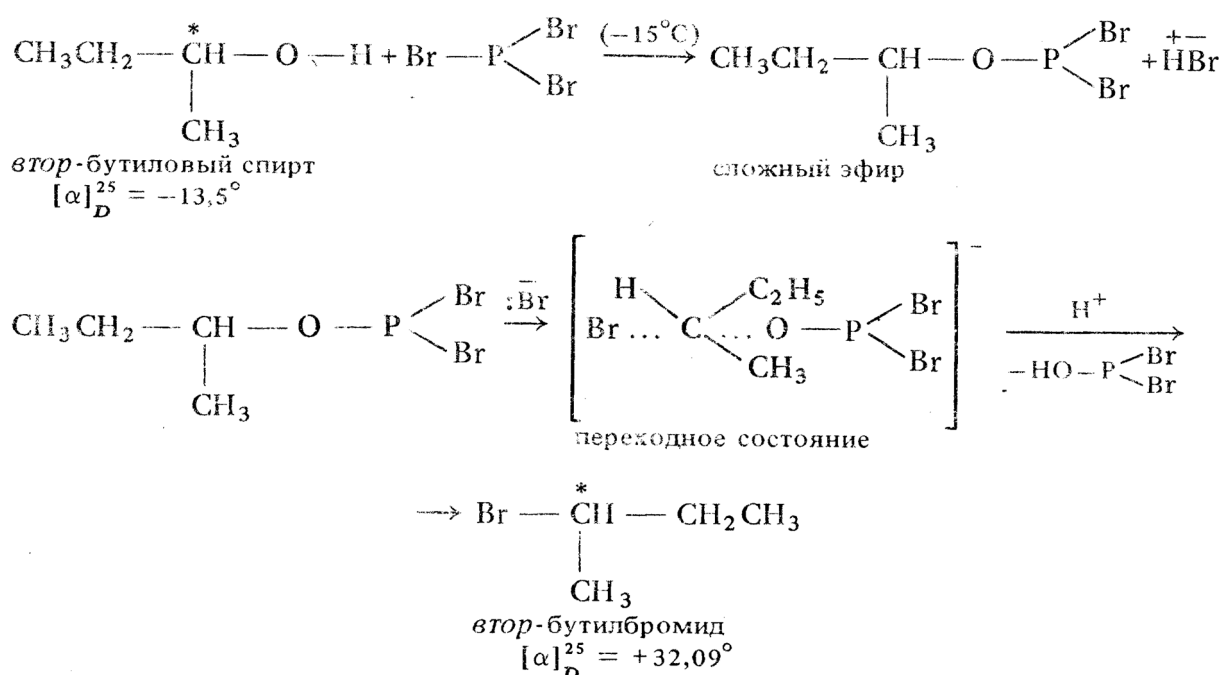
Для замещения гидроксильной группы в спиртах на галоген используют галогениды фосфора (III). **Однако первичные спирты с хлоридом фосфора (III) образуют главным образом сложные эфиры фосфористой кислоты (алкилфосфиты):**



**Вторичные и третичные спирты – алкилхлориды:**

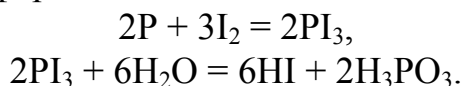


**Более реакционноспособен бромид фосфора (III). С его помощью можно получать алкилбромиды.** Реакция протекает с обращением конфигурации у асимметрического атома углерода. В первой стадии происходит активирование гидроксильной группы спирта путем замещения водорода на электроноакцепторную группу –  $\text{PBr}_2$ ; на этой стадии образуется сложный эфир. В дальнейшем он претерпевает разложение под действием аниона  $\text{Br}^-$ :



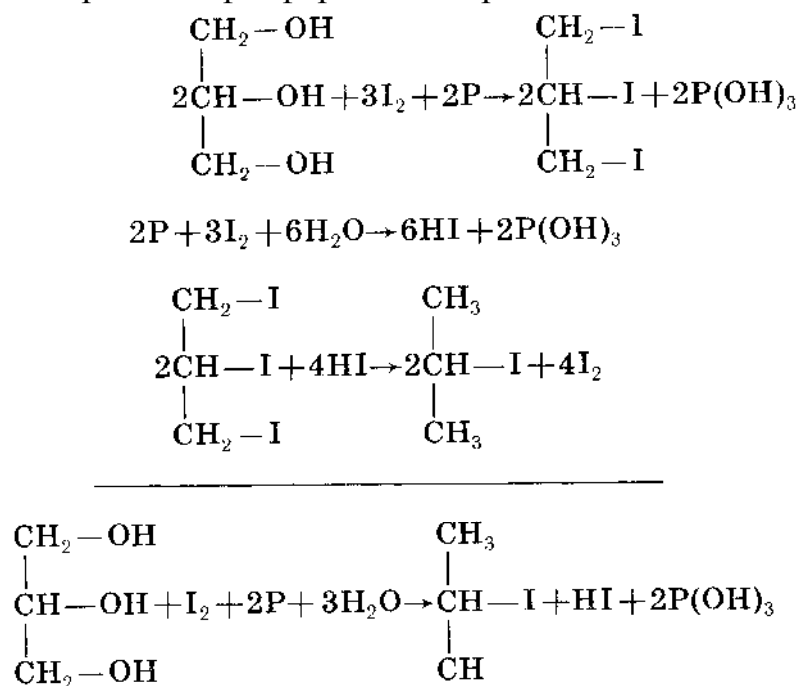
Для замещения гидроксильных групп в спиртах на йод или бром часто используют смесь галогена ( $\text{Br}_2$  или  $\text{I}_2$ ) и красного фосфора. Йодид фосфора (III) наиболее реакционноспособный реагент. При взаимодействии первичных спиртов с фосфором и йодом выход алкилиодидов превышает 90 %. **Реакцию проводят в безводной среде.**

Иначе протекает реакция в присутствии воды. При осторожном добавлении к йоду красного фосфора, взмученного в воде, образуются йодид фосфора (III), йодоводород и фосфористая кислота:

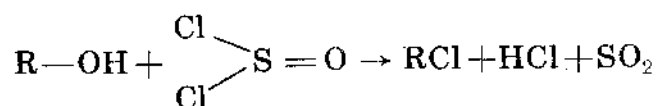


Со спиртом, находящимся в реакционной смеси, могут реагировать и йодид фосфора  $\text{PI}_3$  и йодоводород  $\text{HI}$ . В этом случае протекают реакции, как нуклеофильного замещения, так и восстановления.

Такой прием используют, в частности, при получении 2-йодпропана из глицерина, йода и красного фосфора. Схема реакции:



Самый лучший способ получения алкилхлоридов из спиртов – взаимодействие их с тионилхлоридом. Так как другие продукты реакции газообразны, то их легко отделить:



## Экспериментальная часть

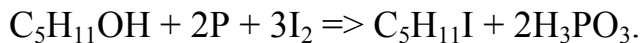
### Синтез 1-йодпентана

1-Йодпентан (амилиодид, йодистый амил) – бесцветная жидкость; смешивается с диэтиловым эфиром, растворим в этаноле, в воде нерастворим;  $t_{\text{пл}}$

-85,6 °C;  $t_{\text{кип}}$  156 °C;  $\rho$  1,517 г/см<sup>3</sup>;  $n_D^{20}$  1,4955. 1-Йодпентан хранят в склянках темного цвета.

*Реактивы: пентанол-1; красный фосфор; йод; гидроксид натрия; хлорид кальция.*

Реакция протекает по схеме:

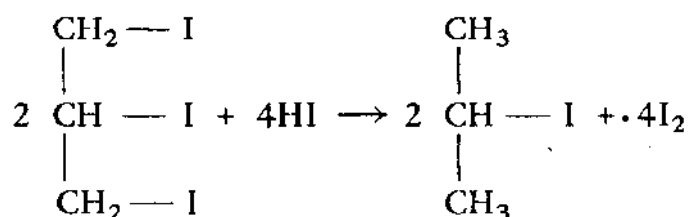
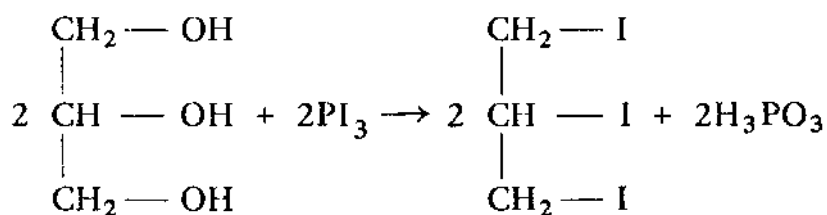
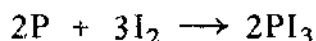


В кругло донную колбу емкостью 100 мл помещают 11,1 мл пентанола 1 и 1 г красного фосфора. Постепенно при частом встряхивании и охлаждении колбы в бане с холодной водой (10-15 °C) вносят 12,7 г тонко растертого йода (*в вытяжном шкафу!*). После добавления всего йода колбу соединяют с обратным воздушным холодильником и нагревают на водяной бане (температура воды 80 °C) в течение 2 ч, также при периодическом встряхивании. По окончании реакции 1-йодпентан отгоняют с водяным паром, отделяют от воды в делительной воронке (нижний слой) и промывают сначала 10 % раствором гидроксида натрия (до обесцвечивания), а затем водой. 1-йодпентан сушат хлоридом кальция и перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 62 °C (при 20 мм рт. ст.). Выход 10 г.

### Синтез 2-йодпропана

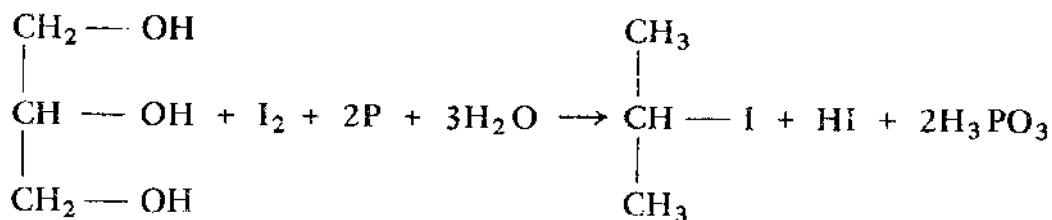
2-Йодпропан (йодистый изопропил, изопропилиодид) – бесцветная жидкость, смешивается с этиловым спиртом и диэтиловым эфиром, в 100 г воды растворяется 0,14 г;  $t_{\text{пл}}$  -90,8 °C;  $t_{\text{кип}}$  89,5 °C;  $\rho$  1,7033 г/см<sup>3</sup>;  $n_D^{20}$  1,5030. УФ спектр (в гептане):  $\lambda_{\text{max}}$ =262 нм,  $\epsilon$ =530. Спектр ПМР: дублет 1,9 м. д., мультиплет 4,2 м. д.

*Реактивы: глицерин; йод; красный фосфор; карбонат натрия; гидросульфит натрия; хлорид кальция.*





Суммарное уравнение:



***Работу проводить в вытяжном шкафу!***

В круглодонную колбу емкостью 150 мл вносят 12 мл (15 г) глицерина, 12 мл воды и 22,5 г тонко растертого йода. Смесь тщательно перемешивают. Колбу соединяют с двурогим форштоссом, снабженным обратным водяным холодильником. Через второе отверстие форштосса вносят небольшими порциями, примерно в 10 приемов, 4,5 г красного фосфора. После внесения каждой порции фосфора отверстие форштосса быстро закрывают пробкой и покачиванием колбы перемешивают реакционную смесь. Вначале колбу осторожно нагревают на горелке с асбестовой сеткой, чтобы началась реакция. В дальнейшем реакция идет без нагревания.

Следующую порцию фосфора вносят, когда реакция замедлится. Фосфор вносят в течение 1-1,5 ч. Для завершения реакции смесь кипятят 1 ч на масляной бане. Затем быстро снимают форштосс. Колбу соединяют с нисходящим водяным холодильником (при помощи изогнутой стеклянной трубки) и отгоняют 2-йодпропан.

Дистиллят переливают в делительную воронку и отделяют 2-йодпропан (нижний слой) от водного слоя. Далее тоже в делительной воронке промывают его 10 % раствором карбоната натрия (для нейтрализации йодоводородной и фосфористой кислот), водным раствором гидросульфита натрия (для связывания йода) и 2-3 раза водой.

Сушат 2-йодпропан хлоридом кальция. Перегоняют его из колбы Вюрца, нагревая ее на асбестовой сетке небольшим пламенем горелки. Температура кипения 2-йодпропана 90 °С. Выход 15 г. 2-Йодпропан хранят в склянках из темного стекла.

**Синтез 1-бромпропана**

1-Бромпропан (бромистый пропил, пропилбромид) – бесцветная жидкость; смешивается с этиловым спиртом и диэтиловым эфиром. В 100 мл воды растворяется 0,25 г;  $t_{\text{пл}}$  -109,9 °С;  $t_{\text{кип}}$  70,9 °С;  $\rho$  1,353 г/см<sup>3</sup>;  $n_D^{20}$  1,4370. УФ спектр (в гексане):  $\lambda_{\text{max}}$ =208 нм,  $\epsilon$ =300. Спектр ПМР: триплет 1,2 м. д., мультиплет 1,8 м. д., триплет 3,4 м. д.

*Реактивы: пропанол-1; красный фосфор; бром; карбонат натрия; хлорид кальция.*

Бромпропан получают по аналогичной схеме, представленной в синтезе бромэтана. ***Работу проводить в вытяжном шкафу!***

В сухую круглодонную колбу емкостью 100 мл помещают 1,5 г красного фосфора и 9,5 мл пропанола-1. Затем соединяют ее с двурогим форштосом, снабженным капельной воронкой и обратным водяным холодильником. Кран капельной воронки должен быть хорошо смазан вазелином и проверен.

Охлаждая реакционную колбу в бане с холодной водой, постепенно в течение 50-60 мин прибавляют по каплям из капельной воронки 3,5 мл брома при частом встряхивании. **Осторожно! С бромом надо работать в резиновых перчатках!**

После введения брома баню с холодной водой убирают и дают реакционной смеси нагреться до комнатной температуры (**при постоянном встряхивании**). Затем реакционную смесь нагревают (**сначала осторожно**) в водяной бане при частом встряхивании и кипятят до исчезновения бурых паров брома (примерно 2,5-3 ч).

После окончания реакции колбу соединяют при помощи изогнутой стеклянной трубки с нисходящим водяным холодильником и отгоняют 1-бромпропан (реакционную колбу нагревают на водяной бане). 1-Бромпропан отделяют от водного слоя в делительной воронке и промывают сначала 10 % раствором карбоната натрия, затем водой. Сушат хлоридом кальция и перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 68-73 °С. Выход 12 г.

### Задания для самостоятельного решения

1) Как простым химическим способом можно различить два изомера: 1-фенил-1-хлорэтан и *n*-хлорэтилбензол? Напишите схему соответствующей реакции. Какому из изомеров принадлежит приведенный на рис. 38 спектр ПМР?

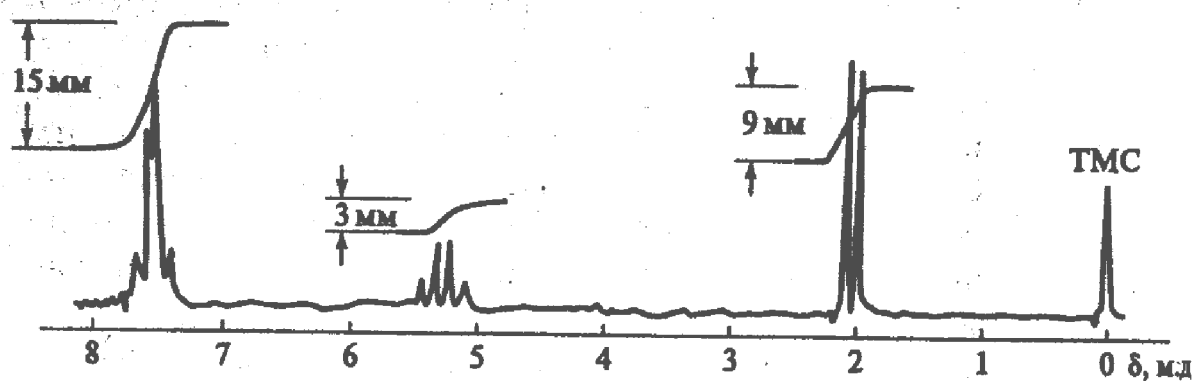


Рис. 38. Спектр ПМР соединения  $C_8H_9Cl$

2) Обнаружение хлорид-ионов, образующихся в результате гидролиза хлоросодержащих лекарственных веществ, с помощью нитрата серебра иногда используют как реакцию на подлинность. Сколько молей хлорида серебра образуется при обработке нитратом серебра реакционной смеси после гидролиза водным раствором щелочи 1 моль хлоридана [2-(*o*-хлорофенил)-2-(*n*-хлорофенил)-1,1-дихлорэтан]? Напишите схемы реакций.

3) Различаются ли по скорости гидролиза 3-бром-3-метилпентен-1 и 3-бром-3-метилпентан? По какому механизму протекает гидролиз каждого из этих соединений? Известно, что в результате гидролиза 3-бром-3-метилпентена-1 наряду с основным продуктом получается в небольшом количестве первичный спирт. Объясните причину образования первичного спирта и напишите схему соответствующей реакции.

4) Объясните причину исчезновения оптической активности у продукта гидролиза *трео*-3-бромбутанола-2, протекающего в условиях бимолекулярного нуклеофильного замещения  $S_N2$ . Для ответа используйте стереохимические и проекционные формулы Фишера.

5) При взаимодействии (*R*)-2-бром-3-метилбутана с этоксидом натрия в этаноле образуется смесь двух продуктов. После их хроматографического разделения установлено, что один из продуктов обладает оптической активностью и имеет в ИК-спектре полосу поглощения валентных колебаний эфирной группы  $C-O-C$   $1160\text{ см}^{-1}$ . В ИК-спектре другого продукта проявляется полоса поглощения валентных колебаний двойной связи  $C=C$   $1670\text{ см}^{-1}$ . Приведите строение этих продуктов. Какие механизмы реакций приводят к их получению?

6) При отравлениях соединениями тяжелых металлов применяют 2,3-димеркаптопропанол. Исходным веществом для получения дикаптола служит 2,3-дихлорпропанол. Предложите схему реакции его получения и укажите механизм. Какие характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах исходного соединения и продукта реакции можно использовать для контроля за ходом реакции? На каких свойствах дикаптола основано использование его как противоядия (покажите на примере взаимодействия с хлоридом ртути (II))?

7) В результате взаимодействия триметиламина с 2-хлорэтанолом получается холин. Напишите схему этой реакции и объясните, по какому механизму она протекает. Какие характеристические полосы поглощения в ИК-спектре исходного субстрата можно использовать для контроля за ходом реакции?

8) Какие продукты получаются в результате взаимодействия 1-хлорпропанола с гидроксидом натрия в водной и спиртовой средах? По каким механизмам протекают реакции?

9) Коричная кислота  $C_6H_5-CH=CH-COOH$  входит в состав многих эфирных масел и бальзамов. Какую кислоту – 2-хлор-3-фенилпропановую или 3-хлор-3-фенилпропановую – целесообразно использовать в качестве исходного соединения для получения коричной кислоты? В УФ-спектре коричной кислоты (в этаноле) проявляются полосы поглощения с максимумами 215 нм ( $\epsilon$  19 000) и 268 нм ( $\epsilon$  20 000). Объясните изменения в положении максимумов полос поглощения и их интенсивности сравнительно с бензолом.

10) Как обнаружить брома в 1-бромбутане с помощью пробы Бейльштейна?

11) Каким группам принадлежат сигналы в наиболее слабом и наиболее сильном полях в спектре ПМР 1-бромбутана (рис. 39)? Чем объясняется наличие сложного мультиплета в области 1-2 м. д.?

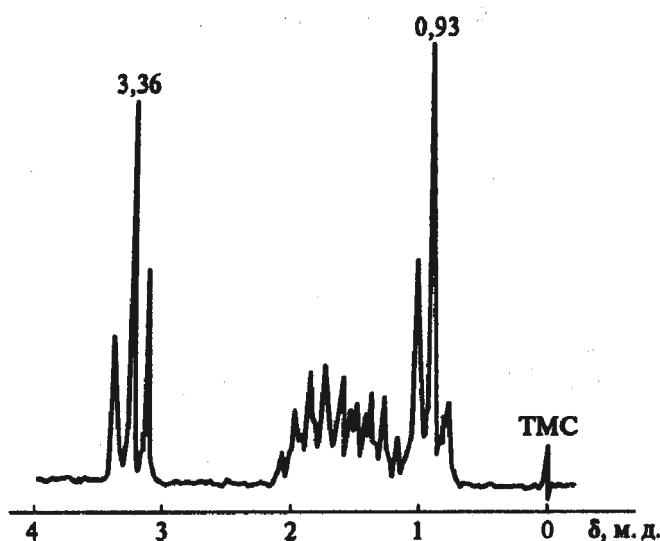
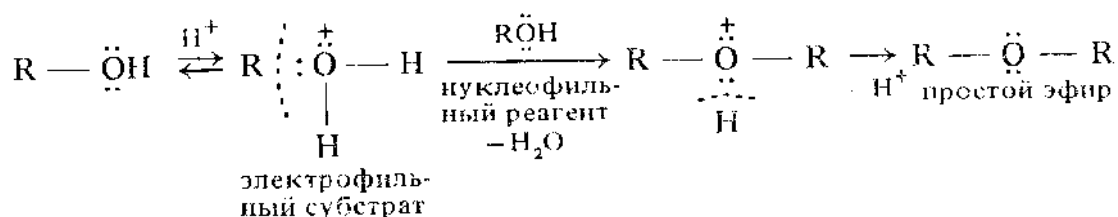


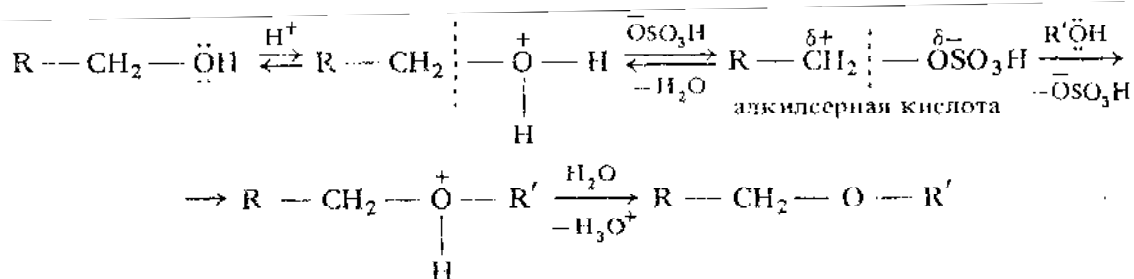
Рис. 39. Спектр ПМР 1-бромбутана

#### 1.4. Примеры синтеза простых эфиров из спиртов

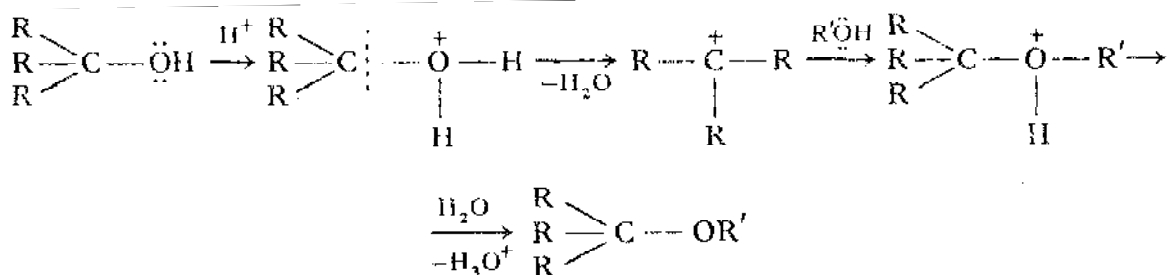
**Спирты способны участвовать в реакциях нуклеофильного замещения не только в качестве субстратов с электрофильными свойствами, но и в качестве нуклеофильных реагентов. Нуклеофильные свойства спиртов проявляются за счет неподеленных электронных пар кислорода.** Примером реакций, в которых спирт участвует и как нуклеофил и как электрофил, могут служить реакции получения простых эфиров в кислой среде. Такой метод используют в лабораторной практике для получения дибутилового эфира, диоксана, этилового эфира β-нафтола. Эти реакции проводят в присутствии небольших (каталитических) количеств минеральной кислоты, чаще серной. Минеральная кислота, протонируя спирт, увеличивает его электрофильность, вторая молекула спирта (непротонированная), имеющая неподеленные электронные пары у атома кислорода, участвует в реакции в качестве нуклеофильного реагента:



Первичные спирты:



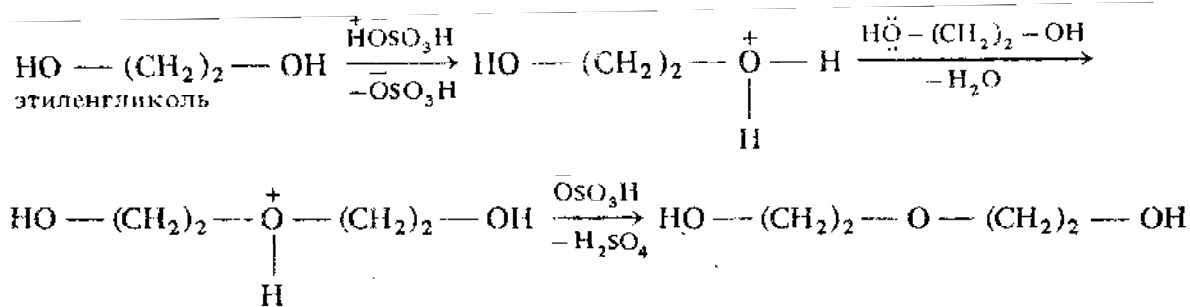
Вторичные спирты:

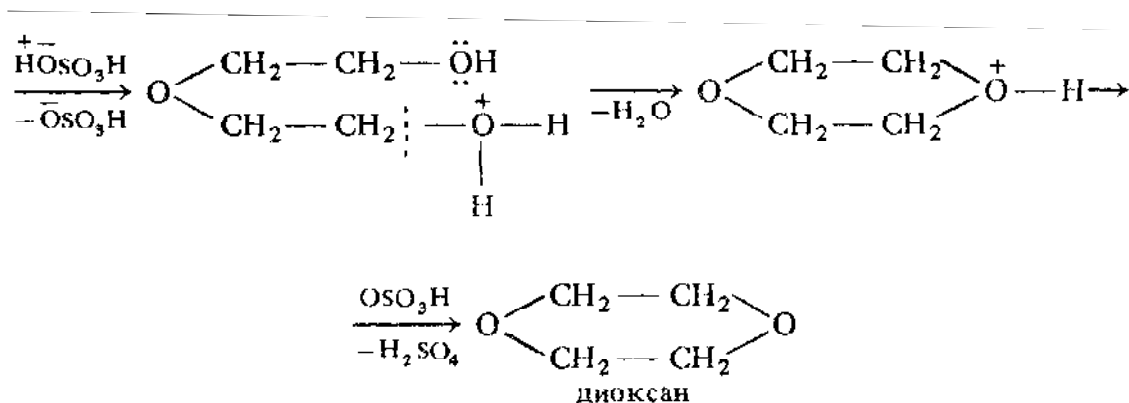


Выход простых эфиров из третичных спиртов обычно невелик. **При нагревании спиртов с минеральными кислотами наряду с образованием простых эфиров идут побочные реакции, прежде всего реакции элиминирования, приводящие к образованию алкенов.** Особенно характерны эти реакции для третичных спиртов, образующих в промежуточной стадии карбокатионы. При умеренной температуре идет главным образом реакция нуклеофильного замещения, а конкурирующая с ней реакция элиминирования является побочной. Однако при повышении температуры основной становится реакция элиминирования, получающиеся алкены полимеризуются, образуя смолы. Кроме того, при высокой температуре усиливаются окислительно-восстановительные процессы, приводящие к обугливанию органических веществ и к восстановлению серной кислоты в оксид серы (IV). Поэтому при получении простых эфиров – дибутилового, диизоамилового, диоксана и др. – нельзя допускать перегрева реакционной смеси.

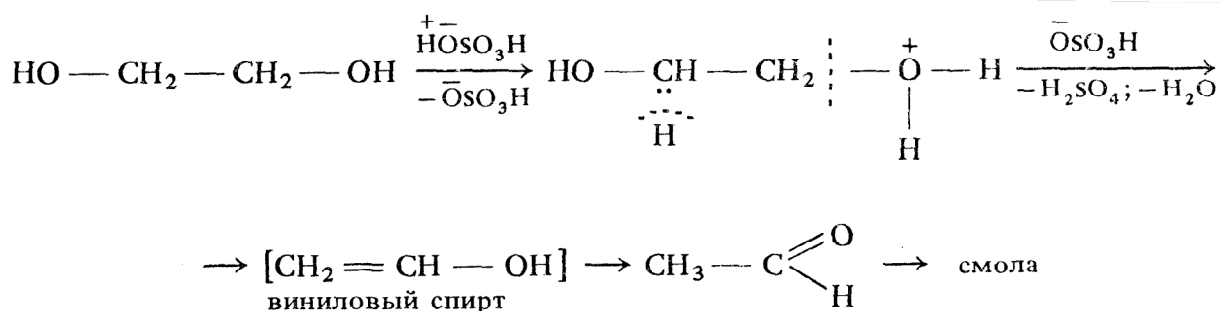
При синтезе диоксана из этиленгликоля смола получается из уксусного альдегида – побочного продукта.

**Схема реакции получения диоксана из этиленгликоля:**

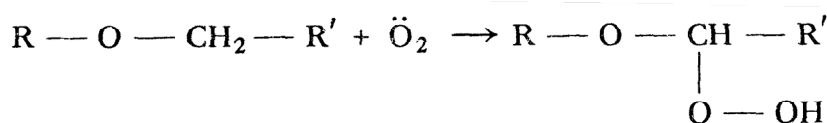




**Схема побочной реакции:**



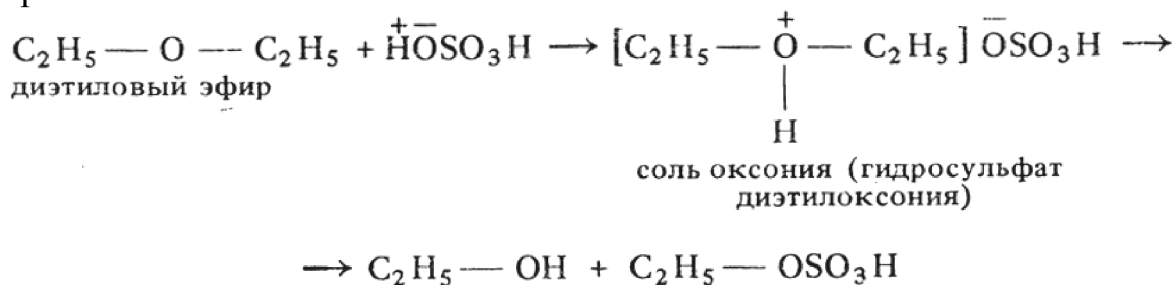
При хранении в контакте с воздухом алифатические простые эфиры образуют гидропероксиды:



При нагревании гидропероксиды разлагаются с взрывом, поэтому простые эфиры нельзя перегонять досуха.

Можно также получать простые эфиры путем алкилирования спиртов диалкилсульфатами. В этих реакциях спирт проявляет нуклеофильные свойства.

Простые эфиры обладают небольшой реакционной способностью. Тем не менее, они расщепляются при действии концентрированной серной или йодоводородной кислот. Этим свойством пользуются, например, при проведении синтеза бромэтана, для отделения его от побочного продукта – диэтилового эфира.



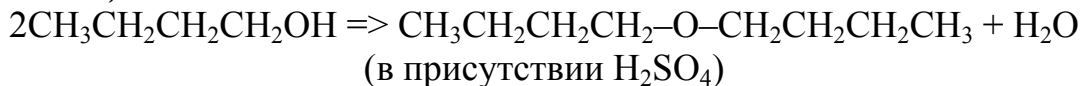


## Экспериментальная часть

### Синтез дибутилового эфира

Дибутиловый эфир (1-бутоксибутан, бутиловый эфир) – бесцветная жидкость, смешивается с этиловым спиртом и диэтиловым эфиром, в воде нерастворим;  $t_{пл}$   $-98\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{кип}$   $142,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\rho$   $0,7688\text{ г/см}^3$ ;  $n_D^{20}$   $1,4010$ .

*Реактивы: бутанол-1; серная кислота ( $\rho$   $1,84\text{ г/см}^3$ ); гидроксид натрия; хлорид кальция.*



В круглодонную колбу емкостью 100 мл (с коротким горлом) наливают 25 мл бутанола-1 и при перемешивании добавляют 2 мл концентрированной серной кислоты. В смесь вносят кипятыльники. Колбу соединяют с двурогим форштоссом, снабженным капельной воронкой и водяным холодильником с ловушкой. Осторожно нагревают на масляной бане до слабого кипения. При температуре  $91\text{ }^{\circ}\text{C}$  отгоняется тройная смесь: бутанол-1 – вода – дибутиловый эфир, а при температуре  $93,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  – двойная смесь: бутанол-1 – вода. Дистиллят по мере накопления сливают из ловушки в мерный цилиндр (на 10 мл). Верхний слой (смесь бутанола-1 и дибутилового эфира) сливают в капельную воронку и по каплям снова вводят в реакционную смесь. Нагревание прекращают, когда выделится вода в количестве, рассчитанном по уравнению реакции. Важно следить, чтобы реакционная смесь не перегревалась, иначе содержимое колбы обугливается. Выделяется оксид серы (IV), образуются бутены и продукты их полимеризации. Если перегонка идет медленно, горло колбы и нижнюю часть форштосса прикрывают асбестом.

По окончании реакции содержимое колбы охлаждают и при перемешивании приливают к нему 15 мл 10 % раствора гидроксида натрия (осторожно!). Затем переносят его в делительную воронку. Несколько раз промывают 10 % раствором гидроксида натрия, пока промывные воды не будут показывать щелочную реакцию. Затем промывают дибутиловый эфир 15 мл воды и 15 мл насыщенного водного раствора хлорида кальция.

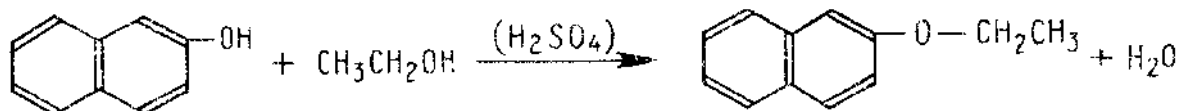
Высушивают дибутиловый эфир хлоридом кальция. Сухой продукт переносят в круглодонную колбу емкостью 50 мл, фильтруя его через маленький складчатый фильтр. Колбу соединяют с дефлегматором и отгоняют фракцию, кипящую до  $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Эту фракцию отбрасывают. Затем колбу охлаждают, вносят в нее небольшой кусочек металлического натрия (с полгорошины) и отгоняют дибутиловый эфир, собирая его в пределах  $140\text{--}145\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Перегонку нельзя вести досуха, так как простые эфиры, взаимодействуя с кислородом воздуха, образуют пероксиды, взрывающиеся при нагревании. Выход дибутилового эфира 10 г.

### Синтез этилового эфира $\beta$ -нафтола (неролин новый)

Этиловый эфир  $\beta$ -нафтола (2-нафтилэтиловый эфир, 2-этоксинафталин, неролин новый, бромелия) – бесцветные пластинки; растворяется в диэтило-

вом эфире, петролейном эфире, толуоле, сероуглероде, нерастворим в воде. Разбавленные спиртовые растворы неролина нового имеют приятный цветочный запах;  $t_{пл}$  37,5 °С;  $t_{кип}$  275-282 °С;  $\rho$  1,0606 г/см<sup>3</sup>.

*Реактивы:*  $\beta$ -нафтол; этанол абсолютный; серная кислота ( $\rho$  1,84 г/см<sup>3</sup>); гидроксид натрия: этанол (для перекристаллизации).



В круглодонную колбу емкостью 100 мл вносят 12,5 г  $\beta$ -нафтола, вливают 14 мл абсолютного этанола и перемешивают смесь до растворения большей части  $\beta$ -нафтола. Затем осторожно добавляют 2 мл концентрированной серной кислоты (смесь разогревается). Закрывают колбу пробкой с обратным водяным холодильником и нагревают на кипящей водяной бане в течение 3,5 ч при периодическом перемешивании.

По окончании нагревания теплую смесь выливают тонкой струей при перемешивании в стакан, содержащий 45 мл 5 % раствора гидроксида натрия, нагретого до 50 °С. При обработке раствором щелочи из продукта удаляется  $\beta$ -нафтол, не вступивший в реакцию. Смесь перемешивают до тех пор, пока неролин не затвердеет.

Избыток раствора гидроксида натрия сливают декантацией, а осадок еще раз обрабатывают горячим 5 % раствором гидроксида натрия. После остывания смеси осадок отсасывают на воронке Бюхнера и тщательно промывают водой, пока промывные воды перестанут показывать щелочную реакцию.

Очищают неролин перекристаллизацией из этанола. Сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги. Выход 12 г.

### Задания для самостоятельного решения

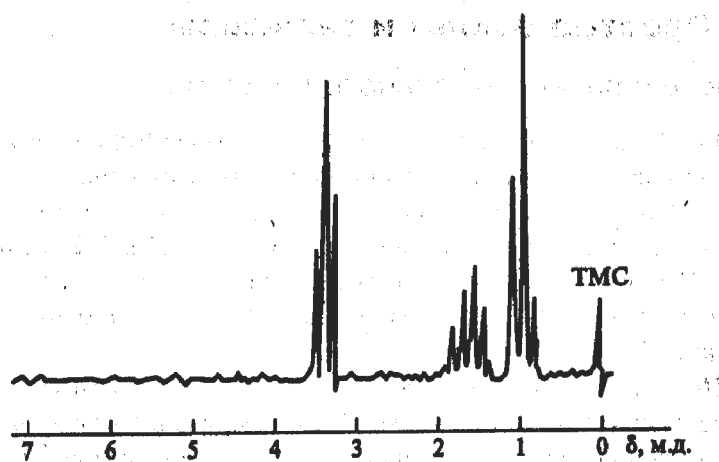
1) Предложите схему синтеза бутил-втор-бутилового эфира из бутанола-1 и соответствующих неорганических реагентов.

2) Трифенилметанол ( $t_{пл}$  164 °С), плохо отмытый после синтеза от следов серной кислоты, студент перекристаллизовал из этанола. Температура плавления продукта после перекристаллизации была значительно снижена по сравнению с литературными данными. Тогда студент растворил этот продукт в подкисленном разбавленной серной кислотой ацетоне и после его упаривания получил чистый трифенилметанол. Какие химические превращения лежат в основе описанных экспериментальных операций?

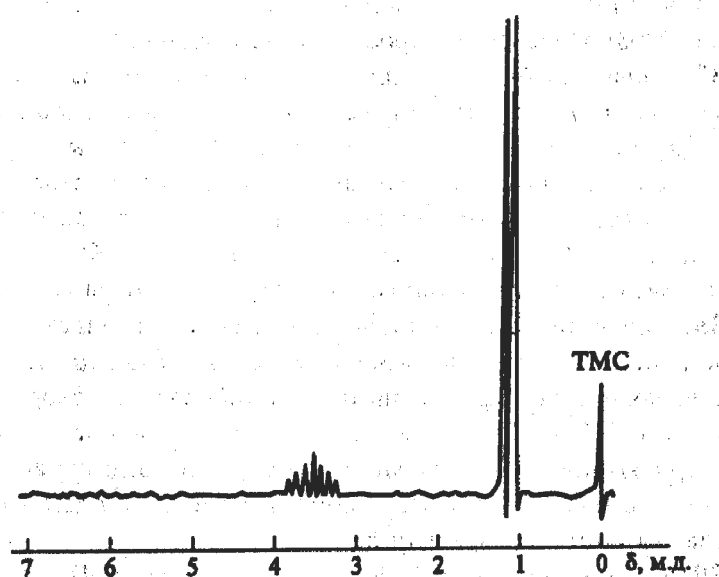
3) Установите строение соединения  $C_7H_8O$ , в ИК-спектре которого отсутствуют полосы поглощения в области 3700-3200 см<sup>-1</sup>, а из продуктов, получающихся при нагревании с избытком йодоводородной кислоты, только один взаимодействует с раствором нитрата серебра. Напишите схему указанной реакции.

4) Предложите схему синтеза изопропилпропилсульфида из пропанола-1 и соответствующих неорганических реагентов.

5) Установите по спектрам ПМР (рис. 40, а, б) строение двух изомерных простых эфиров состава  $C_6H_{14}O$ .



а)



б)

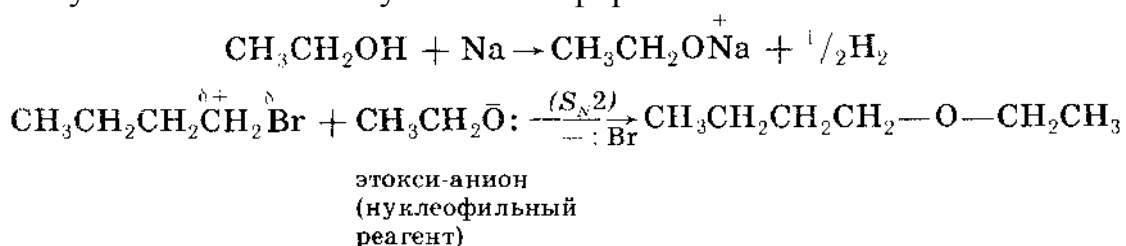
Рис. 40. Спектры ПМР изомерных простых эфиров  $C_6H_{14}O$

6) При медленном прикапывании 1 моль *трет*-бутилового спирта в кипящую смесь 2 моль этанола с 2,5-кратным количеством 15 % раствора серной кислоты с высоким выходом образуется соединение, устойчивое к щелочному гидролизу и не обесцвечивающее бромную воду. Сигналы протонов этого соединения в спектр ПМР наблюдаются в виде триплета 1,1 м. д. (3H), синглета 1,15 м. д. (9H) и квадруплета 3,37 м. д. (2H). Установите строение продукта реакции.

## 1.5. Примеры синтеза простых эфиров методом Вильямсона

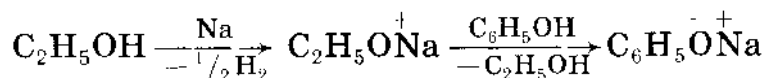
**Краткая характеристика синтеза рассматривается на примере синтеза простых эфиров (реакция Вильямсона), взаимодействия алкилгалогенидов, реакции замещения спиртовой группы на галоген действием галогеноводородных кислот, галогенангидридов неорганических кислот, замещение ОН-группы на алкокси-радикалы. Реакции нуклеофильного замещения протекают также у карбоновых кислот, например реакция этерификации.**

Сначала получают алколят действием металлического натрия на спирт. Алколят растворяется в спирте (обычно на 1 моль натрия берут 8-10 моль спирта). Затем постепенно добавляют алкилгалогенид. В дальнейшем полученный эфир отделяют от избытка спирта фракционной разгонкой. Примером может служить синтез этилбутилового эфира:

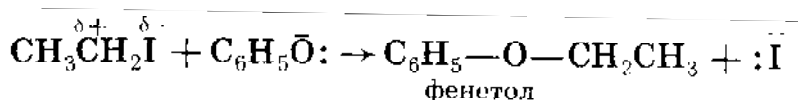


**Первичные алкилгалогениды реагируют по  $S_N2$ -, а третичные – по  $S_N1$ -механизмам.** В качестве побочных продуктов образуются алкены.

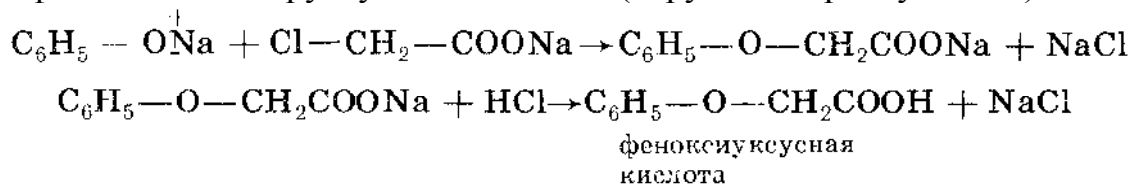
По методу Вильямсона получают также алкилфениловые эфиры с выходом от 40 до 80 %. Для синтеза этилфенилового эфира (фенетол) сначала получают фенолят натрия обменной реакцией с алколятом натрия:



Далее протекает реакция между с йодистым этилом с получением фенетол:



Следует отметить, что легко образуются простые эфиры при взаимодействии фенолятов с хлоруксусной кислотой (берут ее натриевую соль):



При этом протекает побочная реакция – гидролиз хлоруксусной кислоты, приводящая к образованию гликолевой кислоты.

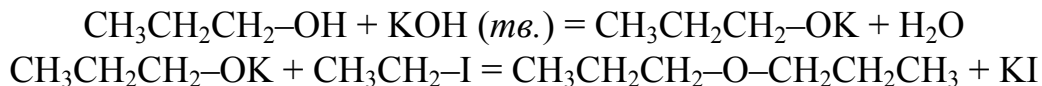
Для получения простых эфиров вместо алкилгалогенидов можно использовать энергичные алкилирующие средства – диалкилсульфаты или толуолсульфонаты. В промышленности этим методом получают простые эфиры целлюлозы (из алкалицеллюлозы и алкилхлоридов или хлоруксусной кислоты).

## Экспериментальная часть

### Синтез этилпропилового эфира

Этилпропиловый эфир (1-этоксипропан, пропилэтиловый эфир) – бесцветная жидкость. Смешивается с этиловым спиртом и диэтиловым эфиром, нерастворим в воде:  $t_{пл} -79\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{кип} -61-64\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\rho_4^{20} 0,7386\text{ г/см}^3$ .

*Реактивы: пропанол-1; йодэтан; гидроксид калия; металлический натрий.*



Синтез проводят в приборе, изображенном на рисунке 41.

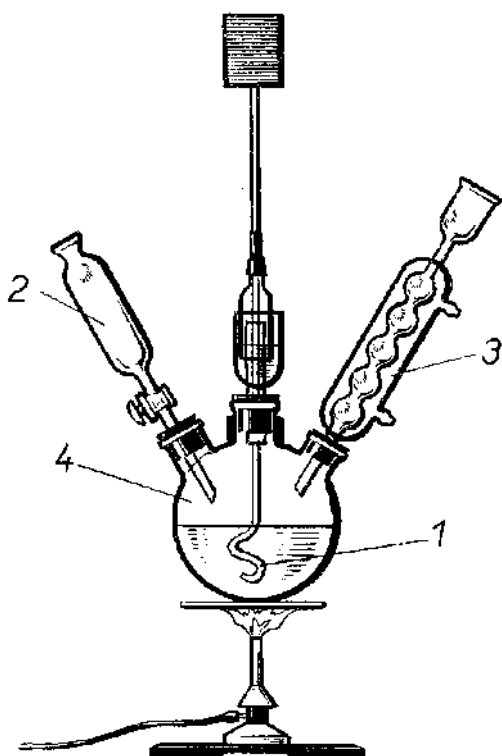


Рис. 41. Прибор для проведения синтеза с механическим перемешиванием: 1 – мешалка;

2 – капельная воронка;

3 – холодильник;

4 – трехгорлая круглодонная колба

В трехгорлой колбе емкостью 100–150 мл при нагревании на водяной бане растворяют 15 г тонко растертого гидроксида калия в 21 мл *n*-пропилового спирта. **Осторожно! Защитные очки!** Затем колбу охлаждают до комнатной температуры, соединяют с холодильником, мешалкой и капельной воронкой и постепенно, небольшими порциями при энергичном размешивании приливают из капельной воронки 18 мл йодэтана. Температура реакционной смеси не должна превышать 30–40 °С, так как при более высокой температуре усиливается дегидрогалогенирование йодэтана под действием спиртового раствора щелочи. Прибавление йодэтана проводят в течение 60 мин. Для завершения реакции после введения йодэтана смесь перемешивают еще 60 мин, подогревая ее до 30–40 °С на водяной бане. В колбе постепенно выпадает осадок йодида калия.

По окончании реакции прибор разбирают. Два боковых отверстия колбы закрывают пробками, а к центральному отверстию присоединяют нисходящий водяной холодильник (с помощью изогнутой стеклянной трубки). Нагревая колбу на горелке с асбестовой сеткой, отгоняют этилпропиловый эфир и пропанол-1, не вступивший в реакцию.

Затем дистиллят переливают в круглодонную колбу емкостью 50 мл, вводят кусочек металлического натрия с блестящей поверхностью и осторожно кипятят на асбестовой сетке, предварительно закрыв колбу обратным водяным холодильником. Кипячение продолжают до тех пор, пока блестящая по-

верхность вновь добавляемых кусочков натрия не перестанет изменяться. После этого колбу охлаждают до комнатной температуры и, собрав прибор с небольшим дефлегматором для перегонки, отгоняют этилпропиловый эфир над металлическим натрием. Собирают фракцию в пределах 60-65 °С. Выход 8 г.

### Задания для самостоятельного решения

1) Простые эфиры получают при действии на спирты серной кислотой. Напишите уравнения реакций образования следующих простых эфиров: а) диэтилового; б) метилэтилового; в) дипропилового. Рассмотрите механизм реакции.

2) Простые эфиры получают из спиртов при пропускании их паров при температуре 300 °С над катализатором  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Составьте схему реакции образования: а) дибутилового эфира; б) дипропилового эфира. В чем заключается роль катализатора?

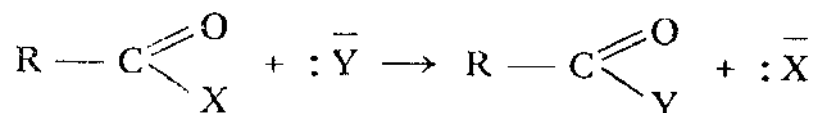
3) Смешанные простые эфиры получают по способу Вильямсона из алколюлятов и галогеналканов. Напишите уравнения реакций получения этим способом: а) диметилового эфира; б) этилпропилового эфира.

4) Как можно получить бутиловый эфир, не применяя серной кислоты? Составьте схему реакции по методу Вильямсона.

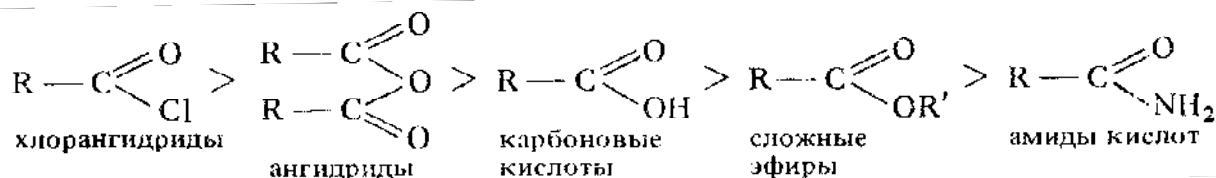
5) Как можно получить метилэтиловый эфир по реакции Вильямсона двумя способами, имея метиловый и этиловый спирты и требуемые неорганические вещества? Напишите соответствующие уравнения реакций.

### 1.6. Общая характеристика синтеза сложных эфиров карбоновых кислот

В общем виде схема реакции нуклеофильного замещения у карбонильного атома углерода выглядит так:



Эти реакции идут тем легче, чем сильнее выражено электроноакцепторное действие заместителя X и чем, следовательно, больше величина дробного положительного заряда ( $\delta^+$ ) на карбонильном углероде. **Нуклеофильными реагентами служат спирты, фенолы и амины, а так как в результате реакций в соединение вводится ацильная группа, то их называют реакциями ацилирования спиртов, фенолов, аминов.** Реакционная способность ацилирующих соединений уменьшается в ряду:



На скорость реакций ацилирования в большинстве случаев оказывают влияние катализаторы (минеральные кислоты и кислоты Льюиса). **Под влиянием катализаторов увеличивается электрофильность ацилирующего соединения (дробный положительный заряд на карбонильном углероде).**



Схема катализа ацилирующих веществ протонными кислотами:

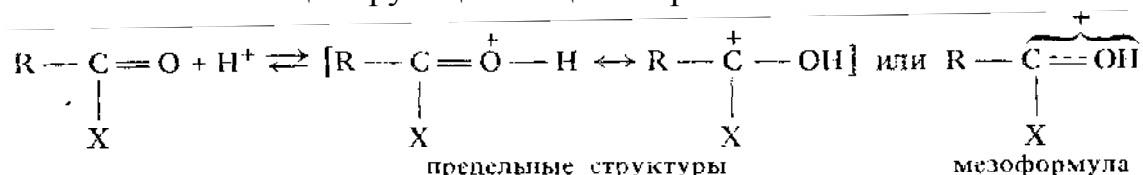
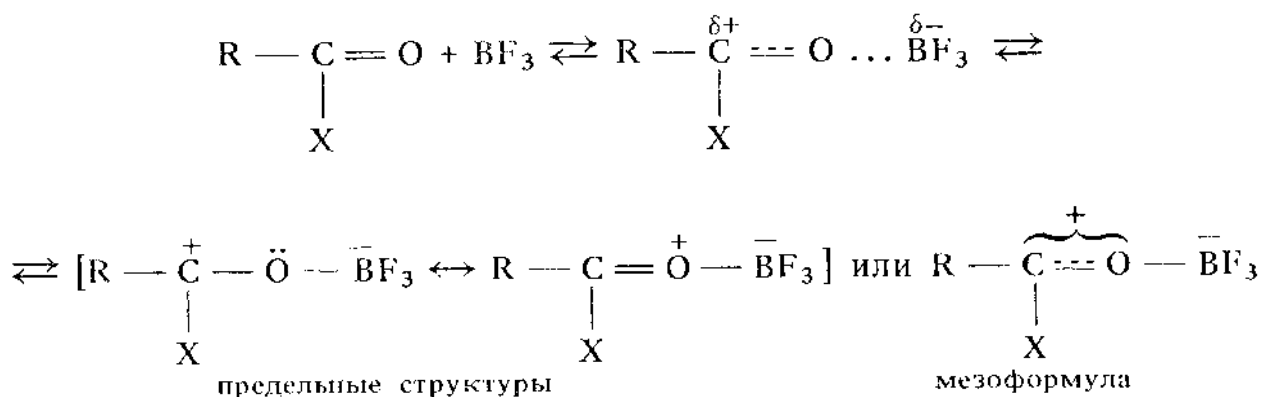
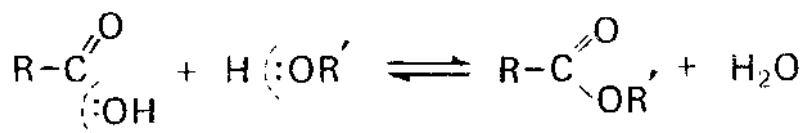


Схема катализа кислотами Льюиса:



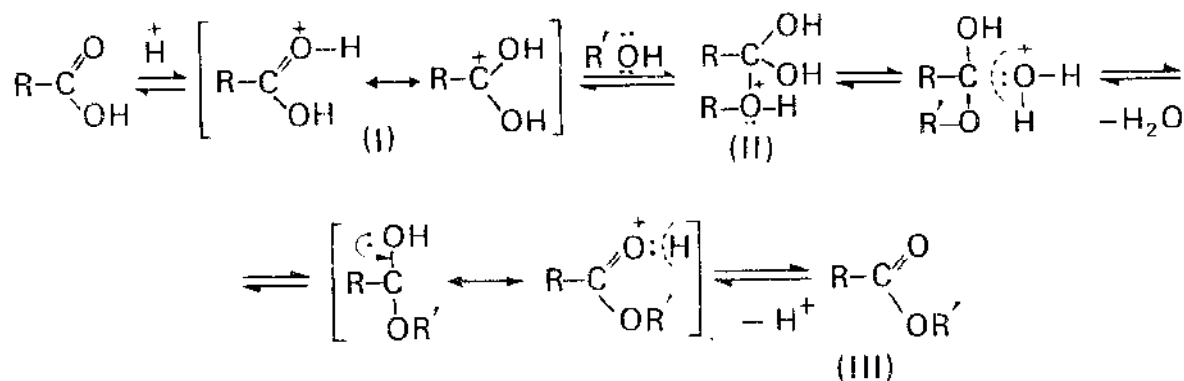
**Реакцией этерификации называют взаимодействие карбоновой кислоты со спиртом, в результате которого происходит нуклеофильное замещение гидроксильной группы в молекуле кислоты на -OR (алкокси)-группу спирта. Иначе эту реакцию называют алкоголизом карбоновой кислоты.**

Схема реакции:



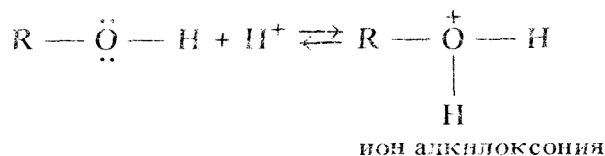
Спирт – слабый нуклеофильный реагент, а карбоновая кислота – не сильный электрофил, поэтому реакция идет медленно. **В качестве катализатора применяют серную кислоту, газообразный хлороводород, арилсульфокислоты или кислоты Льюиса (например,  $BF_3$ ), можно также использовать сильнокислые ионообменные смолы.**

Механизм реакции этерификации в присутствии минеральной кислоты можно представить следующей схемой:



Протоны минеральной кислоты значительно увеличивают положительный заряд на карбонильном углероде карбоновой кислоты (I). В результате образуется оксониевое соединение (II). При перегруппировке последнего и выделения из него молекулы воды получается сложный эфир (III).

**Минеральная кислота ускоряет реакцию этерификации только в том случае, если она берется в небольших количествах.** Может наблюдаться «затруднение от избытка минеральной кислоты». Объясняется это тем, что протоны могут присоединяться не только к карбонильной группе кислоты, но и к неподеленной электронной паре кислорода в молекуле спирта. Протонирование спирта лишает его нуклеофильных свойств.



Реакция этерификации обратима. **Для смещения равновесия в сторону образования сложного эфира применяют ряд способов.**

Во-первых, **одно из исходных веществ (обычно спирт) вводят в смесь в избытке.** Часто берут 3-10-кратный избыток спирта.

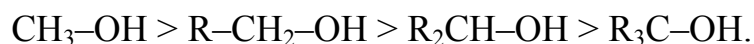
Во-вторых, **один из получающихся продуктов, чаще воду, удаляют азеотропной перегонкой.** С этой целью в реакционную смесь добавляют бензол или толуол. Такой прием используют, в частности, при синтезе пропил-ацетата. Спирты, содержащие в молекуле четыре и больше атомов углерода, также образуют с водой азеотропные смеси, поэтому при синтезах, например, бутилацетата и изоамилацетата нет необходимости добавлять реакционную смесь уносящий воду растворитель.

**Другими методами удаления воды могут служить: азеотропная отгонка в аппарате Сокслета, в патрон которого помещают осушитель – безводный сульфат магния; или более просто – вводят в реакционную смесь вещества, связывающие воду – хлорид кальция.** Этот способ можно применять только в том случае, когда реакционную смесь перегоняют при низкой температуре, например при синтезе этилформиата (60 °С). В тех случаях, когда во время реакции не проводят перегонку, реакционную смесь защищают от попадания влаги из воздуха хлоркальциевыми трубками (синтез этилбензоата).

В-третьих, **отгоняют из реакционной смеси сложный эфир по мере его образования, например этилацетат.**

Этилацетат получают из этанола и уксусной кислоты в присутствии серной кислоты с очень хорошим выходом при выполнении синтеза с непрерывной отгонкой эфира. Самая низкокипящая фракция (70,3 °С) представляет собой тройную смесь этилацетата (83,2 %), этанола (9 %) и воды (7,8 %).

Скорость реакции этерификации зависит от строения и свойств как кислоты, так и спирта. **Реакционная способность спиртов уменьшается в следующем ряду:**



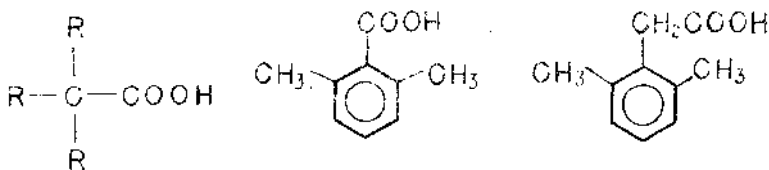
Карбоновые кислоты вступают в реакцию этерификации тем легче, чем сильнее проявляются у них кислотные свойства. Сложные эфиры муравьиной кислоты (этилформиат) и щавелевой кислоты (диэтилоксалат) можно получать без добавления минеральной кислоты. Однако надо помнить, что чем легче образуется сложный эфир, тем легче он гидролизуеться. Поэтому синтез диэтилового эфира щавелевой кислоты проводят при охлаждении реакционной смеси льдом. Сложные эфиры сильных кислот нельзя тщательно промывать водой.

**Реакционная способность одноосновных карбоновых кислот в реакциях этерификации уменьшается в следующем ряду:**



Существенную роль в реакции этерификации играют стерические факторы, поскольку атом углерода карбоксильной группы кислоты в промежуточном соединении (II) переходит из плоской тригональной структуры в тетраэдрическую структуру. Поэтому **сложные эфиры третичных спиртов прямой этерификацией обычно не получают**, тем более что при нагревании в присутствии серной кислоты третичные спирты склонны к реакциям элиминирования.

**Пространственные затруднения возникают также при этерификации ряда кислот и 2,6-дизамещенных ароматических кислот.**

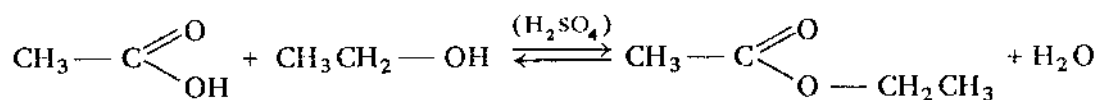


## Экспериментальная часть

### Синтез этилэтаноата

Этилэтаноат (уксусноэтиловый эфир, этиловый эфир уксусной кислоты) – бесцветная жидкость с приятным запахом. Смешивается с этиловым спиртом, диэтиловым эфиром, хлороформом, бензолом, ограниченно растворяется в воде (при 20 °С образует 8,5 % раствор);  $t_{\text{пл}}$  -83,6 °С;  $t_{\text{кип}}$  77,15 °С;  $\rho_4^{20}$  0,901 г/см<sup>3</sup>;  $n_D^{20}$  1,3724. УФ спектр (в петролейном эфире):  $\lambda_{\text{max}}$ =207 нм,  $\epsilon$ =69.

**Реактивы:** уксусная кислота ледяная; этанол (95 %); серная кислота ( $\rho$  1,84 г/см<sup>3</sup>); карбонат натрия; хлорид кальция.



В колбу Вюрца емкостью 100 мл, соединенную с капельной воронкой и нисходящим водяным холодильником, наливают 3 мл этанола. Осторожно при перемешивании добавляют 3 мл концентрированной серной кислоты. Колбу нагревают (рис. 42) на масляной бане до 140 °С (термометр в бане).

По достижении этой температуры в колбу начинают приливать из капельной воронки смесь 20 мл этанола и 20 мл ледяной уксусной кислоты. Приливание ведут с такой скоростью, с какой отгоняется образующийся эфир. Реакция продолжается около 2 ч. При выполнении синтеза необходимо следить, чтобы температура бани не поднималась выше 140 °С. **При перегревании смеси усиливаются побочные реакции: дегидратация этанола, приводящая к образованию диэтилового эфира, и окислительно-восстановительные реакции, приводящие к обугливанию (почернению) содержимого колбы и образованию оксида серы (IV).**

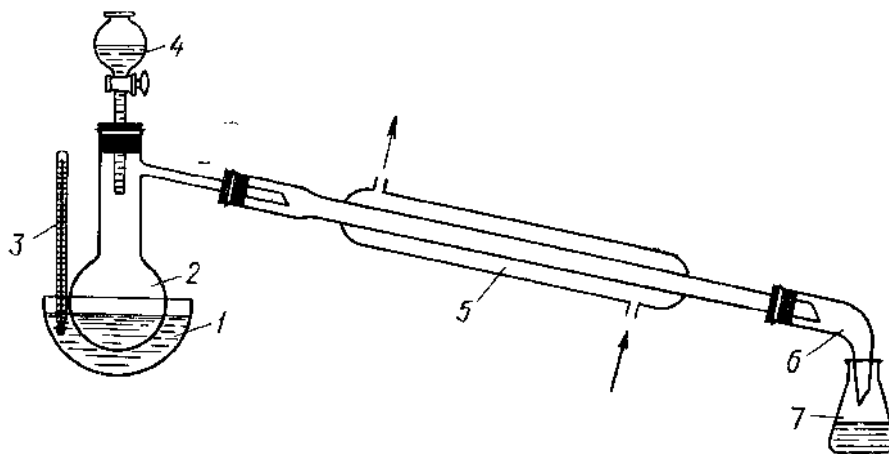


Рис. 42. Прибор для получения этилэтаната: 1 – масляная баня; 2 – колба Вюрца; 3 – термометр; 4 – капельная воронка; 5 – холодильник; 6 – аллонж; 7 – колба-приемник

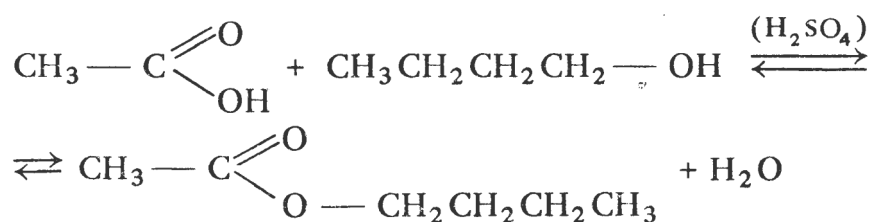
Отгоняющийся этилэтанат содержит примеси уксусной кислоты и этанола. Для удаления уксусной кислоты к дистилляту в колбу-приемник при энергичном перемешивании стеклянной палочкой добавляют насыщенный раствор карбоната натрия (**осторожно!**). Жидкость вспенивается от выделяющегося оксида углерода (IV). Раствор соды добавляют до тех пор, пока синяя лакмусовая бумажка, опущенная в верхний слой (этилацетат), не перестанет краснеть.

Смесь переливают в делительную воронку, сливают нижний (водный) слой, а верхний (эфирный) для удаления этанола встряхивают с насыщенным раствором хлорида кальция (10 г хлорида кальция и 10 мл воды). С первичными спиртами хлорид кальция образует кристаллические молекулярные соединения, в данном случае  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , которое нерастворимо в этилацетате, но растворимо в воде. Снова разделяют слои в делительной воронке. Верхний слой (этилацетат) сушат безводным хлоридом кальция и перегоняют из колбы Вюрца, нагреваемой на водяной бане. Собирают фракцию, кипящую при 75-79 °С. Выход – 20 г.

### Синтез бутилэтаната

**Бутилэтанат** (уксуснобутиловый эфир, бутиловый эфир уксусной кислоты) – бесцветная жидкость с эфирным запахом, смешивается с этиловым спиртом и диэтиловым эфиром, в 100 г воды (при 25 °С) растворяется 1 г;  $t_{\text{пл}} -76,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 124-126\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\rho_4^{20} 0,882\text{ г/см}^3$ ;  $n_D^{20} 1,3941$ . ИК спектр:  $\nu_{\text{C=O}}=1735\text{ см.}$

*Реактивы: уксусная кислота ледяная; бутанол-1; серная кислота ( $\rho$  1,84 г/см<sup>3</sup>); карбонат натрия; хлорид кальция.*



В круглодонной колбе емкостью 100 мл смешивают 10 мл ледяной уксусной кислоты, 16 мл бутанола-1 и 0,5 мл концентрированной серной кислоты. Колбу соединяют с двурогим форштоссом, снабженным капельной воронкой, ловушкой для воды и обратным водяным холодильником. Реакционную смесь нагревают до кипения на масляной бане. Выделяющаяся при реакции вода отгоняется с бутанолом, с которым она образует азеотропную смесь, и попадает в ловушку. В ловушке происходит расслоение азеотропной смеси на два слоя. По мере накопления жидкость из ловушки сливают в мерный цилиндр (10 мл); верхний слой (бутанол-1) возвращают по каплям с помощью капельной воронки в реакционную колбу. Нагревание реакционной смеси ведут до тех пор, пока не выделится вода в количестве, вычисленном по уравнению (реакция идет примерно 1 ч).

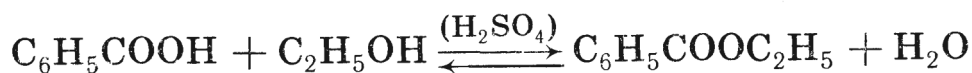
После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь переливают в делительную воронку и промывают водой, затем 10 % раствором карбоната натрия (до нейтральной реакции по лакмусу) и снова водой.

Бутилэтанойат сливают в сухую коническую колбу (50 мл), сушат хлоридом кальция и перегоняют из колбы Вюрца, или круглодонной колбы с небольшим дефлегматором. Собирают фракцию, кипящую при 123-126 °С. Выход 13,5 г.

### Синтез этилбензоата

Этилбензоат – бесцветная жидкость с фруктовым запахом, смешивается с диэтиловым эфиром, растворим в этаноле и хлороформе, практически нерастворим в воде (в 100 г воды растворяется 0,08 г);  $t_{\text{пл}}$  -34,6 °С;  $t_{\text{кип}}$  212,6 °С;  $\rho$  1,047 г/см<sup>3</sup>;  $n_D^{20}$  1,3200.

*Реактивы: бензойная кислота; этанол абсолютный; серная кислота концентрированная; карбонат натрия; хлорид кальция.*



В круглодонную колбу емкостью 100 мл помещают 10 г бензойной кислоты, 33 мл абсолютного этанола и 1 мл концентрированной серной кислоты. Смесь тщательно размешивают. Колбу соединяют с обратным водяным холодильником, к которому присоединена хлоркальциевая трубка, и нагревают на кипящей водяной бане в течение 4 ч при периодическом перемешивании. За-

тем заменяют обратный холодильник нисходящим и отгоняют как можно полно не вступивший в реакцию этанол. Остаток охлаждают, выливают в 80 мл холодной воды и нейтрализуют твердым карбонатом натрия, который добавляют небольшими порциями до тех пор, пока реакция среды не станет слабощелочной по лакмусу. Это необходимо для того, чтобы перевести свободную бензойную кислоту в натриевую соль, которая не извлекается диэтиловым эфиром. Двухфазную смесь переносят в делительную воронку и извлекают этилбензоат 3-4 раза диэтиловым эфиром (порциями по 15 мл). Эфирные вытяжки объединяют и сушат хлоридом кальция. Затем переливают раствор в колбу Вюрца, отгоняют диэтиловый эфир на водяной бане, нагретой в стороне от прибора (температура воды около 70 °С). Из той же колбы, предварительно насухо вытерев и соединив с воздушным холодильником, отгоняют этилбензоат. Собирают фракцию, кипящую при температуре 210-214 °С. Выход этилбензоата 11 г. Этилбензоат рекомендуется перегонять в вакууме.

Аналогичным способом можно получить этиловый эфир коричной кислоты ( $t_{\text{кип}}$  271 °С).

### Задания для самостоятельного решения

1) Из растительного сырья путем перегонки с паром было выделено маслообразное вещество с запахом жасмина. В ИК-спектре этого вещества имеется сильная полоса  $1725\text{ см}^{-1}$ ; спектр ПМР содержит три синглета 2,1 (3H), 5,1 (2H) и 7,2 м. д. (5H); масс-спектр – пик молекулярного  $m/z$  150. Установите строение этого соединения.

2) С каким из спиртов – бутиловым или *втор*-бутиловым – наиболее активно протекает реакция этерификации масляной кислоты? На этом примере объясните взаимосвязь между строением спиртов и скоростью этерификации карбоновых кислот.

3) Поливиниловый спирт получают в результате взаимодействия поливинилацетата с метиловым спиртом в присутствии серной кислоты. Реакционную смесь выдерживают при температуре 57-60 °С и отгоняют низкокипящий побочный продукт. Напишите схему реакции получения поливинилового спирта. Какой продукт выделяют из реакционной смеси путем перегонки?

4) Соединение А состава  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$  взаимодействует с гидрокарбонатом натрия с выделением пузырьков газа, при нагревании превращается в соединение Б состава  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ . В результате взаимодействия соединения Б с этанолом в кислой среде образуется соединение В состава  $\text{C}_8\text{H}_m\text{O}_4$ , в ИК-спектре которого имеются полосы  $2960$ ,  $2870$  и  $1720\text{ см}^{-1}$ , а в спектре ДМР – триплет 1,3 м.д., синглет 3,5 м.д. и квадруплет 4,15 м.д. с соотношением интенсивностей сигналов 3:2:2. Какое строение имеют соединения А, Б и В? Напишите схемы приведенных реакций.

5) Этиловый эфир щавелевой кислоты получают, нагревая безводную щавелевую кислоту с абсолютным этанолом без катализатора. Почему в этом

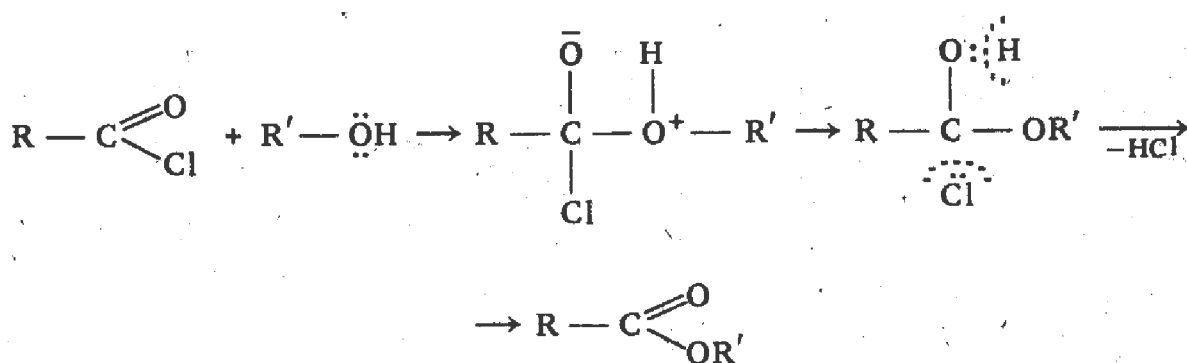


случае не требуется добавлять в реакционную смесь минеральную кислоту? Какие реакции будут протекать, если попытаться провести этерификацию щавелевой кислоты в присутствии серной кислоты?

б) В одном случае к большому избытку натриймалонового эфира в спирте добавили 1 моль 1,3-дибромопропана, в другом – 1 моль натриймалонового эфира к избытку 1,3-дибромопропана с последующим добавлением 1 моль этилата натрия. Одинаковыми ли будут продукты, получаемые в данном случае из одних и тех же исходных веществ, но при различной последовательности их введения в реакцию? Напишите схемы реакций.

### 1.7. Примеры получения сложных эфиров реакциями ацилирования спиртов ангидридами и хлорангидридами кислот

*Взаимодействие спиртов с ангидридами и хлорангидридами протекает легче, чем с карбоновыми кислотами, вследствие их большей реакционной способности.* Метод синтеза сложных эфиров с помощью хлорангидридов имеет широкое применение, поскольку эта реакция необратима. Хлорангидриды ароматических кислот несколько менее активны по сравнению с хлорангидридами кислот алифатического ряда. Выделяющийся при реакции хлороводород можно удалять из сферы реакции или поглощать каким-нибудь основанием – гидроксидом натрия, диметиланилином, пиридином или магнием. Наиболее общим является метод, в котором используют пиридин. Механизм ацилирования спиртов хлорангидридами кислот можно представить схемой:



Ангидриды кислот также широко применяются для получения сложных эфиров из соединений, содержащих оксигруппы. Эту реакцию проводят как в отсутствие катализаторов, так и с применением таких катализаторов, как серная кислота, хлорид цинка и др.

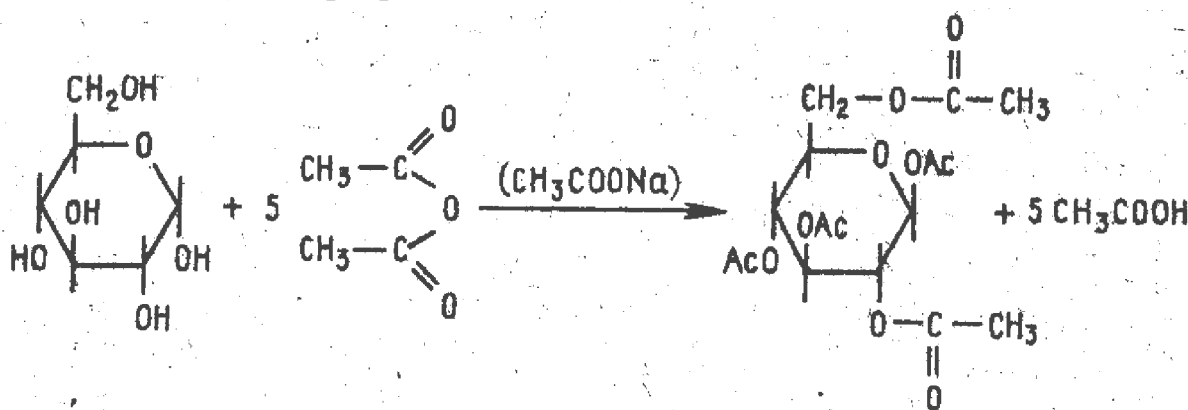
Механизм ацилирования спиртов ангидридами аналогичен механизму реакции с применением хлорангидридов, только в данном случае происходит отрыв не галоген-аниона, а карбоксилат-аниона.

## Экспериментальная часть

### Синтез пентаэтаноата глюкозы

Пентаэтаноат глюкозы (пентаацетил- $\beta$ -D-глюкопираноза, пентаацетат  $\beta$ -D-глюкозы) – бесцветное кристаллическое вещество. В 100 г воды (18 °C) растворяется 0,09 г; в 100 г этилового спирта (19 °C) – 0,82 г; в 100 г диэтилового эфира (15 °C) – 2,1 г;  $t_{пл}$  131 °C.

*Реактивы: глюкоза безводная; уксусный ангидрид; ацетат натрия безводный; этанол (для перекристаллизации).*



В фарфоровой, ступке тщательно растирают 6 г безводной глюкозы и 3 г безводного ацетата натрия. Смесь помещают в круглодонную колбу емкостью 100 мл. Приливают 36 мл уксусного ангидрида и содержимое колбы энергично перемешивают. Затем колбу соединяют с обратным водяным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой. Нагревают на кипящей водяной бане, время от времени встряхивая ее. Нагревание продолжают в течение 2 ч. Примерно через 30 мин реакционная смесь становится прозрачной.

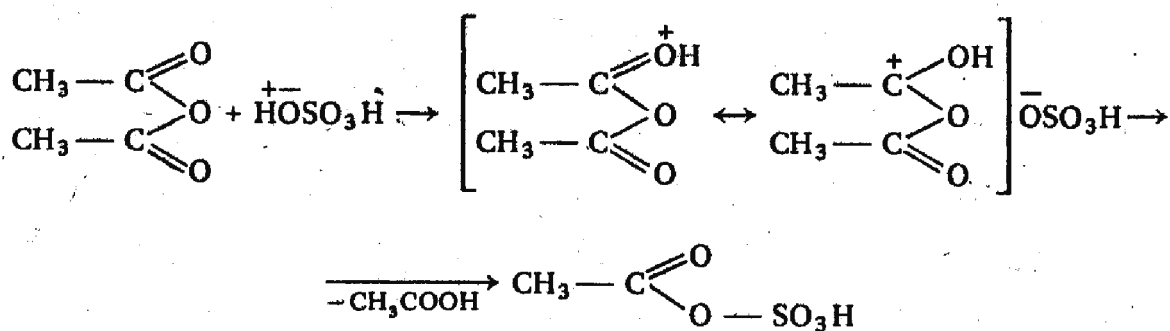
После окончания нагревания смесь выливают тонкой струей при перемешивании стеклянной палочкой в стакан с 250 мл воды со льдом.

Выпавшую кристаллическую массу растирают под водой стеклянной палочкой. Через 1,5 ч, когда большая часть избытка уксусного ангидрида гидролизует, осадок отсасывают на воронке Бюхнера и отжимают его стеклянной пробкой.

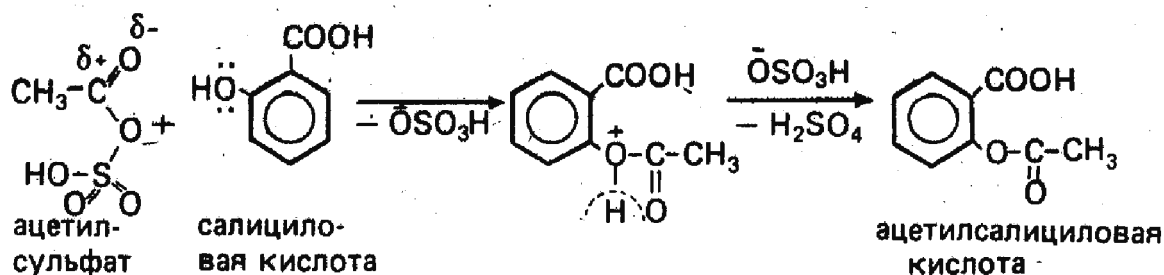
Очищают продукт перекристаллизацией из этанола (50-60 мл). Выход 9 г.

### 1.8. Примеры получения сложных эфиров ацилированием фенолов

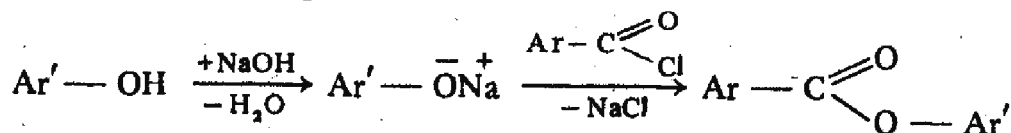
*Сложные эфиры фенолов можно получать с помощью ангидридов или хлорангидридов. В связи с низкой нуклеофильностью фенолов реакции ацилирования осуществляют в присутствии катализаторов – кислот или оснований: в кислой среде активируется ангидрид, в щелочной среде – фенол.* Примером реакции ацилирования фенола в кислой среде может служить синтез ацетилсалициловой кислоты (аспирина). Серная кислота активирует уксусный ангидрид, превращая его в реакционноспособный смешанный ангидрид – ацетилсульфат:



Ацетилсульфат реагирует с гидроксильной группой салициловой кислоты; в итоге реакции получается ацетилсалициловая кислота (аспирин):



Ацилирование фенолов в щелочной среде протекает по схеме:



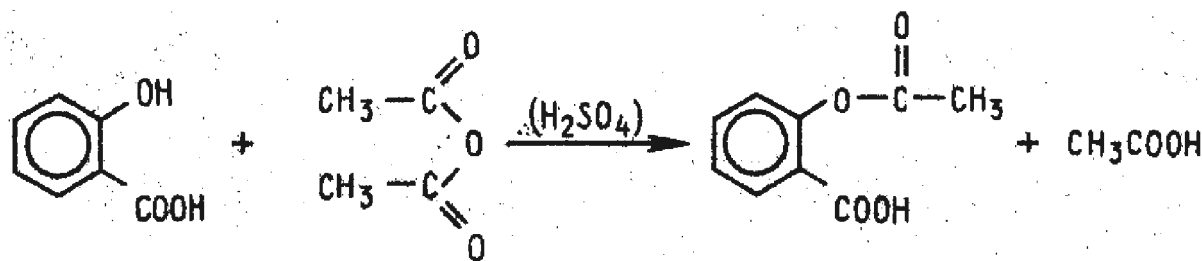
Образующийся при растворении фенола в щелочи феноксианион более активный нуклеофильный реагент, чем фенол. Ацилирование фенолов хлорангидридами в щелочной среде осуществляется по методу Шоттена – Баумана: к водно-щелочному раствору фенола добавляют при встряхивании хлорангидрид кислоты. Таким способом получают фенилбензоат, β-нафтилбензоат и другие соединения. Аналогично получают сложные эфиры фенолов в щелочной среде путем ацилирования их ангидридами кислот, например β-нафтилацетат.

## Экспериментальная часть

### Синтез ацетилсалициловой кислоты

Ацетилсалициловая кислота (аспирин, *o*-ацетоксибензойная кислота) – бесцветное кристаллическое вещество; в 100 г воды растворяется 0,25 г; в 100 г 90 % этилового спирта – 20 г; в 100 г диэтилового эфира – 3,57 г;  $t_{\text{пл}}$  133-136,5 °C;  $t_{\text{кип}}$  140 °C (с разложением).

*Реактивы:* салициловая кислота; уксусный ангидрид (свежеперегнанный над байтным ацетатом натрия); серная кислота ( $\rho$  1,84 г/см<sup>3</sup>); толуол; бензол (или хлороформ) для перекристаллизации.



В круглодонной колбе емкостью 60 мл смешивают 6,5 г салициловой кислоты, 6 мл свежеперегнанного уксусного ангидрида (*осторожно!*) и 5 капель концентрированной серной кислоты. Колбу соединяют с обратным водяным холодильником и помещают на водяную баню. В течение 1 ч температура воды в бане должна быть 60 °С. Затем ее повышают до 90-95 °С. При этой температуре выдерживают колбу еще 1 ч. Во время нагревания реакционную смесь периодически перемешивают встряхиванием колбы.

По окончании реакции смесь при перемешивании охлаждают до комнатной температуры и выливают в стакан с 10 мл ледяной воды, снова хорошо перемешивают. Продукт реакции отсасывают на воронке Бюхнера и промывают его ледяной водой.

Очищают ацетилсалициловую кислоту перекристаллизацией из бензола или хлороформа. Выход 7,5 г.

### Задания для самостоятельного решения

1) Напишите структурные формулы следующих ангидридов: уксусного, пропионового, капронового, энантового. Напишите структурные формулы смешанных ангидридов: уксуснопропионового, масляновалерианового.

2) Ангидриды можно получить дегидратацией кислот при действии оксида фосфора (V). Напишите уравнения реакций получения следующих ангидридов: а) уксусного; б) пропионового; в) валерианового.

3) В лаборатории ангидриды получают взаимодействием соли кислоты и хлорангидрида (реакция Вильямсона). Напишите уравнения реакций получения по этому методу ангидридов: а) уксусного; б) пропионового; в) уксуснопропионового; г) валерианового.

4) Ангидриды используют в качестве ацилирующих средств. Напишите уравнения реакций взаимодействия уксусного ангидрида со следующими веществами: водой, этиловым спиртом, аммиаком.

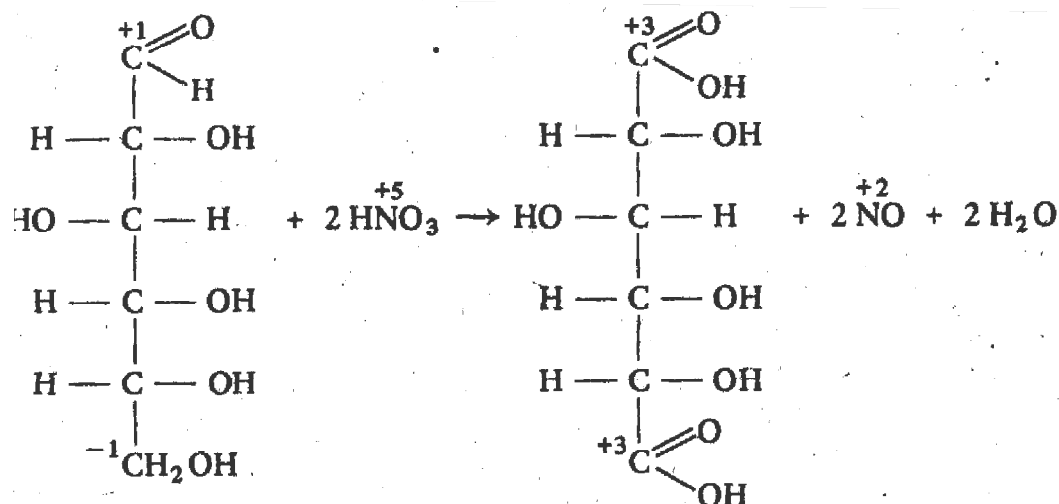
5) Реакцию ацетилирования первичных и вторичных спиртов с помощью уксусного ангидрида используют для определения молекулярных масс спиртов. Определите молекулярную массу одноатомного спирта, для ацетилирования 1,71 г которого затрачено 2,04 г уксусного ангидрида.

## 2. Особенности реакций окисления органических соединений

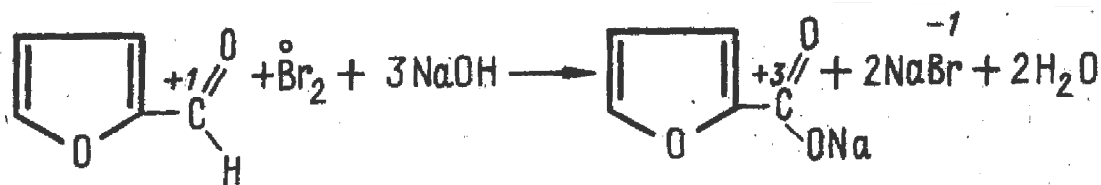
### 2.1. Окисление альдегидов и кетонов

*Для превращения альдегидов в карбоновые кислоты можно использовать такие окислители, как азотная кислота, перманганат калия, оксид серебра, пероксид водорода, щелочные растворы йода и брома и др.*

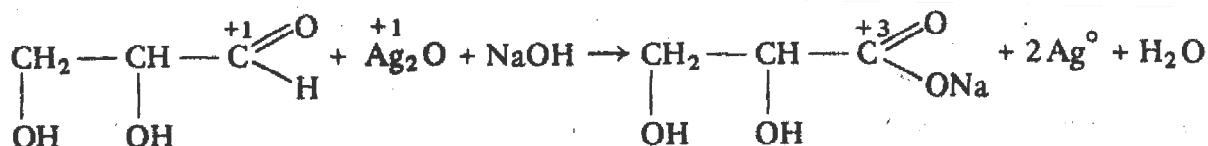
Для окислений альдегидов применяют азотную кислоту различной концентрации. Установлено, что 25 % азотная кислота окисляет альдегидные и первичные спиртовые группы и не затрагивает присутствующие в молекуле вторичные спиртовые группы. Примером может служить синтез сахарной кислоты из глюкозы:



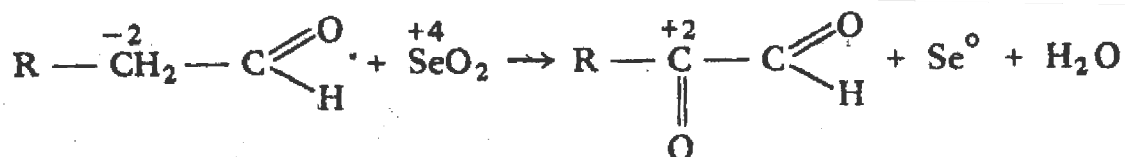
Наиболее широкое распространение имеют реакции окисления альдегидов в щелочной среде. Щелочная среда применяется в синтезе пироглизиновой кислоты из фурфурола (щелочной раствор брома):



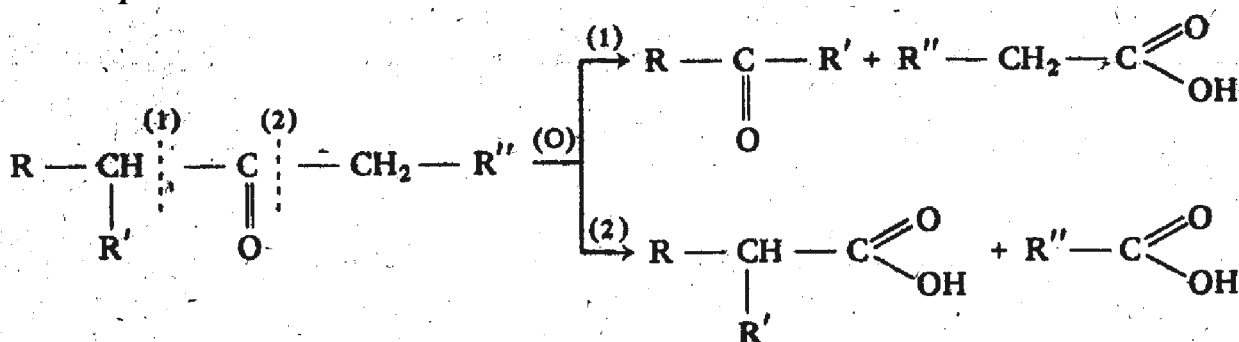
*Оксид серебра в щелочном растворе – окислитель избирательного действия, он окисляет только альдегидные группы.*



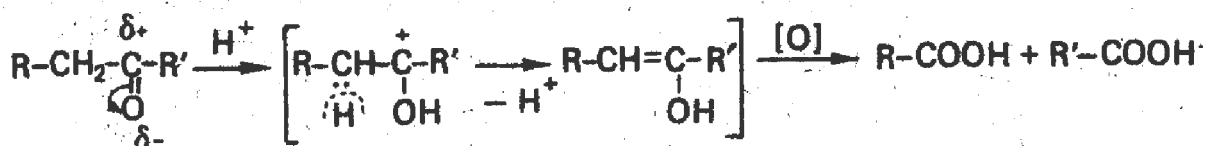
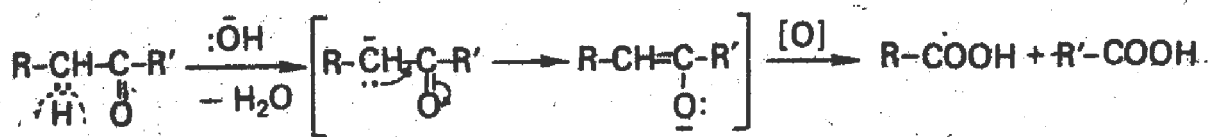
*Оксид селена (IV) окисляет лишь метиленовые (или метильные) группы, связанные с альдегидной группой, причем сама альдегидная группа не затрагивается:*



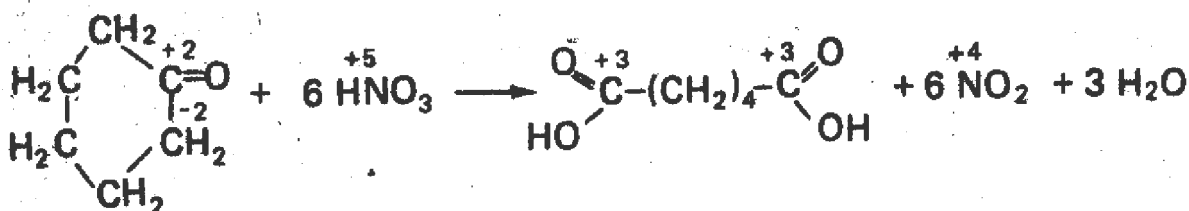
Кетоны окисляют в щелочной или в кислой средах (щелочным раствором перманганата калия, азотной кислотой, хромовой смесью). *А.П. Попов установил, что С-С-связь при окислении кетонов расщепляется по двум направлениям рядом с карбонильной группой; в результате реакции получают карбоновые кислоты или кетоны:*



Окислению кетона предшествует его енолизация, которая может проходить как в щелочной, так и в кислой среде:



Несимметричные кетоны могут переходить в енольную форму по двум направлениям, что приводит к образованию четырех продуктов. Примером окисления кетонов может служить синтез адипиновой кислоты из циклогексанона:



## Экспериментальная часть

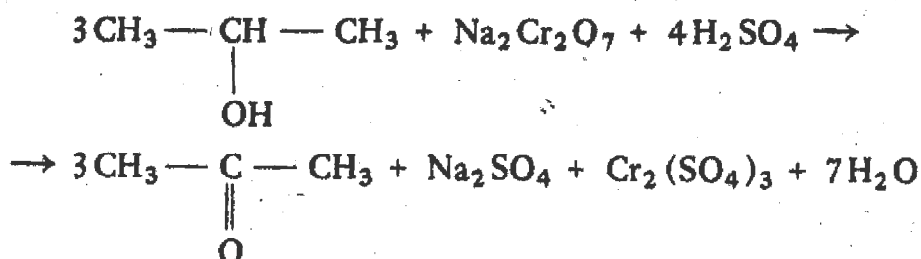
### Синтез пропанона

Пропанон – бесцветная прозрачная жидкость с характерным запахом, с водой смешивается во всех отношениях;  $t_{\text{пл}} -95,4 \text{ } ^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} 56,24 \text{ } ^\circ\text{C}$ ;  $\rho_4^{20} 0,7908 \text{ г/см}^3$ ;



$n_D^{20}$  1,3590. УФ спектр (в гексане):  $\lambda_{\max}=279$  нм;  $\epsilon=15$ . Спектр ПМР: синглет 2,07 м. д.

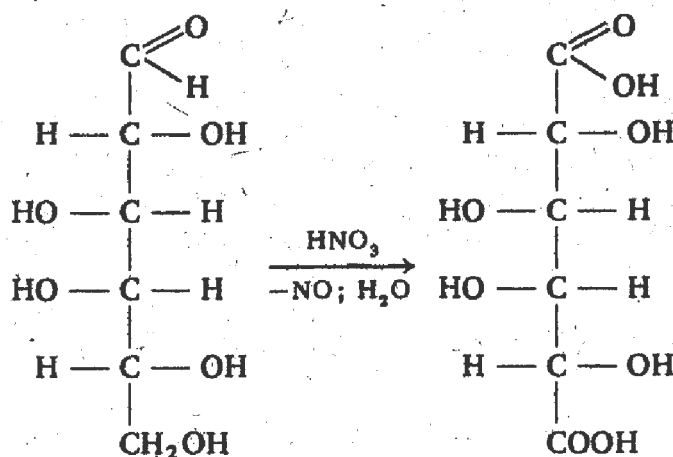
Реактивы: изопропиловый спирт; дихромат натрия; серная кислота (конц.).



В круглодонную колбу емкостью 200 мл вставляют двурогий форштосс, соединенный с обратным холодильником и капельной воронкой. В колбу наливают 20 мл изопропилового спирта. Затем в небольшом стакане растворяют 22,8 г дихромата натрия в 60 мл воды и осторожно при помешивании приливают 20 мл концентрированной серной кислоты. Полученный раствор хромовой смеси помещают в капельную воронку и осторожно небольшими порциями (по 1-2 мл) прибавляют в колбу. Сразу начинается реакция окисления, сопровождающаяся выделением теплоты и сильным разогреванием реакционной смеси. Последующие порции хромовой смеси приливают постепенно при встряхивании колбы и после некоторого ее остывания. Когда вся хромовая смесь будет прибавлена, колбу нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 мин. Затем реакционную смесь в колбе охлаждают, переливают в колбу Вюрца с нисходящим холодильником и отгоняют ацетон на водяной бане в предварительно взвешенную колбочку, собирая фракцию, кипящую в пределах 55-58 °С. Выход пропанона около 10 г.

### Синтез слизиной кислоты

Слизевая кислота – бесцветное кристаллическое вещество; трудно растворима в эфире, нерастворима в этаноле;  $t_{\text{пл}}$  213-214 °С.



Реактивы: D-галактоза (измельченная); азотная кислота (25 % раствор); гидроксид натрия (5 % раствор); соляная кислота (15 % раствор).

Работу проводить в вытяжном шкафу при включенной тяге!

В фарфоровой чашке на 200 мл растворяют 5 г измельченной в порошок D-галактозы

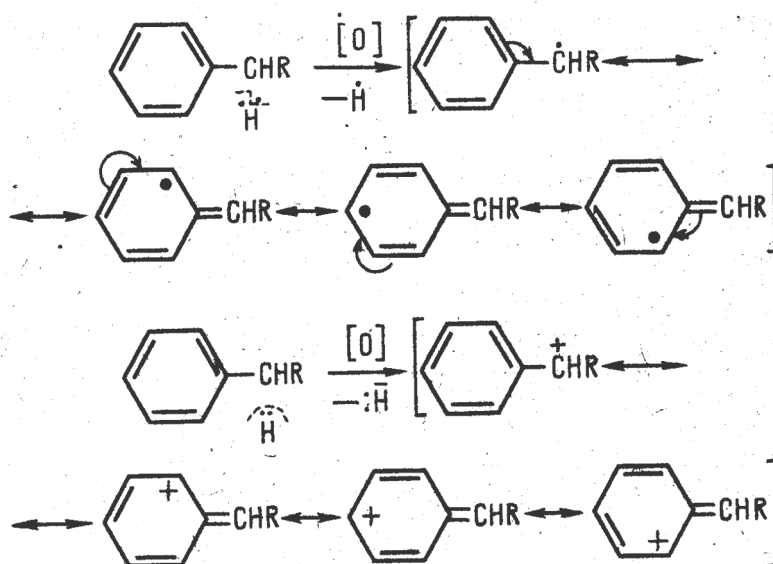
в 60 мл 25 % раствора азотной кислоты. Раствор осторожно упаривают на горячей водяной бане до объема примерно 10 мл, помешивая его стеклянной палочкой. При упаривании обильно выделяются оксиды азота, и слизевая кислота выпадает в осадок в виде густой кристаллической массы. Затем в охлажденную до комнатной температуры реакционную массу добавляют 10 мл воды. Осадок отфильтровывают, промывают на фильтре холодной водой и высушивают на воздухе. Далее проводят очистку слизевой кислоты. Для этого осадок переносят в стеклянный стакан и растворяют в возможно малом объеме 5 % раствора гидроксида натрия, после чего раствор нейтрализуют по каплям раствором соляной кислоты (по конго). Если раствор окрашен в желтый цвет, то его кипятят с кусочками активированного угля 3-5 мин. Далее раствор отфильтровывают от активированного угля и охлаждают сначала до комнатной температуры, затем в холодильнике примерно 1 ч. Выделившийся осадок слизевой кислоты отфильтровывают. Промывают на фильтре холодной водой. Осадок высушивают в сушильном шкафу примерно при 100 °С. Выход слизевой кислоты около 3 г.

## 2.2. Окисление боковых цепей в ароматических соединениях

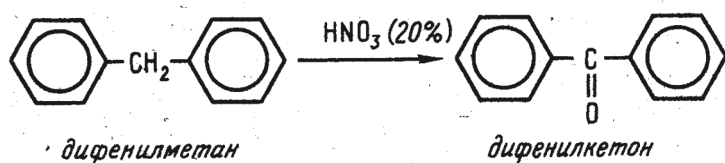
*При действии окислителей на алкилароматические соединения в первую очередь окисляется боковая цепь, причем наиболее уязвимым местом является  $\alpha$ -углеродный атом.* Преимущественное направление атаки окислителя по бензильному положению объясняется стабилизацией образующихся промежуточных частиц (радикалов или карбокатионов) за счет делокализации.

*Окисление боковых цепей в алкилбензолах в карбоксильные группы проводят чаще всего водным раствором перманганата калия.*

Так, например, толуол, этилбензол, изопропилбензол и другие моноалкилбензолы при нагревании с перманганатом калия легко переходят в бензойную кислоту. Окисление боковой алкильной цепи в алкилнитробензолах чаще всего осуществляют смесью дихромата натрия и серной кислоты. Этим методом можно окислять алкильные радикалы также в ди- и тринитроалкилбензолах.



**Боковые цепи в молекулах алкилароматических соединений можно окислять в альдегидные и кетонные группы. Для защиты образующихся альдегидных групп от действия окислителя реакцию проводят в уксусном ангидриде. Кетоны устойчивы к действию окислителей.**



Путем окисления метиленовой группы в диарилметанах часто получают диарилкетоны.

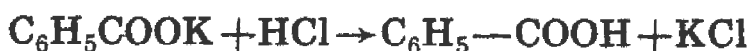
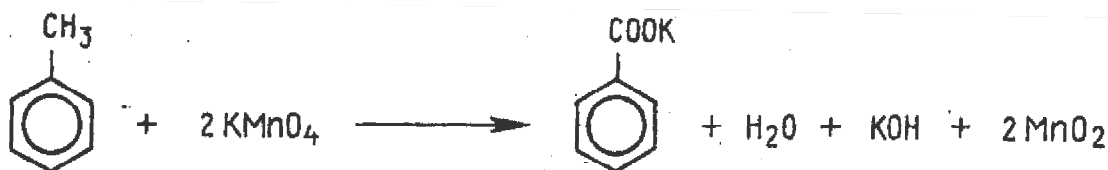
**Ароматические спирты типа бензильного методом прямого окисления не получают.**

## Экспериментальная часть

### Синтез бензойной кислоты

**Бензойная кислота** – кристаллическое вещество в виде пластинок, плохо растворяется в холодной воде, лучше в горячей (при температуре 18 °С растворимость 2,7 г, при 100 °С – 59 г в 1 л воды). Хорошо растворяется в хлороформе, ацетоне, бензоле, метиловом спирте;  $t_{\text{пл}}$  122 °С;  $t_{\text{кип}}$  249 °С;  $\rho_4^{15}$  1,2659 г/см<sup>3</sup>. Спектр ПМР: мультиплет 7,5 м. д., мультиплет 8,2 м. д., синглет 12,8 м. д.

**Реактивы:** толуол;  $\text{KMnO}_4$  (порошок);  $\text{HCl}$  (1:1).



**Осторожно! Вдыхание паров толуола действует на нервную систему!**

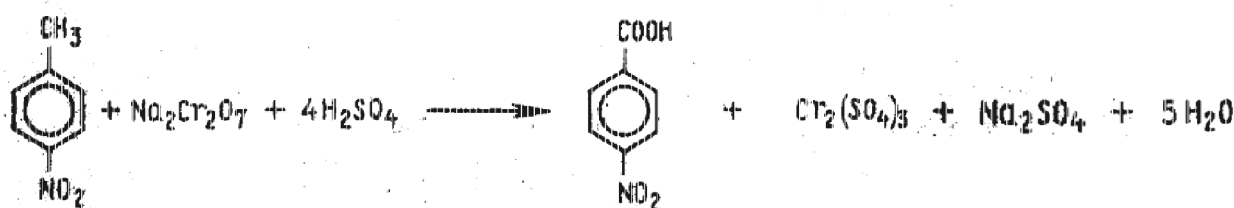
В круглодонную колбу емкостью 200 мл, снабженную двурогим воронком с обратным холодильником и мешалкой, помещают 2,5 мл толуола, 3,2 г мелко растертого перманганата калия и 75 мл воды. Реакционную колбу помещают в песчаную или водяную баню и кипятят в течение 4 ч при постоянном перемешивании смеси (для равномерного кипячения в колбу бросают несколько кусочков пористого кирпича). Об окончании реакции окисления судят по обесцвечиванию раствора. Если смесь остается окрашенной в розовый цвет, то прибавляют несколько капель этилового спирта или щавелевой кислоты, эти добавки окончательно восстанавливают перманганат калия, и раствор обесцвечивается. Реакционную смесь охлаждают, отфильтровывают на воронке Бюхнера выпавший осадок оксида марганца (IV), дважды промывают его на фильтре горячей водой порциями по 10 мл. Объединенные фильтраты упаривают на водяной бане или в чашке, на песочной бане до объема 15-20 мл. Затем фильтруют от выпавшего вновь оксида марганца (IV) и также промывают осадок на воронке 5 мл горячей воды. Объединенный фильтрат с

промывной водой охлаждают и добавляют в него по каплям раствор соляной кислоты (1:1) до кислой реакции по конго красному. При этом бензойнокислый калий переводят в свободную бензойную кислоту. Выпавшую бензойную кислоту отфильтровывают на маленькой воронке Бюхнера или воронке с гвоздиком. Промывают на воронке небольшим количеством холодной воды и сушат на воздухе. Выход бензойной кислоты – около 2 г.

### Синтез *n*-нитробензойной кислоты

*n*-Нитробензойная кислота – кристаллическое вещество желтого цвета; плохо растворима в воде, хорошо в эфире, спирте, горячей воде;  $t_{пл}$  240 °С; возгоняется. УФ спектр –  $\lambda_{max}$  (ε): 253 нм (14 000), 290 нм (2400), 400 нм (25).

*Реактивы: n-нитротолуол; дихромат натрия; дихромат натрия; серная кислота (конц.); гидроксид натрия (5 % раствор); этиловый спирт.*



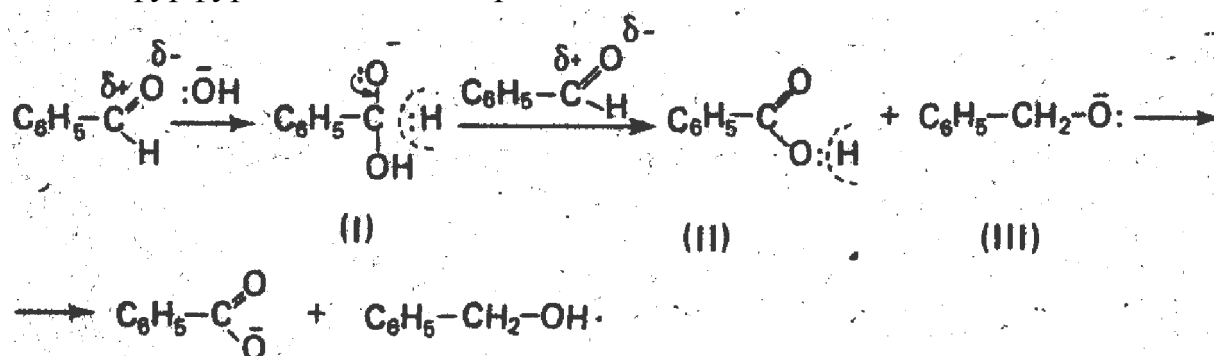
**При работе необходимо соблюдать осторожность! *n*-Нитротолуол – ядовитое вещество!**

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 70 мл воды, 27,8 г дихромата натрия и 11,4 г *n*-нитротолуола. При перемешивании в течение 20 мин прибавляют из капельной воронки 46 мл концентрированной серной кислоты с такой скоростью, чтобы избежать слишком бурного течения реакции. При прибавлении первых порций кислоты наблюдается разогревание смеси и плавление нитротолуола, начинается бурная реакция окисления. После прибавления примерно 20 мл серной кислоты остальное ее количество приливают постепенно, чтобы избежать слишком бурного кипения. Когда вся кислота будет прибавлена и саморазогревание реакционной смеси прекратится, нагревают колбу на горелке с асбестовой сеткой в течение 30 мин при слабом кипении смеси. При охлаждении смеси в нее вливают 100 мл воды и вновь охлаждают. Выпадают кристаллы *n*-нитробензойной кислоты, их отсасывают на воронке Бюхнера и промывают на фильтре 50 мл воды. Для удаления примесей (солей хрома) сырую *n*-нитробензойную кислоту переносят в колбочку и добавляют 100 мл 5 % раствора гидроксида натрия. При этом *n*-нитробензойная кислота растворяется, а в осадок выпадают примеси, их отфильтровывают. К фильтрату, содержащему натриевую соль *n*-нитробензойной кислоты, приливают при помешивании 5 % раствор серной кислоты до кислой реакции по конго красному. Выпавший желтый кристаллический осадок *n*-нитробензойной кислоты отсасывают, тщательно промывают водой и сушат на воздухе. Выход около 9 г.

Если полученная *n*-нитробензойная кислота недостаточно чистая, ее следует перекристаллизовать из этилового спирта: растворяют в 65 мл спирта и при кипении добавляют 30 мл воды до появления мути. При охлаждении раствора выпадают желтые кристаллы *n*-нитробензойной кислоты.

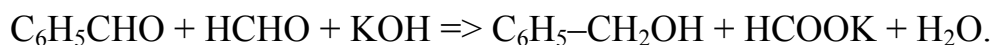
### 2.3. Особенности реакций окислительно-восстановительного диспропорционирования альдегидов

Окислительно-восстановительное диспропорционирование (реакция Канницаро) ароматических, гетероциклических и алифатических альдегидов, не имеющих атомов водорода в  $\alpha$ -положениях, заключается в том, что под влиянием гидроксида калия (катализатор) одна молекула альдегида восстанавливается в спирт, а вторая молекула альдегидов окисляется до карбоновой кислоты. Примерами реакции могут служить синтезы бензилового спирта и бензойной кислоты из бензальдегида, а также фурилового спирта и пироглизиновой кислоты из фурфурола. Механизм реакции:



Это смешанный механизм реакции, который включает в себя реакции нуклеофильного присоединения и окисления. На первой стадии реакции **нуклеофильный реагент (гидроксид-анион) присоединяется к углероду карбонильной группы**, в результате чего образуется анион гидратной формы альдегида (I). На следующей стадии **происходит перенос гидрид-иона от этого неустойчивого аниона (I) к карбонильному углероду** второй молекулы альдегида. В результате перемещения протона от образовавшейся ароматической кислоты (II) к алколят-аниону (III) **получаются анион ароматической кислоты и первичный ароматический спирт** (соль кислоты и спирт).

Впоследствии реакцию Канницаро стали использовать для препаративного получения ароматических спиртов типа бензилового. Для этого берут смесь различных альдегидов (перекрестная реакция Канницаро). Обычно в качестве одного из компонентов берут формальдегид, тогда второй альдегид восстанавливается в первичный спирт с отличным выходом, а формальдегид окисляется в муравьиную кислоту. Так, например, получают бензиловый спирт из бензойного альдегида и формальдегида:





## Экспериментальная часть

### Синтез бензилового спирта и бензойной кислоты из бензальдегида

**Бензойная кислота** – кристаллическое вещество в виде пластинок, плохо растворяется в холодной воде, лучше в горячей (при температуре 18 °С растворимость 2,7 г, при 100 °С – 59 г в 1 л воды). Хорошо растворяется в хлороформе, ацетоне, бензоле, метиловом спирте;  $t_{пл}$  122 °С;  $t_{кип}$  249 °С;  $\rho_4^{15}$  1,2659 г/см<sup>3</sup>.

**Бензиловый спирт** (фенилкарбинол) – бесцветная жидкость со слабым приятным запахом; плохо растворим в воде, хорошо в спирте, хлороформе, эфире;  $t_{пл}$  -15,3 °С;  $t_{кип}$  205,7 °С;  $\rho_4^{20}$  1,0455 г/см<sup>3</sup>;  $n_D^{20}$  1,5395. Спектр ПМР: синглет 2,43 м. д., синглет 4,58 м. д., синглет 7,28 м. д..

*Реактивы: бензойный альдегид (свежеперегнанный); гидроксид калия; диэтиловый эфир; гидросульфит натрия (40 % раствор); карбонат натрия (раствор); сульфат натрия безводный; соляная кислота.*



В плоскодонную колбу емкостью 100 мл помещают 10 мл свежеперегнанного бензойного альдегида и охлажденный раствор 9 г гидроксида натрия в 6 мл воды. Колбу закрывают пробкой с боковой прорезью, охлаждают и энергично встряхивают до образования стойкой эмульсии. После этого колбу с закрытой пробкой оставляют на ночь. Образовавшуюся кристаллическую массу полностью растворяют в небольшом количестве воды (большого количества воды следует избегать, так как бензиловый спирт частично растворяется). Полученный раствор переносят в делительную воронку и экстрагируют бензиловый спирт эфиром 2 раза порциями по 10 мл каждая. Водно-щелочной слой отделяют и оставляют для получения бензойной кислоты.

Из эфирных вытяжек извлекают бензиловый спирт. Для этого в делительной воронке встряхивают дважды объединенные эфирные вытяжки с 5 мл 40 % раствора гидросульфита натрия для удаления непрореагировавшего бензальдегида. Затем водный слой отделяют и отбрасывают. Эфирный раствор в маленькой делительной воронке промывают водным раствором карбоната натрия (для нейтрализации сернистой кислоты, следы которой могут присутствовать в растворе гидросульфита натрия). Полученный раствор сушат безводным сульфатом натрия. Из высушенного раствора сначала отгоняют эфир на водяной бане. Затем, заменив водяной холодильник на воздушный, перегоняют бензиловый спирт, нагревая колбу на асбестовой сетке. Собирают фракцию при температуре 204-206 °С. Выход бензилового спирта 4 г.

Водно-щелочной раствор, оставленный для получения бензойной кислоты, переносят в стакан и подкисляют концентрированной соляной кислотой. Выпавшую бензойную кислоту отсасывают на воронке Бюхнера и перекристаллизовывают из кипящей воды. Выход бензойной кислоты – 5 г. Температура плавления 122 °С.

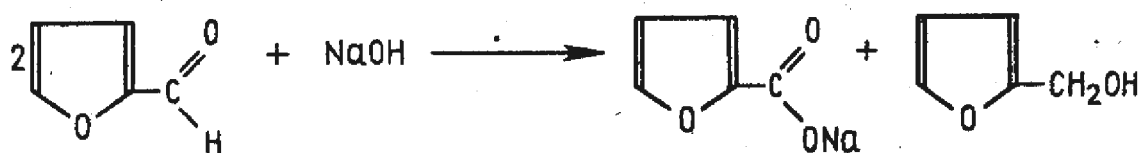


## Синтез фурфурилового спирта и пирослизевой кислоты

**Фурфуриловый спирт** (2-оксиметилфуран) – бесцветная или слегка желтоватая жидкость, смешивается с водой во всех пропорциях (водные растворы разлагаются при стоянии). Очень хорошо растворим в спирте, эфире;  $t_{пл}$  171 °С; 75 °С (15 мм рт. ст.);  $\rho_4^{20}$  1,1296 г/см<sup>3</sup>;  $n_D^{20}$  1,4852. УФ спектр (в воде):  $\lambda_{max}$ =224 нм,  $\epsilon$  = 9900.

**Пирослизевая кислота** (2-фуранкарбоновая кислота) кристаллизуется в виде бесцветных игл или листочков, плохо растворяется в воде (при 0 °С – 2,7 %, при 100 °С – 25 %), растворяется в спирте, эфире;  $t_{пл}$  133 °С;  $t_{кип}$  230 °С; при 100 °С возгоняется. УФ спектр:  $\lambda_{max}$ =243 нм;  $\epsilon$ =10 700.

*Реактивы: фурфурол свежеперегнанный; гидроксид натрия; диэтиловый эфир; соляная кислота (9,5 % раствор); карбонат калия прокаленный; сульфат натрия безводный; уксуснокислый анилин.*



В круглодонную колбу емкостью 200 мл помещают 16,7 мл свежеперегнанного фурфурола. Колбу охлаждают холодной водой и при встряхивании прибавляют раствор 8 г гидроксида натрия в 16 мл воды, приготовленный заранее. Сразу же начинается энергичная реакция окисления, сопровождающаяся выделением теплоты; колба нагревается, и раствор темнеет. Окончание реакции окисления устанавливают по следующей пробе: капля раствора, нанесенная на фильтровальную бумагу, смоченную уксуснокислым анилином, не должна давать красного окрашивания (реакция на фурфурол). К реакционной массе прибавляют 10 мл воды и насыщают ее оксидом углерода (IV) из аппарата Киппа.

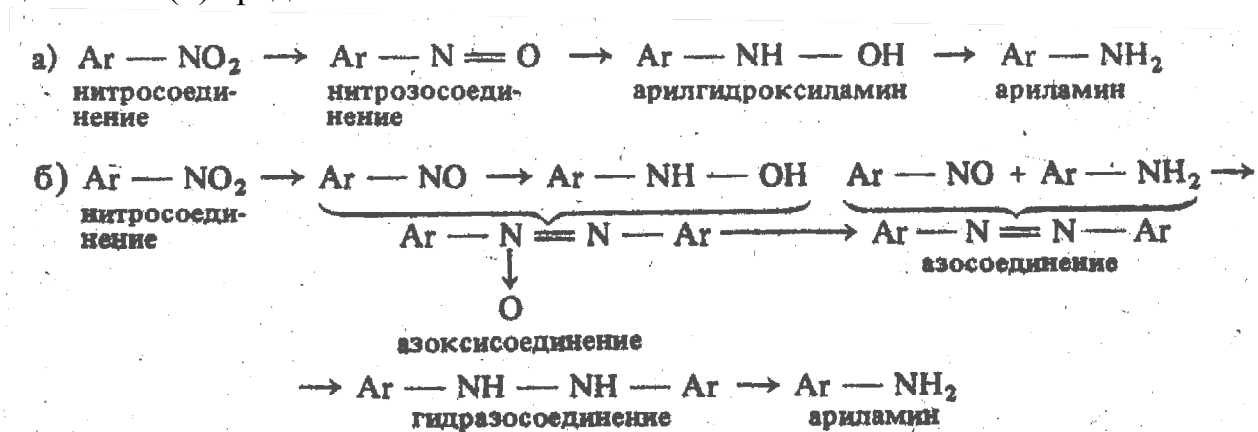
**Получение фурфурилового спирта.** Раствор переносят в делительную воронку и экстрагируют фурфуриловый спирт 2 раза эфиром. Водный слой отделяют и оставляют для получения пирослизевой кислоты. Объединенные эфирные вытяжки сушат прокаленным карбонатом калия. Из высушенного раствора сначала отгоняют эфир на водяной бане. Заменяв водяной холодильник на воздушный, перегоняют фурфуриловый спирт, нагревая колбу коптящим пламенем горелки. Собирают фракцию, кипящую при температуре 169-172 °С. Выход фурфурилового спирта около 8 г.

**Получение пирослизевой кислоты.** Водный слой, оставшийся после экстракции эфиром, переносят в стакан и постепенно подкисляют 25 % раствором соляной кислоты до кислой реакции по конго красному. Соляную кислоту следует приливать осторожно, так как наблюдается вспенивание реакционной массы вследствие выделения оксида углерода (IV). Затем раствор переносят в делительную воронку и 2 раза экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки отделяют и сушат безводным сульфатом натрия. Из высушенного раствора отго-

няют эфир на водяной бане. Оставшуюся в перегонной колбе пирослизевую кислоту, имеющую желтоватый цвет, переносят в стакан и растворяют небольшим количеством горячей воды. Для получения чистого продукта раствор охлаждают, помещают в него несколько кусочков активированного угля и кипятят 3-5 мин. Затем фильтруют на воронке для «горячего фильтрования» и упаривают на водяной бане до начала кристаллизации. После охлаждения отсасывают выпавшие кристаллы пирослизевой кислоты и сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги. Выход около 8 г.

#### 2.4. Особенности реакций восстановления ароматических нитросоединений

Первичные ароматические амины чаще всего получают по реакции Зинина. При восстановлении нитрогруппы образуются промежуточные продукты, причем характер этих продуктов зависит от условий проведения реакции. Ниже приведены схемы реакций восстановления нитрогруппы в кислой (а) и в щелочной (б) средах:



*На стадии получения нитрозосоединений в обычных условиях остановить реакцию не удастся, так как в кислой среде нитрозосоединения легко восстанавливаются дальше, а в щелочной среде они быстро реагируют с арилгидроксиламинами, образуя азоксисоединения, и с аминами, образуя азосоединения. Продукты неполного восстановления нитросоединений можно выделить.*

Азоксибензол – конечный продукт восстановления нитробензола натрием в метаноле. Гидразобензолы получают из нитросоединений действием цинковой пыли и щелочи. Арилгидроксиламины образуются при восстановлении нитросоединений цинковой пылью в водной среде, содержащей хлорид аммония (рН раствора 7-8).

*В большинстве случаев восстановление ароматических нитросоединений проводят с целью получения аминов.* Наиболее употребительным промышленным методом до последнего времени был метод восстановления нитросоединений чугунными стружками в среде водного электролита, например, хлорида железа (III). В настоящее время этот способ в значительной сте-

пени вытеснен более прогрессивным методом каталитического гидрирования нитросоединений в паровой фазе. Для восстановления нитросоединений в амины в лабораторной практике используют железо, олово, цинк в соляной кислоте (синтез анилина).

### Экспериментальная часть

#### Синтез анилина восстановлением нитробензола железом

Анилин (аминобензол) – бесцветная жидкость с характерным запахом, темнеет на свету и на воздухе; плохо растворим в воде (3 % при 20 °С и 6 % при 100 °С), смешивается со спиртом, эфиром, бензолом;  $t_{пл}$  -6,15 °С;  $t_{кип}$  184,4 °С;  $\rho_4^{20}$  1,0217 г/см<sup>3</sup>;  $n_D^{20}$  1,5863. Анилин является сильным ядом. УФ спектр (в метаноле)  $\lambda_{max}(\epsilon)$ : 230 нм (8600), 280 нм (1430).

*Реактивы: нитробензол; железо (мелкие опилки); соляная кислота (конц.); гидроксид калия; диэтиловый эфир; гидроксид натрия; хлорид натрия.*



#### **Работу проводить в вытяжном шкафу!**

В круглодонную колбу емкостью 500 мл с обратным воздушным холодильником или стеклянной трубкой длиной 25-30 см, вставленной в резиновую пробку, вносят 20 г железных опилок. Для повышения активности железные опилки предварительно кипятят с кислотой. Затем в колбу наливают 10,3 мл нитробензола. Приливают концентрированную соляную кислоту порциями по 1-2 мл при встряхивании реакционной смеси (кислоту приливают через отверстие, куда вставлен холодильник). Если реакция восстановления идет слишком бурно, колбу охлаждают холодной водой. После прибавления 20 мл соляной кислоты остальное ее количество (70 мл) приливают порциями по 8-10 мл, затем колбу нагревают на кипящей водяной бане 30 мин при периодическом встряхивании. Реакция восстановления заканчивается, когда из колбы исчезнет запах нитробензола (горького миндаля) и часть железа окислится в оксид железа (II,III) красно-коричневого цвета. В горячую смесь приливают 20 мл воды и осторожно порциями раствор 30 г гидроксида натрия в 40 мл воды до сильно щелочной реакции на лакмус. Причем раствор щелочи наливают в последний момент, когда собран прибор для перегонки анилина с водяным паром. Из горячей реакционной массы отгоняют анилин с водяным паром. В приемнике собирается водная эмульсия анилина, которая постепенно расслаивается. Когда из холодильника начинает стекать мутноватая жидкость, приемник меняют. Перегонку заканчивают, когда в приемнике соберется примерно 80 мл совершенно прозрачного дистиллята. Дистиллят первой фракции переносят в делительную воронку и отделяют анилин (нижний слой); верхний слой смешивают со вторым дистиллятом. Из объединенного раствора выде-

ляют анилин насыщенным хлоридом натрия (анилин заметно растворим в воде, в концентрированном растворе хлорида натрия нерастворим) Для этого на каждые 100 мл раствора прибавляют 20 г хорошо измельченного хлорида натрия, перемешивают и переливают в делительную воронку. Если в делительной воронке появился слой маслянистой жидкости – анилина, то его отделяют и соединяют с анилином первой фракции. Из водно-солевой фракции извлекают анилин экстракцией эфиром последовательно порциями 40 и 20 мл. Объединенные эфирные вытяжки соединяют с анилином (после перегонки из первой фракции) и сушат кусочками твердого гидроксида калия (4-6 ч). Затем отгоняют эфир на водяной бане с водяным холодильником и из той же колбы, заменив холодильник на воздушный, отгоняют анилин. Выход анилина около 9 г.

### Синтез анилина восстановлением нитробензола оловом

Анилин (аминобензол) – бесцветная жидкость с характерным запахом, темнеет на свету и на воздухе; плохо растворим в воде (3 % при 20 °С и 6 % при 100 °С), смешивается со спиртом, эфиром, бензолом;  $t_{пл}$  -6,15 °С;  $t_{кип}$  184,4 °С;  $\rho_4^{20}$  1,0217 г/см<sup>3</sup>;  $n_D^{20}$  1,5863. Анилин является сильным ядом. УФ спектр (в метаноле)  $\lambda_{max}(\epsilon)$ : 230 нм (8600), 280 нм (1430).



*Реактивы: нитробензол; олово (гранулированное); соляная кислота (конц.); гидроксид натрия; хлорид натрия; гидроксид калия; диэтиловый эфир.*

### ***Работу проводить в вытяжном шкафу!***

В круглодонную колбу емкостью 500 мл с обратным воздушным холодильником вносят 36 г гранулированного олова, 15 мл нитробензола и 10 мл концентрированной соляной кислоты. Реакционную смесь хорошо перемешивают. Сразу же начинается реакция восстановления, сопровождающаяся выделением теплоты, колба сильно нагревается. Если реакция идет слишком бурно, то следует на некоторое время погрузить колбу в холодную воду, но так, чтобы реакция не превратилась совсем. Поддерживая энергичное течение реакции, постепенно порциями по 8-10 мл приливают в смесь еще 70 мл концентрированной соляной кислоты при непрерывном взбалтывании. Причем последние порции соляной кислоты добавляют, когда разогревание реакционной массы несколько замедлится. Затем колбу нагревают с обратным холодильником 1 ч на кипящей водяной бане при периодическом встряхивании. К еще теплomu раствору приливают 30 мл воды и постепенно небольшими порциями раствор 45 г натрия и 60 мл воды до сильнощелочной реакции на лакмус. Раствор щелочи следует приливать непосредственно перед началом следующей операции – перегонки с водяным паром. Из реакционной колбы перегоняют анилин вместе с водой и собирают в приемник дистиллят. Выход анилина – около 12 г.

### Задания для самостоятельного решения

1) Напишите структурные формулы алкенов, из которых при озоноллизе образуются следующие продукты: а) бутаналь и метаналь; б) 2-метилпропаналь и этанол; в) диметиловый эфир; г) этаналь и метаналь. Что дает каждый из этих алкенов при реакции с перманганатом калия.

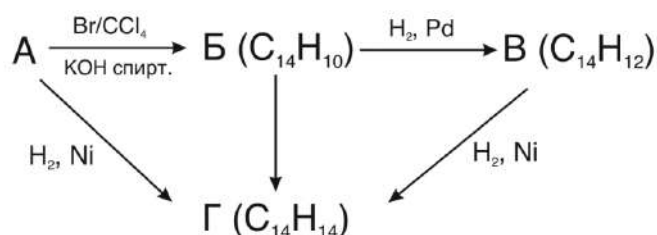
2) Углеводород А в присутствии платинового катализатора присоединяет 1 моль водорода и образует *n*-гексан. Когда вещество А окислили в жестких условиях перманганатом калия, то выделили одну карбоновую кислоту, содержащую 3 атома углерода. Напишите уравнения протекающих процессов.

3) Напишите структурные формулы и назовите основные органические соединения, которые получаются при реакции пропилбензола с: а) разбавленным раствором перманганата калия; б) горячим раствором перманганата калия; в) бихроматом калия в присутствии серной кислоты при нагревании.

4) Напишите структурные формулы и назовите основные органические соединения, которые получаются при реакции *транс*-1-фенилпропена с горячим раствором перманганата калия в кислой среде.

5) Жидкое вещество, нерастворимое в воде или в концентрированной серной кислоте, но растворимое в дымящей серной кислоте дает отрицательную пробу с разбавленным перманганатом калия. Анализ показал, что оно содержит 90,5 % углерода и 9,5 % водорода. Обработка перманганатом калия в жестких условиях приводит к твердому соединению, содержащему 68,8 % углерода и 31,2 % водорода. Установите строение исходного вещества?

6) Соединение А ( $C_{14}H_{12}$ ) быстро обесцвечивает раствор брома в  $CCl_4$  и выделяет  $MnO_2$  из холодного разбавленного нейтрального раствора  $KMnO_4$ . Легко поглощает только 1 моль водорода. При окислении в жестких условиях соединение А образует бензойную кислоту в качестве единственного углеродсодержащего продукта. Что представляет собой соединение А? Каковы структуры соединений А, Б, В, Г исходя из схемы реакций:



7) Инден  $C_9H_8$  быстро обесцвечивает  $Br_2/CCl_4$  и разбавленный  $KMnO_4$ . Легко поглощает только 1 моль водорода с образованием индана  $C_9H_{10}$ . Гидрирование в жестких условиях приводит к соединению, имеющему формулу  $C_9H_{10}$ . Окисление индена в жестких условиях приводит к фталевой кислоте. Какова структура индена и индана?

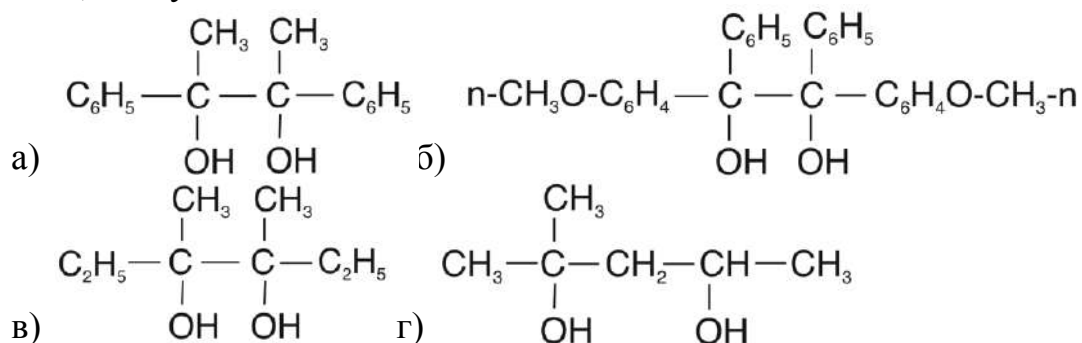
8) Раствор 0,01 моль *трет*-бутилперекиси в избытке этилбензола облучили ультрафиолетовым светом в течение нескольких часов. Анализ продукта методом газовой хроматографии показал наличие примерно 0,02 моль *трет*-бутилового спирта. После испарения спирта и непрореагировавшего этилбен-



зола остался твердый остаток, из которого хроматографически выделили 2 вещества: X (1 г) и Y (1 г). Соединения X и Y имеют эмпирическую формулу  $C_8H_9$  и молекулярный вес примерно 210; оба вещества инертны по отношению к холодному разбавленному раствору  $KMnO_4$ . Если этилбензол заменить изопропилбензолом, то получаются те же результаты, за исключением того, что именно X и Y выделяют одно соединение Z (2,2 г). Оно имеет эмпирическую формулу  $C_9H_{14}$  и молекулярный вес 238 и не реагирует с холодным разбавленным раствором  $KMnO_4$   $Br_2/CCl_4$ . Каковы структуры X, Y, Z, и каков механизм их образования?

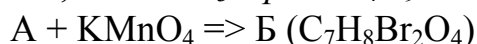
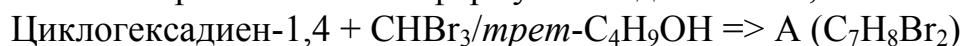
9) Соединение А, имеющее формулу  $C_9H_{12}O$ , дает следующие реакции:  
 а)  $Na \Rightarrow$  медленное выделение газа; б) уксусный ангидрид  $\Rightarrow$  продукт с приятным запахом; в)  $CrO_3/H_2SO_4 \Rightarrow$  появляется голубовато-зеленое окрашивание; г) горячий раствор  $KMnO_4 \Rightarrow$  бензойная кислота; д)  $Br_2/CCl_4 \Rightarrow$  окраска не исчезает; е)  $J_2+NaOH \Rightarrow$  желтый осадок; е) вращает плоскость полимеризации плоскополяризованного света. Соединение Б, являющееся изомером А, также оптически активно. Оно дает все реакции, характерные для соединения А, кроме реакции (е). При осторожном окислении соединения Б действием  $KMnO_4$  была получена кислота  $C_9H_{10}O_2$ . Что представляет собой соединение А? Напишите уравнения всех реакций. Что представляет собой соединение Б?

10) Укажите все стадии возможных методов лабораторных синтезов из бензола, толуола и спиртов  $C_1-C_4$ , используя необходимые неорганические реагенты, следующих соединения:



11) Приведите схему синтеза из бензола или толуола и любых легкодоступных спиртов следующих соединений: а) 4-фенилбутанола-2; б) 2,3-дифенилпропанола-1; в) 1,5-дифенилпентадиен-1,4-она-3 (дибензальацетона)?

12) Напишите стереохимические формулы соединений А, Б и В:



13) Соединение А ( $C_{12}H_{18}$ ) дает отрицательную пробу с разбавленным  $KMnO_4$  и  $Br_2/CCl_4$ . Окисление соединения горячим  $KMnO_4$  дает вещество Б  $C_{12}H_{12}O_6$ , которое растворимо в воде и выделяет газ при обработке водным раствором  $NaHCO_3$ . Дегидратация соединения Б дает продукт В –  $C_{12}H_9$ . Какова структура А, Б, В?



14) Напишите уравнения для последовательности реакций окисления и метилирования лактозы (+). Какие соединения образуются при окислительном расщеплении конечных продуктов, образующихся в последовательности реакций окисления и метилирования?

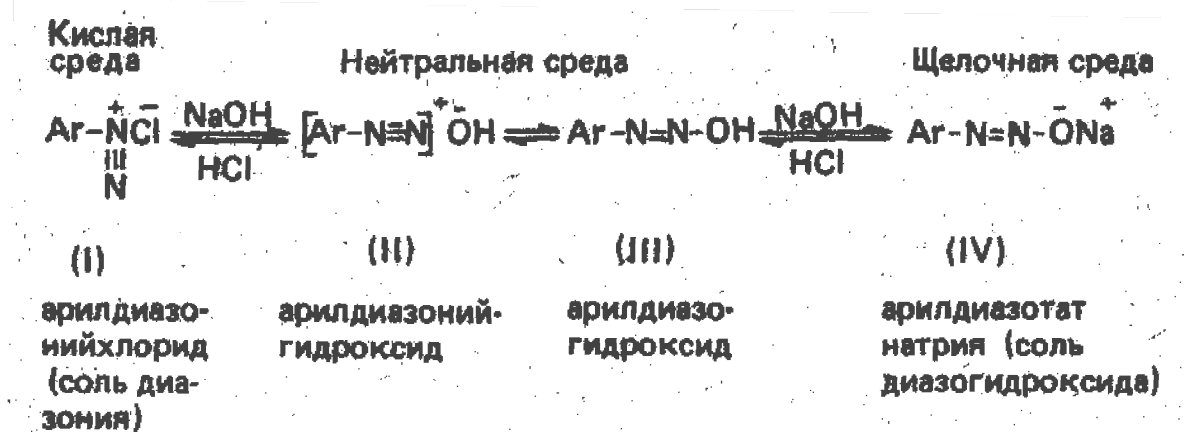
15) а) Напишите уравнения для последовательности реакций метилирования и гидролиза сахарозы (+); б) Какие соединения образуются при окислительном расщеплении конечных продуктов реакций, перечисленных в вопросе 15, а?

### 3. Характеристика синтеза азо- и диазосоединений

#### 3.1. Строение диазосоединений

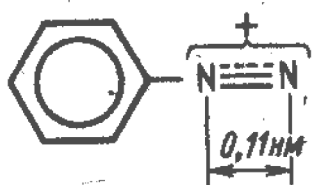
Диазосоединения существуют в виде нескольких форм, которые способны в растворах превращаться друг в друга. Некоторые из них до настоящего времени еще не выделены в свободном состоянии.

*Наиболее важные формы диазосоединений, существующие в кислой, нейтральной и щелочной средах, приведены на схеме:*



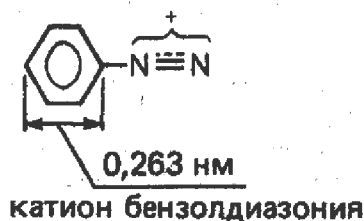
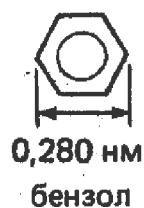
*В кислой среде диазосоединения находятся в форме солей диазония (I). Соли диазония обладают нейтральным характером, в водном растворе они полностью диссоциированы.*

Строение диазокатиона и солей диазония изучено достаточно полно.



Установлено, что диазониевая группа в диазокатионе имеет линейное строение и расположена вдоль одной из осей бензола.

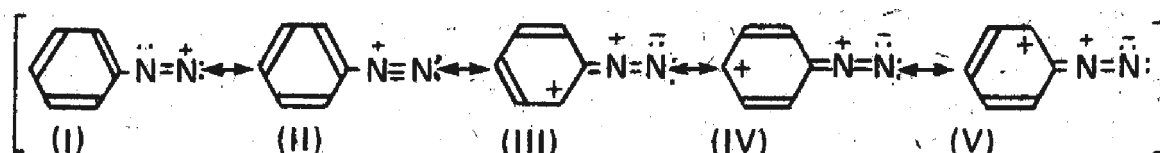
*Особенности строения азо- и диазосоединений необходимо знать, так как они определяют термодинамическую стабильность соединений, особенности физических и химических свойств, области применения.*



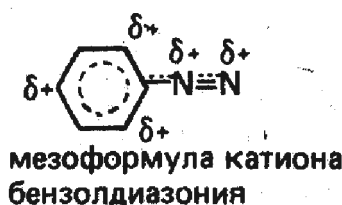
Связь между атомами азота приближается по характеру к трой-

ной, ее длина равна около 0,11 нм, а связь С–N очень близка к одинарной. Под влиянием диазониевой группы бензольное кольцо теряет симметричную форму и как бы «сплющивается» – расстояние С<sub>1</sub>–С<sub>4</sub> в бензоле равно 0,280 нм, а в катионе диазония – 0,263 нм.

Положительный заряд диазониевой группы в основном распределен между атомами азота, но частично он компенсируется за счет π-электронов бензольного ядра. Это можно изобразить в виде предельных структур и мезоформулы:



предельные (резонансные) структуры катиона бензолдиазония



мезоформула катиона бензолдиазония

На рисунке 43 приведены заряды на атомах катиона бензолдиазония по данным квантово-химического расчета. Положительный заряд на атомах азота диазониевой группы распределен между обоими атомами, причем на крайнем атоме он примерно вдвое меньше, чем на первом. Пониженная электронная плотность у крайнего атома азота диазониевой группы обуславливает способность диазоний-катиона выступать в качестве электрофильного реагента, например, в реакциях азосочетания.

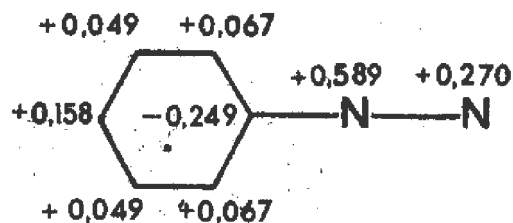
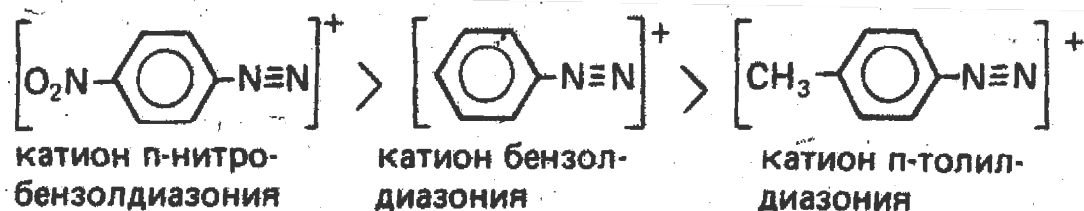


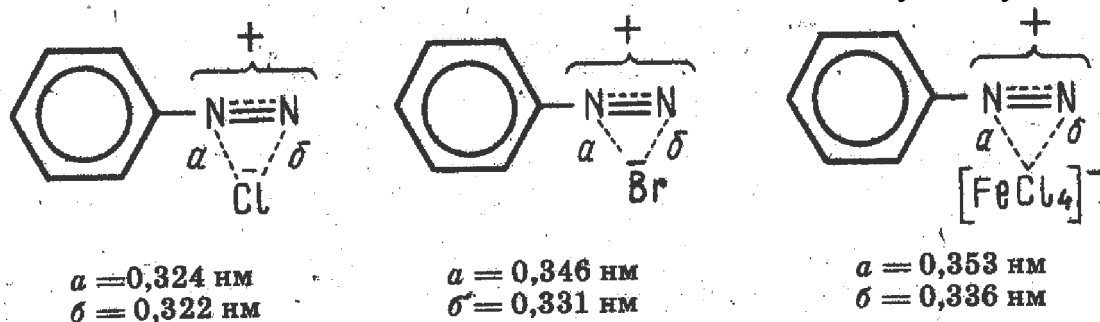
Рис. 43. Распределение зарядов на атомах катиона бензолдиазония

Величина  $\delta^+$ -заряда на крайнем атоме азота зависит главным образом от характера и расположения заместителей в ароматическом ядре. ЭА-заместители, оттягивая электронную плотность от ядра, увеличивают вклад структуры (I), т. е. увеличивают  $\delta^+$ -заряд на крайнем атоме азота и делают соединение более активным электрофильным реагентом по сравнению с катионом бензолдиазония (например, катион *n*-нитробензолдиазония). ЭД-заместители влияют в противоположном направлении, т. е. уменьшают  $\delta^+$ -заряд на крайнем атоме азота диазониевой группы и уменьшают электрофильность катиона диазония (например, *n*-толилдиазония).

Уменьшение электрофильных свойств катиона арилдиазония:

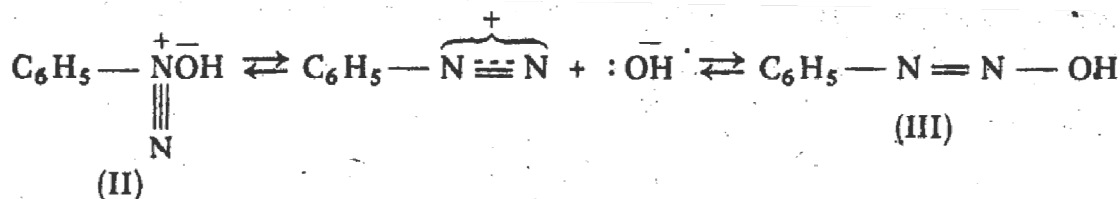


С помощью рентгеноструктурного анализа изучено также строение солей diaзония. Выяснено, что анион располагается почти на одинаковом расстоянии от обоих атомов азота и даже немного ближе к концевому атому:



Анион в солях diaзония испытывает электростатическое притяжение к атомам азота, причем в несколько большей степени он притягивается к крайнему атому.

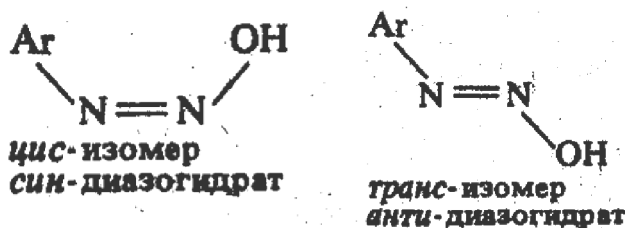
**В нейтральной среде diaзосоединения существуют в виде нескольких неустойчивых форм, способных к взаимному превращению.** При добавлении к раствору соли diaзония влажного оксида серебра образуется арилдiazоний гидроксид – сильное основание (II), которое в растворе диссоциирует на ионы арилдiazония (катион) и гидроксид (анион). Эти ионы взаимодействуют (довольно медленно) с образованием арилдiazогидроксида (III), обладающего свойствами кислоты:



При действии избытка щелочи арилдiazогидроксид быстро превращается в соль – diaзотат (IV), в нем diaзосоединение находится в форме diaзотат-иона (аниона).

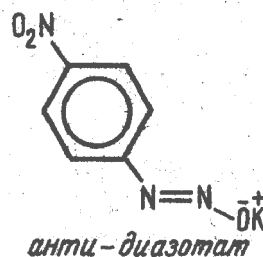
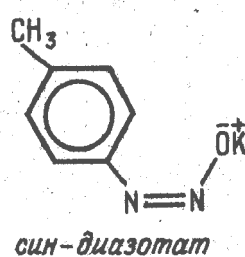
Арилдiazогидроксиды (diazогидраты) и их соли (diazотаты) существуют в виде пространственных изомеров: *цис*- (*син*-) и *транс*- (*анти*-).

Известно, что diaзотат натрия (калия), образующийся при действии избытка щелочи на соль diaзония, сначала активен, а затем самопроизвольно превращается в изомерную неактивную форму. Активную форму



называют нормальным диазотатом (ей соответствует нормальный диазогидрат), а неактивную – изодиазотатом (ей соответствует изодиазогидрат). Нормальный диазогидрат и изодиазогидрат, а также их соли – пространственные изомеры.

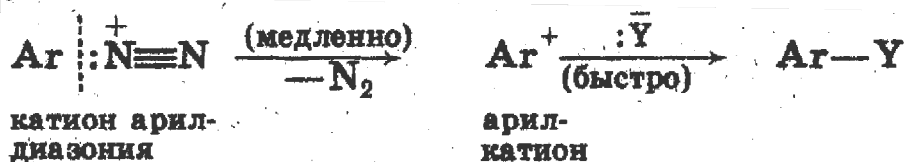
В течение нескольких десятилетий продолжалась дискуссия по поводу строения активных и неактивных форм диазосоединений. Ставилось под сомнение существование диазогидратов и диазотатов в виде пространственных изомеров. Лишь сравнительно недавно были синтезированы *син*- и *анти*-формы диазотатов.



### 3.2. Реакции диазосоединений с выделением и без выделения азота

Путем замещения диазогруппы в ароматическое кольцо можно ввести самые различные заместители: F, Cl, Br, I, CN, OH, H, Ar, NO<sub>2</sub>, OR, SH, SR, NCS, NCO, PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> и др. Реакции такого типа находят широкое практическое применение.

*При нагревании солей диазония происходит термическое разложение диазокатиона с отрывом молекулярного азота и образованием реакционноспособного арилкатиона, который подвергается атаке нуклеофильными реагентами. Эта реакция идет по S<sub>N</sub>1 механизму:*

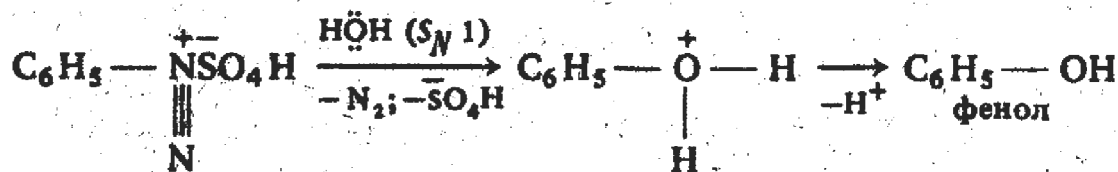


*Первая лимитирующая стадия в этой реакции – отщепление азота от катиона диазония, вторая быстрая стадия – реакция между нуклеофилом и арилкатионом. Скорость реакции зависит от концентрации диазоний-катиона и не зависит от концентрации нуклеофильного реагента.*

*По механизму мономолекулярного нуклеофильного замещения (S<sub>N</sub>1) идут реакции замещения диазогруппы на гидроксильную, алкоксильную группы и фтор.*

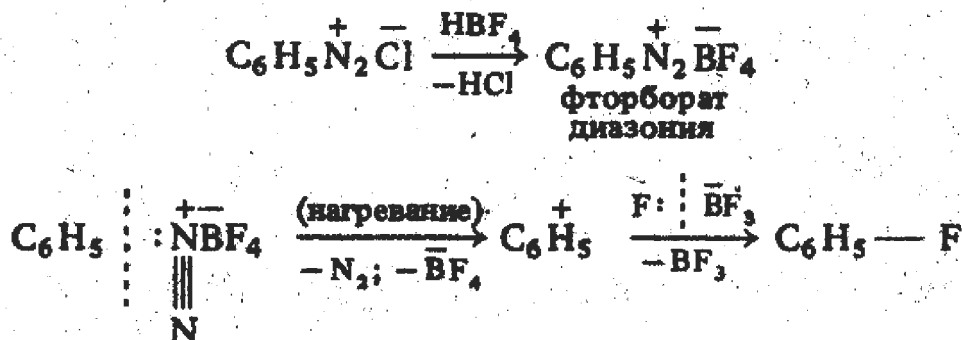
Замещение диазониевой группы на гидроксильную группу происходит при реакции арилкатиона с водой (нуклеофильным реагентом). Такой способ применяют, например, в синтезах фенола, *n*-крезола, *m*-нитрофенола. Реакционноспособный арилкатион может конкурентно взаимодействовать не только с молекулами воды (при получении фенолов), но и с другими нуклеофильными реагентами, имеющимися в растворе, в частности с анионами минеральных кислот. Для получения фенолов используют гидросульфаты арилдиазония, а

не хлориды. В этом случае образуются не перегоняющийся с паром побочные продукты – арилсульфаты ( $\text{Ar}-\text{OSO}_3\text{H}$ ) в противоположность арилхлоридам ( $\text{Ar}-\text{Cl}$ ), которые, как и фенол, отгоняются с паром и загрязняют его:



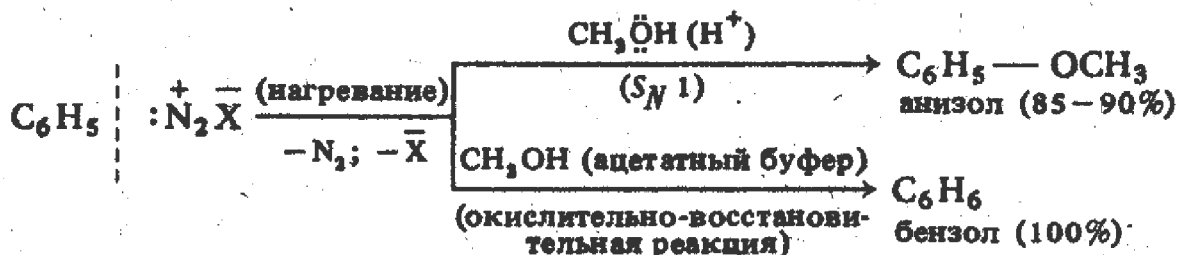
Аналогичным образом осуществляют замещение диазогруппы на алкоксианион при нагревании соли диазония со спиртом в присутствии минеральной кислоты.

**Реакция Шимана – наиболее удобный способ получения арилфторидов.** Полученные обычным способом соли диазония в растворе обрабатывают борфтористоводородной кислотой ( $\text{HBF}_4$ ) или фторборатом натрия ( $\text{NaBF}_4$ ). Выпавший осадок фторбората диазония отфильтровывают, промывают и сушат. При нагревании сухой соли происходит ее разложение с образованием арилфторида, трехфтористого бора и азота:



**Замещение диазониевой группы на водород осуществляют обычно при нагревании солей диазония со спиртами.** При этом протекают две конкурирующие реакции. Одна из них идет по механизму  $\text{S}_{\text{N}}1$ -типа и аналогична получению фенола; конечный продукт представляет собой простой эфир фенола ( $\text{Ar}-\text{O}-\text{R}$ ). Вторая реакция – окислительно-восстановительная.

Реакция окислительно-восстановительного типа протекает особенно легко с солями диазония, содержащими в ядре электроноакцепторные заместители (например, в синтезе симметричного трибромбензола). Соотношение конечных продуктов при реакции соли диазония со спиртом в сильной степени зависит от pH среды. Так, в присутствии минеральной кислоты из хлорида бензодиазония образуется 85-90 % анизол, получающегося по механизму  $\text{S}_{\text{N}}1$ -типа, а в ацетатном буфере почти с количественным выходом получается бензол:



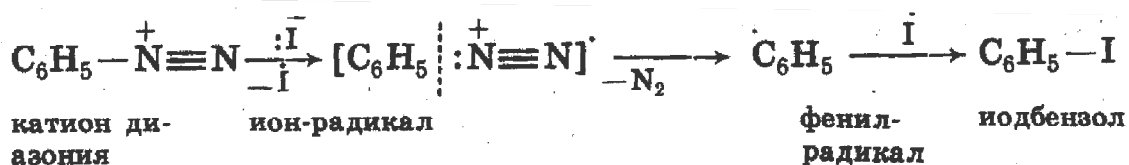
В последнее время для замещения диазогруппы на водород широкое применение находит фосфорноватистая группа:



*Диазотирование с последующим удалением диазогруппы применяют для синтеза веществ, которые трудно получить другим способом, например для синтеза симметричного трибромбензола из анилина, м-нитротолуола из п-толуидина и др.*

Замещение диазониевой группы на йод происходит при добавлении к раствору соли диазония раствора йодида калия. Так как ион йода очень легко окисляется, то избыток азотистой кислоты до введения йодида калия удаляют из раствора добавлением мочевины. Таким способом получают, например, йодбензол, п-йодтолуол, о-нитройдодбензол.

Недавно выяснено, что реакция идет с переносом одного электрона от аниона йода к катиону диазония с образованием в промежуточной стадии фенил-радикала:

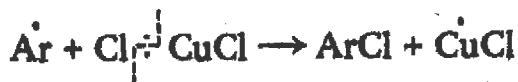


К одноэлектронному переносу из всех галогенид-анионов способен только анион йода.

Замещение диазогруппы на хлор, бром, циан-, нитро- и другие заместители осуществляют в присутствии катализаторов – солей меди (I) (*реакция Зандмейера*). Механизм этих широко применяемых реакций изучен недостаточно. Считают, что катализатор переносчик электронов и что реакция идет по радикальному типу:



К арил-радикалу во второй стадии присоединяется атом хлора из хлорида меди (II):



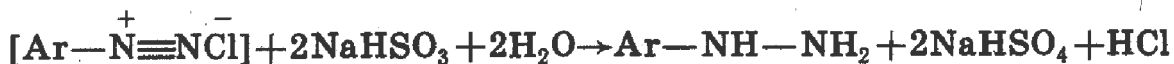
Образование в этой реакции радикалов подтверждено экспериментально: в определенных условиях они могут инициировать цепную полимеризацию акрилонитрила. Аналогичным образом в реакции участвуют CuBr, CuCN, CuSCN и другие соединения одновалентной меди. По этому методу получают, например, хлор-бензол, м-нитрохлорбензол, о- и п-хлортолуолы, о-хлорбензойную кислоту, п-бромтолуол.

Вместо солей меди в качестве катализатора можно использовать свежесажженный порошок металлической меди (*метод Гаммермана*). Металлическую порошкообразную медь получают действием цинковой пыли на рас-



твор сульфата меди. Таким способом синтезируют, например, *n*-динитробензол.

Восстановление солей диазония широко применяют с целью получения арилгидразинов. Восстановление проводят хлоридом олова (II) в соляной, кислоте, сульфитами и другими веществами. В промышленности фенилгидразин, фенилгидразин-*n*-сульфо кислоту, 2-хлорфенилгидразин и другие продукты получают взаимодействием солей диазония с гидросульфитом натрия. Суммарное уравнение реакции:



Механизм реакции точно не установлен.

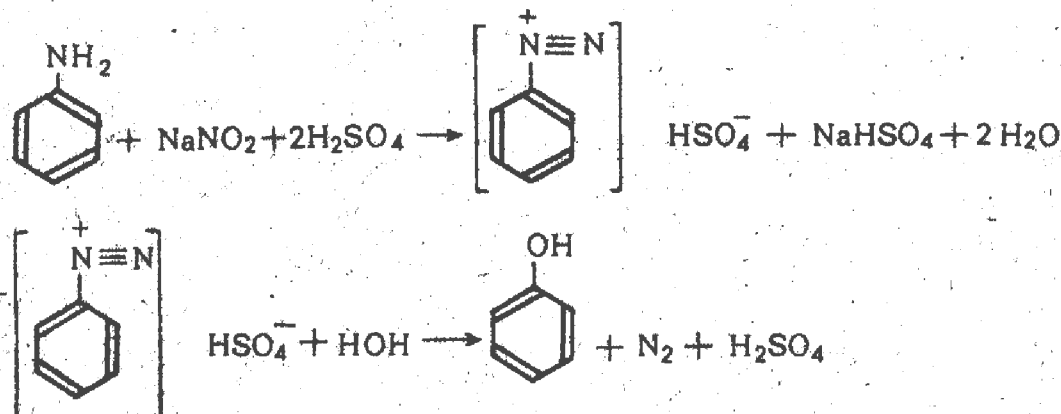
Важнейшая реакция азосоединений – азосочетание; ее используют для получения азокрасителей.

## Экспериментальная часть

### Синтез фенола

**Фенол** – бесцветное кристаллическое вещество; легко растворим в спирте, эфире, хлороформе;  $t_{\text{пл}}$  40,9 °C;  $t_{\text{кип}}$  181,2 °C;  $\rho_4^{25}$  1,071 г/см<sup>3</sup>;  $n_D^{45}$  1,5403.

*Реактивы: анилин свежеперегнанный; нитрит натрия; серная кислота (конц.); хлорид натрия; хлорид кальция; диэтиловый эфир.*



В стакан емкостью 300 мл помещают 50 мл воды и прибавляют 11 мл концентрированной серной кислоты при тщательном перемешивании. К полученному горячему раствору постепенно приливают 9,1 мл свежеперегнанного анилина, который должен полностью раствориться. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры и добавляют при энергичном перемешивании 75 г льда, доводя температуру раствора до 0 °C (при этом частично выпадает в осадок труднорастворимый сульфат анилина). Стакан с раствором помещают в баню с ледяной водой. К охлажденной смеси при тщательном перемешивании постепенно прибавляют из капельной воронки охлажденный до 0-5 °C раствор 7 г нитрита натрия в 30 мл воды. Во время диазотирования температура реакционной смеси не должна превышать 5 °C. По мере прибавления нитрита натрия происходит постепенное растворение сульфата анилина, после

добавления основной части раствора нитрита натрия делают пробу йодкрахмальной бумажкой на присутствие свободной азотистой кислоты. Пробу следует производить, выждав 5 мин после прибавления порции нитриту натрия, так как к концу реакции скорость диазотирования уменьшается.

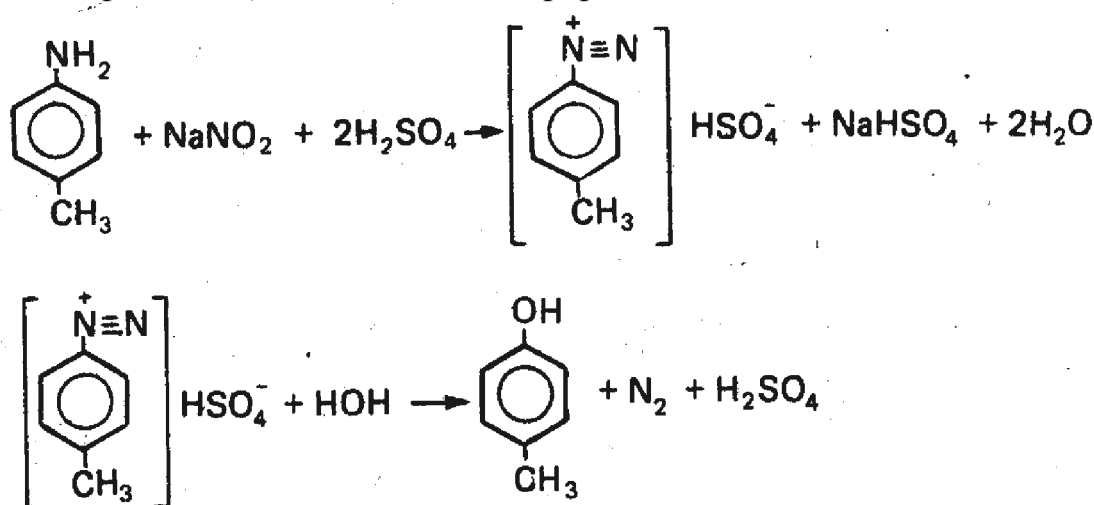
Посинение индикаторной бумажки (в растворе присутствует свободная азотистая кислота) свидетельствует об окончании диазотирования. Во время реакции следует также следить за тем, чтобы раствор имел кислую среду (проба по конго). Если необходимо, прибавляют несколько капель концентрированной серной кислоты.

Полученную прозрачную реакционную смесь помещают в поллитровую колбу для перегонки с водяным паром и выдерживают 15-20 мин при комнатной температуре. При этом сульфат фенилдиазония начинает разлагаться с выделением азота и образованием фенола. Для ускорения разложения раствор соли диазония нагревают на водяной бане при 40-50 °С до тех пор, пока не прекратится выделение азота. После этого фенол отгоняют с водяным паром до прекращения выделения маслянистых капель в холодильнике. Полученный дистиллят насыщают хлоридом натрия (из расчета 20-25 г NaCl на 100 мл дистиллята), переносят в делительную воронку и эфиром экстрагируют фенол (два-три раза по 30 мл). Эфирный раствор фенола сушат прокаленным хлоридом кальция, эфир отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют из маленькой колбы с воздушным холодильником, нагревая колбу на горелке с асбестовой сеткой. Собирают фракцию с температурой кипения 179-183 °С. При охлаждении фенол образует слабоокрашенные кристаллы. Выход 6 г.

### Синтез п-крезола

п-Крезол – бесцветное кристаллическое вещество; растворим в органических растворителях и в воде;  $t_{пл}$  36 °С;  $t_{кип}$  202,5 °С;  $\rho_4^{20}$  1,0341 г/см<sup>3</sup>.

*Реактивы: п-толуидин; нитрит натрия; серная кислота (конц.); хлорид натрия; хлорид кальция; диэтиловый эфир.*



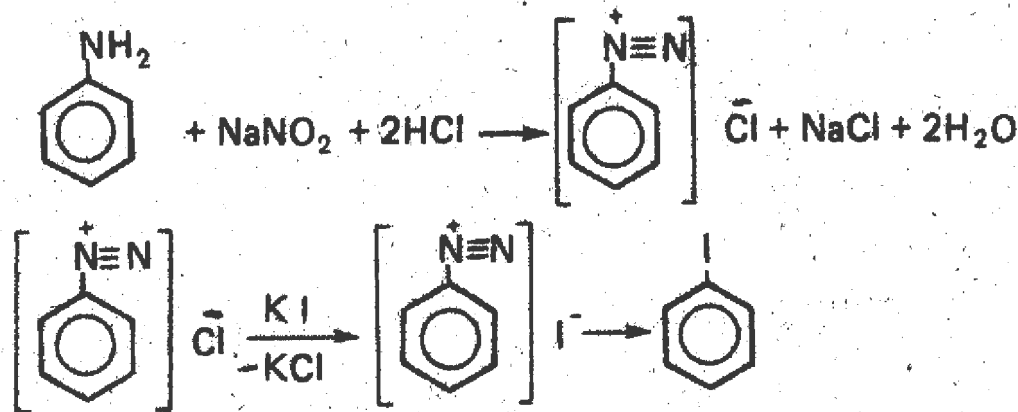
В стакан емкостью 300 мл помещают 70 мл воды и постепенно прибавляют 11 мл концентрированной серной кислоты. В полученный раствор при тщательном перемешивании вносят 10 г *n*-толуидина, который должен полностью раствориться.

Полученный раствор охлаждают в бане с ледяной водой, добавляют 110 г льда и диазотируют *n*-толуидин раствором 7 г нитрита натрия, в 30 мл воды. Далее поступают, как при получении фенола из анилина. Полученный *n*-крезол перегоняют, собирая фракцию с температурой кипения 195-200 °С.

### Синтез йодбензола

Йодбензол – бесцветная жидкость, не растворяется в воде, хорошо растворяется в спирте, эфире, хлороформе:  $t_{пл} -31\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{кип} 188,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\rho_4^{15} 1,8383\text{ г/см}^3$ ;  $n_D^{18} 1,6213$ . УФ спектр (в гексане):  $\lambda_{max}=257\text{ нм}$ ,  $\lg \epsilon=2,8$ .

*Реактивы: анилин свежеперегнанный; нитрит натрия; соляная кислота (конц.); мочевины; йодид калия; хлорид кальция; гидроксид натрия.*



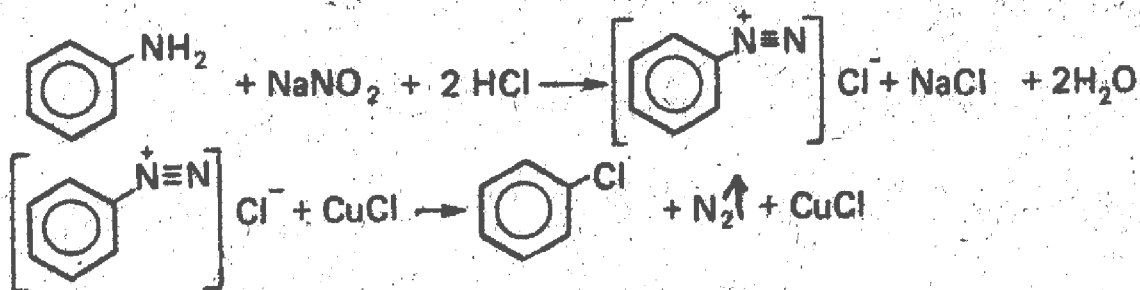
В стакане емкостью 200 мл смешивают 13 мл концентрированной соляной кислоты с 25 мл воды, а затем добавляют 4,6 мл свежеперегнанного анилина. Полученный раствор охлаждают в бане со льдом и из капельной воронки постепенно при перемешивании прибавляют раствор 4 г нитрита натрия в 20 мл воды. Температура реакционной смеси 5-10 °С. Окончание реакции диазотирования контролируют по йодкрахмальной бумажке. После прибавления раствора нитрита натрия смесь перемешивают при 5 °С 30 мин, после чего проводят повторную пробу на йодкрахмальную бумажку. Избыток азотистой кислоты удаляют добавлением сухой мочевины (до прекращения выделения газов). Полученный раствор хлорида фенилдиазония приливают к предварительно охлажденному раствору 10 г йодида калия в 20 мл воды, помещенному в круглодонную колбу (на 500 мл) для перегонки с водяным паром. Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 2 ч, после чего к раствору приливают концентрированный раствор гидроксида натрия до

сильнощелочной реакции и отгоняют йодбензол с водяным паром. Перегонку ведут до прекращения выделения маслянистых капель йодбензола. Дистиллят переносят в делительную воронку, йодбензол (нижний слой) сливают в коническую колбу и добавляют несколько кусочков прокаленного хлорида кальция. Продукт перегоняют из маленькой колбы Вюрца, собирая фракцию с температурой кипения 189-190 °С. Выход 7 г.

### Синтез хлорбензола

Хлорбензол – бесцветная жидкость, мало растворяется в воде, хорошо растворяется в спирте, эфире, хлороформе и бензоле;  $t_{пл}$  -45,2 °С;  $t_{кип}$  132 °С;  $\rho_4^{50}$  1,1066 г/см<sup>3</sup>;  $n_D^{20}$  1,5248.

*Реактивы: анилин свежеперегнанный; нитрит натрия; соляная кислота (конц.); хлорид меди (I) готовят непосредственно перед работой; гидроксид натрия; хлорид кальция.*



В стакане емкостью 300 мл готовят раствор 25 мл концентрированной соляной кислоты в 25 мл воды, в котором затем растворяют 9,3 г (9,1 мл) свежеперегнанного анилина. Смесь охлаждают в бане с ледяной водой. Постепенно при перемешивании добавляют из капельной воронки охлажденный раствор 7,5 г нитрита натрия в 10 мл воды. Температура реакционной смеси не должна превышать 5 °С. Окончание реакции устанавливают по йод-крахмальной бумажке.

В круглодонную колбу на 500 мл помещают 50 мл раствора хлорида меди (I) в концентрированной соляной кислоте и охлаждают в бане со льдом. При этом образуется суспензия хлорида меди (I), к которой при перемешивании осторожно прибавляют полученный раствор соли диазония. Реакционную смесь выдерживают в течение 1 ч при периодическом помешивании. Затем колбу снабжают обратным холодильником и нагревают на слабо кипящей водяной бане до прекращения выделения азота. Образовавшийся хлорбензол перегоняют с водяным паром до отсутствия в дистилляте маслянистых капель. После чего дистиллят охлаждают до комнатной температуры и переносят в делительную воронку. Хлорбензол отделяют (нижний слой) и промывают последовательно разбавленным раствором гидроксида натрия и водой. Сушат хлоридом кальция и перегоняют из небольшой колбы Вюрца, собирая фракцию с температурой кипения 127-131 °С. Выход 5,6 г.

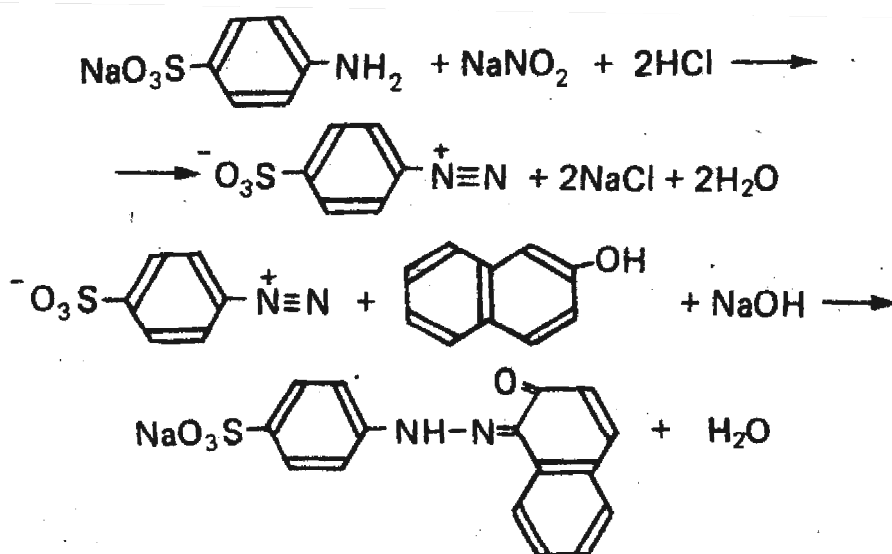
### Синтез $\beta$ -нафтолоранжа

$\beta$ -Нафтолоранж (кислотный оранжевый, оранже II) – ярко-оранжевое кристаллическое вещество. Хорошо растворим в воде.

*Реактивы:* сульфаниловая кислота; нитрит натрия;  $\beta$ -нафтол; гидроксид натрия 2 М раствор; соляная кислота 2 М раствор; хлорид натрия.

В стакане емкостью 100 мл растворяют при незначительном нагревании 2,5 г кристаллической сульфаниловой кислоты в 6,5 мл 2 М раствора гидроксида натрия до полного растворения. Раствор должен иметь щелочную реакцию по лакмусу. К полученной смеси прибавляют раствор 1 г нитрита натрия в 12 мл воды. После чего реакционную смесь охлаждают до 10 °С и при перемешивании постепенно вносят ее в стакан с 13 мл 2 М раствора соляной кислоты. Через некоторое время при охлаждении выпадает белый порошкообразный осадок соли диазония *n*-диазобензолсульфокислоты, который в виде взвеси при помешивании приливают к щелочному раствору  $\beta$ -нафтола (1,8 г  $\beta$ -нафтола в 22,5 мл 2 М раствора гидроксида натрия). Смесь перемешивают 30 мин. Добавляют 12,5 г хлорида натрия и выдерживают при охлаждении в течение 1 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды и сушат на воздухе. Выход красителя 4 г.

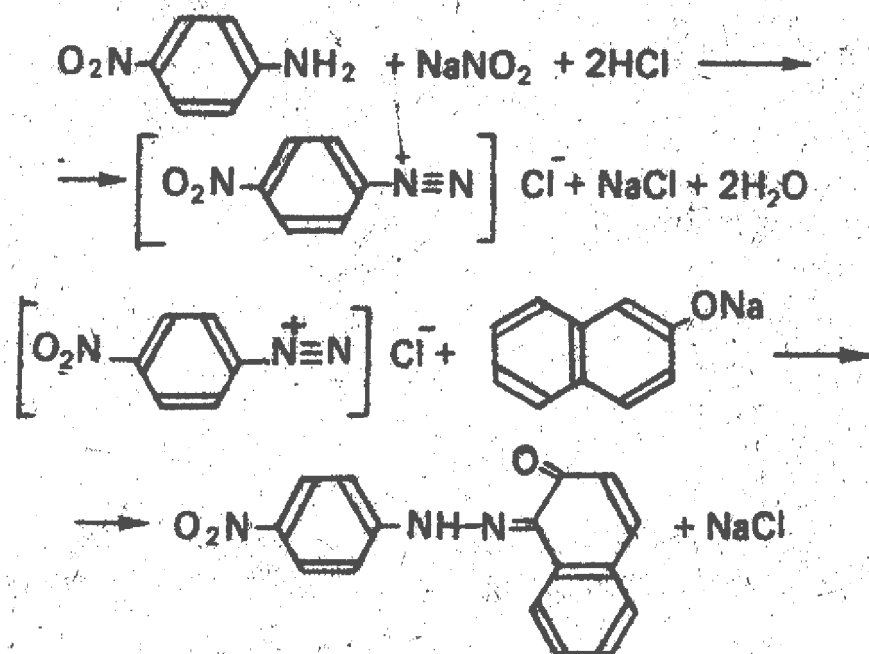
Синтез осуществляют по схеме:



### Синтез *n*-нитроанилинового красного

*n*-Нитроанилиновый красный – кристаллическое вещество красного цвета. Хорошо растворим в воде.  $t_{\text{пл}}$  252 °С.

*Реактивы:* *n*-нитроанилин;  $\beta$ -нафтол; нитрит натрия; ацетат натрия; соляная кислота 6 М раствор; гидроксид натрия 8 М раствор; хлорид натрия (20 % раствор).



В стакане емкостью 100 мл растворяют 1 г *n*-нитроанилина в 9 мл горячей воды, содержащей 1,6 мл 6 М раствора соляной кислоты. Раствор охлаждают и добавляют еще 1,4 мл 6 М раствора соляной кислоты и 5-10 мл воды. Стакан помещают в баню со льдом и при 0 °С проводят диазотирование, добавляя по каплям при перемешивании раствор 0,6 г нитрита натрия в 4 мл воды. Если выпадет осадок, то следует добавить 6 М соляной кислоты до полного растворения его. Окончание реакции диазотирования устанавливают по йодкрахмальной бумажке.

В реакционную смесь через 30 мин добавляют раствор 2 г ацетата натрия в 7 мл воды. Если необходимо, раствор фильтруют.

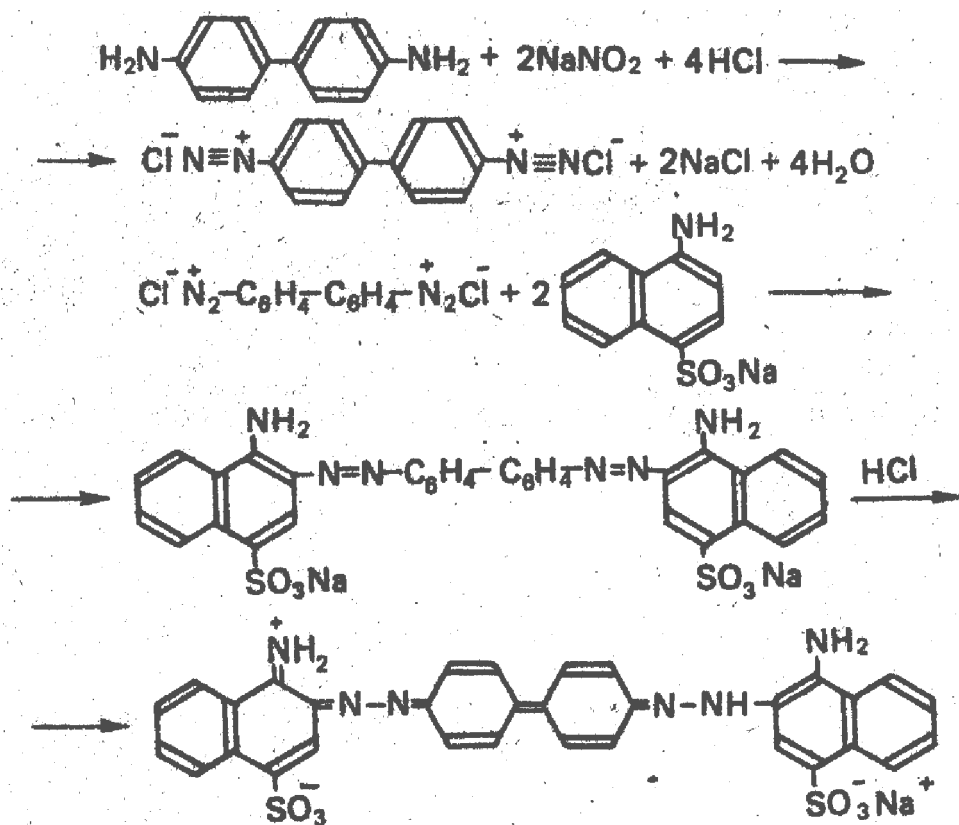
В стакане емкостью 100 мл готовят раствор 1 г β-нафтола в 4 мл 8 М раствора гидроксида натрия. Затем добавляют 60 мл горячей воды. Полученный раствор охлаждают и при перемешивании вносят в приготовленный ранее раствор соли фенилдиазония. Полученную смесь выдерживают 30 мин. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 20 % раствором хлорида натрия, холодной водой и сушат на воздухе. Выход 2 г.

### Синтез конго красного

Конго красный (динатриевая соль дифенилбисазонафтионовой кислоты) – порошок красно-коричневого цвета. Легко растворим в горячей воде, нерастворим в холодной воде и органических растворителях. Используется как кислотно-щелочный индикатор.

*Реактивы:* бензидин; нафтионат натрия; нитрит натрия; ацетат натрия; соляная кислота (конц.); соляная кислота (10 % раствор); сода 1 М раствор; хлорид натрия.





В стакане емкостью 100 мл растворяют при 70-80 °С 0,46 г бензидина в 10 мл воды, содержащей 1,2 мл концентрированной соляной кислоты. К смеси добавляют еще 15 мл воды. Полученный прозрачный раствор охлаждают до 2-3 °С (если раствор – непрозрачен, то его фильтруют) и проводят при перемешивании диазотирование раствором 0,36 г нитрита натрия в 2 мл воды. Окончание реакции контролируют по йодкрахмальной бумажке. Полученную смесь выдерживают в течение 5 мин. После чего при перемешивании прибавляют ее к предварительно охлажденному раствору 1,6 г нафтионата натрия и 2 г кристаллического ацетата натрия в 25 мл воды. Реакционную смесь выдерживают до тех пор, пока проба жидкости при нагревании ее с 10 % раствором соляной кислоты не будет выделять пузырьки азота. К реакционной смеси добавляют 1 М раствор карбоната натрия. Красный раствор натриевой соли красителя фильтруют и из фильтрата высаливают хлоридом натрия. Выпавшую натриевую соль красителя отсасывают и промывают 20 % раствором хлорида натрия. Выход 1,7 г.

Нагревая натриевую соль с 10 % раствором соляной кислоты, можно выделить хлористоводородную соль синего цвета.

### Задания для самостоятельного решения

1) Для диазотирования сульфаниловой кислоты ее сначала растворяют в щелочи, затем смешивают с раствором нитрита натрия и полученный раствор приливают к разбавленной хлороводородной кислоте со льдом. Почему необходимо соблюдать такую последовательность введения реактивов в реакцион-

ную смесь? Можно ли сульфаниловую кислоту смешивать непосредственно с нитритом натрия? Напишите схемы протекающих реакций.

2) При взаимодействии хлорида бензолдиазония с метиловым спиртом в растворе, подкисленном хлороводородной кислотой, основным продуктом реакции является анизол (93 %). Если же эту реакцию проводить в среде ацетатного буфера, то анизол образуется в незначительном количестве, а с выходом 60 % получается бензол с примесью дифенила. Напишите схемы реакций и объясните, почему образуются различные продукты.

3) Предложите путь получения 1,3,5-трибромобензола, исходя из бензола и используя как одну из стадий синтеза реакцию диазотирования.

4) Напишите схемы реакций перехода от ацетанилида к гидрохинону, используя получение диазониевой соли.

5) Установите строение соединения состава  $C_7H_{10}N_2$ , если известно, что при действии на него азотистой кислотой с последующим нагреванием с бромидом меди (I)  $Cu_2Br_2$  получается *n*-бромобензиловый спирт. Напишите схемы реакций.

6) Используя реакцию азосочетания, предложите способ получения *n*-метоксиазобензола.

7) В результате реакции диазотирования *o*-толуидина нигритом натрия в присутствии эквимольного количества хлороводородной кислоты вместо ожидаемого прозрачного раствора был получен осадок светло-желтого цвета. Объясните причину его образования. Напишите схему реакции.

8) Установите строение соединения А состава  $C_8H_{11}N$ , которое взаимодействует с солями диазония с образованием азокрасителя, а при действии азотистой кислоты образует соединение состава  $C_8H_{10}N_2O$ . Известно, что в ИК-спектре соединения А полосы поглощения в области  $3500-3200\text{ см}^{-1}$  отсутствуют.

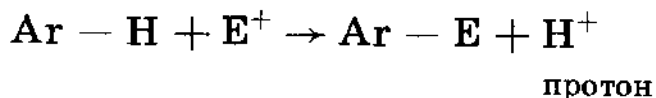
9) Нитроанилиновый красный относится к нерастворимым в воде «ледяным» красителям. Поэтому ткань перед крашением пропитывают раствором  $\beta$ -нафтола (в какой среде – кислой или щелочной?), а затем опускают в охлажденный до  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  раствор диазотированного *n*-нитроанилина. Напишите схемы реакций получения красителя *n*-нитроанилинового красного и укажите хромофорные и ауксохромные группы.

10) Напишите схемы реакций получения метилового красного, используя в качестве исходных соединений *o*-аминобензойную кислоту и *N,N*-диметиламинобензол. Какие изменения происходят в структуре метилового красного в кислой среде?

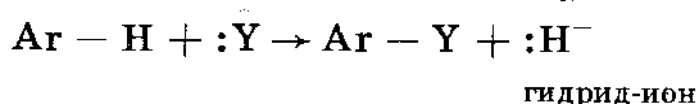
#### 4. Теоретические основы реакций замещения в ароматическом ряду

*У ароматических соединений могут идти реакции замещения трех типов:*

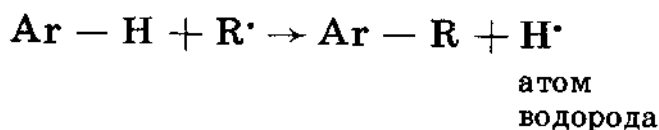
1. Реакции электрофильного замещения  $S_E$ :



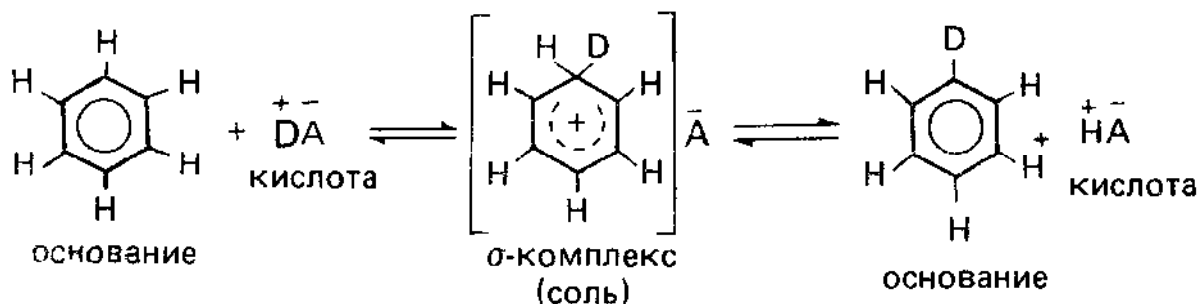
2. Реакции нуклеофильного замещения  $S_N$ :



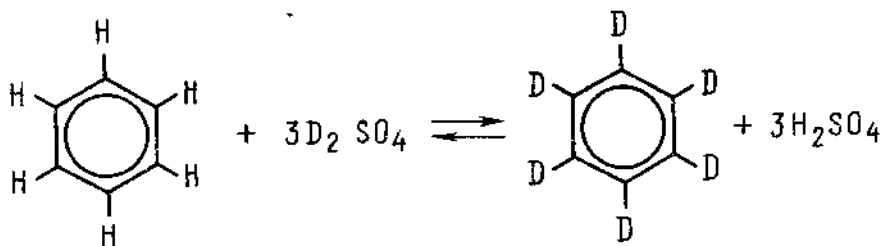
3. Реакции радикального замещения  $S_R$ :



*Наиболее характерны для ароматических соединений реакции электрофильного замещения.* Относительная легкость протекания реакций  $S_E$ -типа (с положительно заряженными реагентами) объясняется тем, что ароматические соединения обладают основным характером:



При обработке бензола дейтерированной серной кислотой, недостаточно крепкой, чтобы сульфировать, происходит замещение атомов водорода на дейтерий:



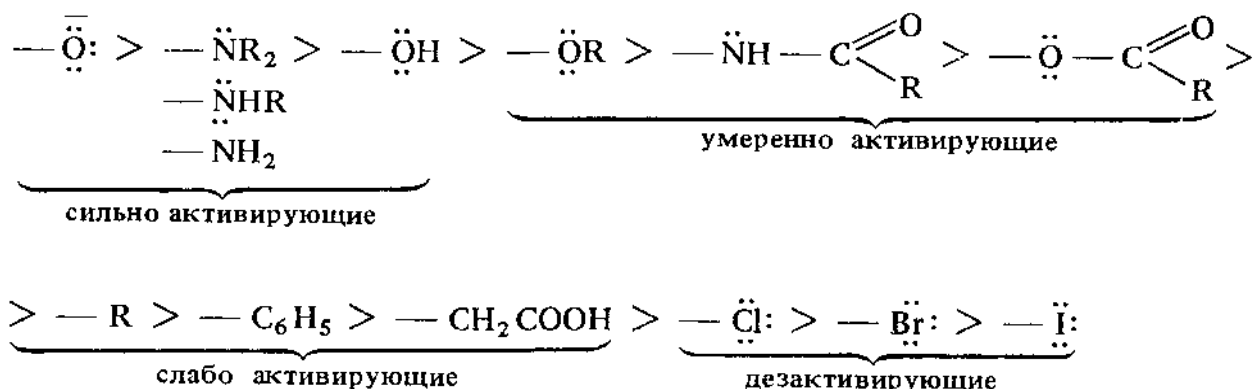
Обмен водорода происходит и при взаимодействии бензола с серной кислотой.

При изучении материала студент должен знать **правила ориентации для реакций электрофильного замещения.**

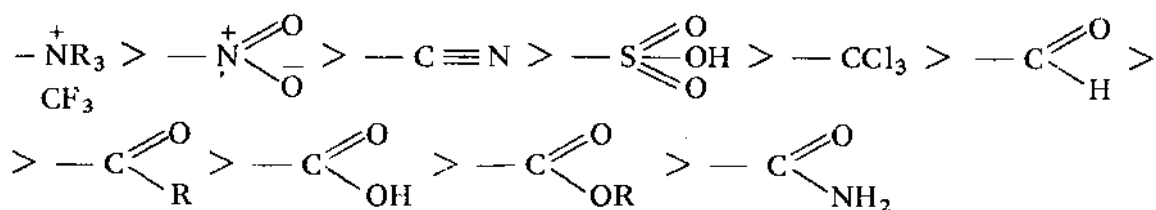
В молекуле бензола все шесть атомов углерода совершенно равноценны, поэтому при введении в его молекулу одного заместителя образуется только одно вещество. Если же в ядре есть заместитель, то остающиеся пять атомов углерода становятся не эквивалентными по отношению к новому заместите-

лю. В таком соединении есть два *орто*-положения, два *мета*-положения и одно *пара*-положение. Экспериментально доказано, что заместитель влияет как на реакционную способность кольца, так и на место вступления второго заместителя. Все заместители по ориентирующему действию делят на две группы: **ориентанты 1-го рода – орто-, пара-ориентанты и 2-го рода – мета-ориентанты.**

У ароматических соединений, содержащих в ядре заместители 1-го рода, реакции электрофильного замещения протекают легче, чем у бензола. Исключение составляют галогены, которые дезактивируют ароматическое ядро. **Активирующее влияние разных групп можно сравнить, и для некоторых наиболее часто встречающихся заместителей был найден следующий порядок:**



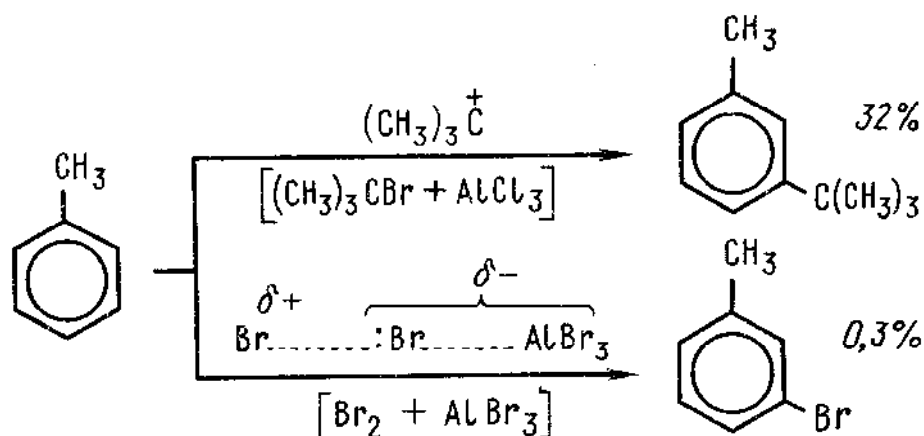
Общим для ориентантов 2-го рода является дезактивирующее действие в реакциях 2-типа. Характерно, что в ориентантах 2-го рода атом, связанный с бензольным ядром, имеет дефицит электронной плотности. Наиболее сильно их влияние проявляется на *орто*- и *пара*-положениях, в меньшей степени – на *мета*-положениях. **По силе дезактивирующего действия мета-ориентанты можно расположить в следующий ряд:**



Направление и скорость реакций электрофильного замещения зависят, во-первых, от статических факторов, т. е. от распределения электронной плотности в нереагирующей молекуле, и, во-вторых, от динамических факторов, т. е. от распределения электронной плотности в момент реакции. В процессе реакции под влиянием электрофильного реагента в молекуле происходят электронные смещения, в которых может принимать участие заместитель, находящийся в ядре.

**При определении механизма реакций необходимо учитывать влияние электрофильной активности реагента на избирательность реакции  $S_E2$ -типа.**

Опыт показывает, что чем выше реакционную способность реагента, тем ниже избирательность реакции. Объясняют это тем, что реагент приносит с собой основную часть энергии и поэтому различие в реакционной способности отдельных положений в ароматическом ядре сказывается незначительно. Примером могут служить две реакции электрофильного замещения в молекуле толуола.

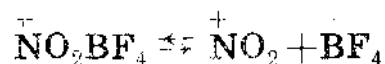


Для введения в ароматические соединения нитрогруппы наиболее часто применяют *смесь азотной и серной кислот*. Непосредственное участие в реакции нитрования принимает электрофильный реагент — катион нитрония ( $\text{NO}_2^+$ ):

Установлено, что при взаимодействии одной молекулы азотной и двух молекул серной кислот образуется четыре иона. Присутствие в нитрующих растворах катиона, нитрония доказано спектроскопическими методами. Вме-

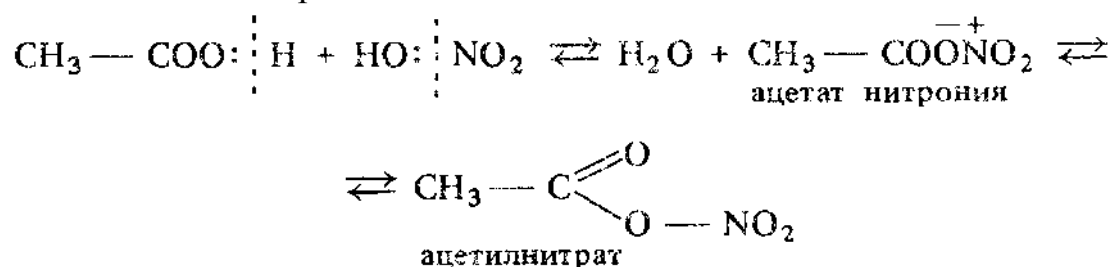
сто нитрующей смеси иногда применяют смесь нитрата калия и серной кислоты. Этот способ дает возможность контролировать количество нитрующего реагента и свести к минимуму количество воды в реакционной смеси, которая уменьшает концентрацию нитрующего реагента.

**Тетрафторборатнитрония – мощный нитрующий реагент в сильно кислой среде** ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Активность его объясняется высокой концентрацией иона нитрония.



**При нитровании легко нитрующихся ароматических соединений применяют одну азотную кислоту: 68 % ( $\rho$  1,42 г/см<sup>3</sup>), 98 % ( $\rho$  1,49 г/см<sup>3</sup>) или безводную ( $\rho$  1,51 г/см<sup>3</sup>).**

**Раствор азотной кислоты в уксусной кислоте – мягкий нитрующий агент, используется для нитрования полиалкилбензолов и гетероциклов.** В этом растворе, по-видимому, образуется смешанный ангидрид (ацетилнитрат) и соль – ацетат нитрония:



Другие мягкие нитрующие агенты: раствор азотной кислоты в тетрахлоруглероде и специфичные для фенолов и анилина – тетранитрометан и разбавленная азотная кислота. При нитровании протекают побочные реакции. Процесс окисления сопровождается выделением оксидов азота. При получении мононитросоединений может происходить введение в ароматическое ядро второй нитрогруппы.

В ионе нитрония азот находится в состоянии  $sp$ -, а кислород –  $sp^2$ -гибридизации. Электронная конфигурация катиона нитрония  $\text{NO}_2^+$  аналогична конфигурации оксида углерода (IV):  $\text{NO}_2^+$  и  $\text{CO}_2$  – изоэлектронны. Две гибридные орбитали азота расположены линейно, а оси негибридизованных  $p$ -орбиталей – взаимно перпендикулярны.

#### 4.1. Способы нитрования ароматических соединений

**Условия, в которых проводят нитрование, зависят от природы ароматического соединения.** При нитровании бензола используют нитрующую смесь, реакцию ведут при температуре до 50 °С. При более высокой температуре усиливается побочная реакция – образование динитробензола. Динитробензол при нагревании разлагается со взрывом; примесь его может быть в нитробензоле, поэтому нитробензол при очистке досуха перегонять нельзя. Механизм реакции нитрования бензола – электрофильный ( $\text{S}_\text{E}2$ ).

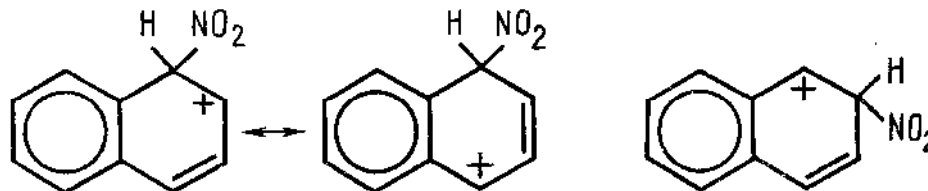


**Алкильные производные бензола нитруются легче, чем бензол; нитрование толуола проводят при комнатной температуре (около 20 °С).** Из всех алкильных радикалов наиболее сильно активирует ароматическое ядро метильная группа. Этот факт нельзя объяснить лишь индуктивным влиянием алкильных групп: +I-эффект *трет*-бутильной группы превышает +I-эффект метильной группы. Относительно высокая реакционная способность толуола объясняется тем, что  $\text{CH}_3$ -группа активирует ароматическое ядро как за счет +I-, так и +M-эффекта ( $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжение).

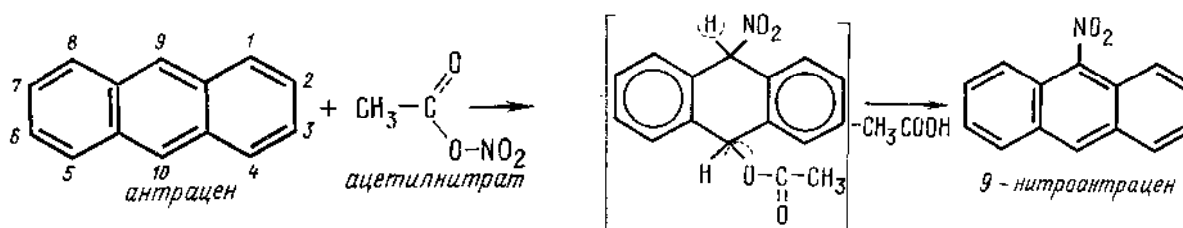
Действие алкильных групп в реакциях нитрования различается не только по степени активирования ядра, но и по направлению ориентации. При увеличении объема заместителя выход *орто*-изомера понижается вследствие пространственных затруднений.

Нафталин нитруется легче, чем бензол. Нитрогруппа вступает преимущественно в  $\alpha$ -положение (на 10 частей  $\alpha$ -нитронафталина образуется примерно одна часть  $\beta$ -нитронафталина). Объясняется это большей устойчивостью промежуточного  $\sigma$ -комплекса: при  $\alpha$ -замещении происходит более эффективная делокализация (+)-заряда. При  $\alpha$ -замещении можно написать больше предельных структур  $\sigma$ -комплекса, чем при  $\beta$ -замещении. Наиболее важные предельные структуры те, в которых второе кольцо полностью сохраняет ароматический характер. Тогда  $\alpha$ -замещению отвечают две предельные структуры, а  $\beta$ -замещению – одна.

Предельные структуры  $\sigma$ -комплексов при  $\alpha$ - и  $\beta$ -замещении:



Антрацен нитруется еще легче, чем нафталин. Для его нитрования применяют раствор азотной кислоты в уксусной кислоте. Реакцию проводят при комнатной температуре. Наиболее легко нитрогруппа вступает в 9-е положение:



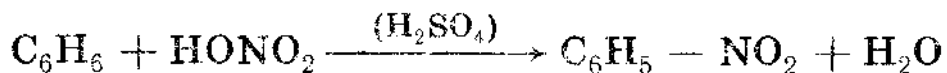
## Экспериментальная часть

### Синтез нитробензола

**Нитробензол** (мирбановое масло) – маслянистая жидкость желтоватого цвета с запахом горького миндаля. Легко растворяется в этиловом спирте и

диэтиловом эфире, растворяется в бензоле, в 100 г воды растворяется 0,19 г;  $t_{пл} +5,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{кип} 210,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\rho_4^{25} 1,19867\text{ г/см}^3$ ;  $n_D^{20} 1,5526$ .

*Реактивы: бензол; азотная кислота (конц.); серная кислота (конц.); гидроксид натрия; хлорид кальция.*



***Работу проводить в вытяжном шкафу! Если нитробензол попал на кожу, то его снимают ваткой, смоченной в спирте, промывают теплой водой с мылом.***

В круглодонную колбу емкостью 100 мл наливают 13 мл концентрированной серной кислоты. Постепенно при встряхивании и наружном охлаждении холодной водой добавляют 10 мл концентрированной азотной кислоты. ***Осторожно! Защитные очки!*** После охлаждения нитрующей смеси до комнатной температуры постепенно, порциями по 1 мл добавляют 10 мл бензола. После прибавления каждой порции бензола колбу закрывают обратным воздушным холодильником и сильно встряхивают, реакционная смесь представляет собой гетерогенную систему. Энергичное встряхивание и превращение смеси в эмульсию обеспечивает быстрое течение реакции. Нитрование бензола – экзотермическая реакция. При встряхивании смеси происходит ее разогревание. Необходимо следить, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше  $50\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , так как при более высокой температуре происходит образование побочного продукта – *м*-динитробензола. Если колба сильно нагрелась, ее охлаждают водой. Следующую порцию бензола приливают лишь тогда, когда при энергичном встряхивании смесь перестает нагреваться.

После прибавления всего бензола для завершения реакции колбу нагревают 30 мин на водяной бане при  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  (температура воды), часто встряхивая содержимое колбы и строго соблюдая температурный режим.

По окончании реакции смесь охлаждают водой до комнатной температуры и переливают в делительную воронку. Нижний (кислотный) слой сливают, а верхний (нитробензол) промывают водой. Следует избегать сильного взбалтывания нитробензола с водой, так как это может привести к образованию стойкой, трудно расслаивающейся эмульсии. Если же эмульсия образовалась, к ней добавляют каплю спирта, под влиянием которого изменяется поверхностное натяжение.

Нитробензол (нижний слой) отделяют и промывают в делительной воронке 5 % раствором гидроксида натрия (для нейтрализации остатка кислот) и снова водой.

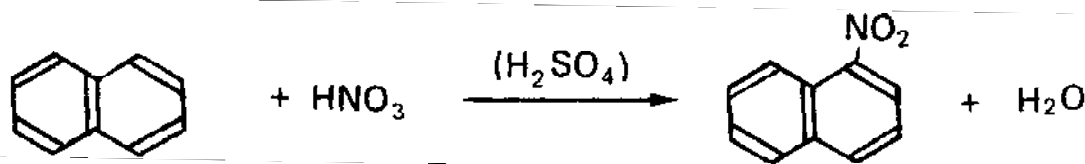
После промывания нитробензол сливают в сухую колбу (50 мл) и добавляют хлорид кальция. Колбу закрывают воздушным холодильником и нагревают на кипящей водяной бане при периодическом встряхивании. Когда жидкость станет прозрачной, ее переливают в колбу Вюрца и перегоняют с воздушным холодильником. Собирают фракцию, кипящую при  $207\text{--}211\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Нит-

робензол нельзя перегонять досуха, так как возможный побочный продукт реакции – *m*-динитробензол – при нагревании разлагается с взрывом (желательно нитробензол перегонять в вакууме). Выход 11 г.

### Синтез $\alpha$ -нитронафталина

$\alpha$ -Нитронафталин (1-нитронафталин) – кристаллическое вещество желтого цвета, из этанола кристаллизуется в виде игл. Легко растворяется в хлороформе, сероуглероде, диэтиловом эфире, растворяется в этиловом спирте, не растворим в воде;  $t_{пл}$  61,5 °C;  $t_{кип}$  304 °C;  $\rho_4^{25}$  1,331 г/см<sup>3</sup>.

*Реактивы: нафталин; азотная кислота (конц.); серная кислота (конц.); этанол.*



#### ***Работу проводить в вытяжном шкафу!***

В стакан емкостью 100 мл помещают 9 мл концентрированной азотной кислоты. При охлаждении в бане с холодной водой и при перемешивании осторожно добавляют 7,2 мл концентрированной серной кислоты. К нитрующей смеси небольшими порциями при перемешивании добавляют 8,3 г тонко растертого нафталина с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 50 °C. В случае необходимости смесь охлаждают. При несоблюдении температурного режима в значительных количествах образуются побочные продукты: 1,5- и 1,8-динитронафталины.

После добавления всего количества нафталина реакционную массу выдерживают 1 ч при 60 °C при постоянном перемешивании. Затем реакционную массу выливают в стакан, содержащий 100 мл холодной воды. При этом  $\alpha$ -нитронафталин застывает в виде лепешки, плавающей на поверхности раствора. Воднокислотный слой сливают декантацией, а  $\alpha$ -нитронафталин кипятят 15 мин в стакане с 50 мл воды. Промывание  $\alpha$ -нитронафталина кипящей водой повторяют три раза. После каждого промывания воду сливают декантацией. После последнего промывания водный слой не должен показывать кислую реакцию. Расплавленный  $\alpha$ -нитронафталин при энергичном перемешивании выливают тонкой струей в стакан с 100 мл холодной воды, в которой он застывает в виде красновато-желтых шариков. Осадок отсасывают на воронке Бюхнера, отжимают между листами фильтровальной бумаги и очищают перекристаллизацией из разбавленного этанола.

Перекристаллизацию из разбавленного спирта ведут следующим образом. Растворяют  $\alpha$ -нитронафталин в небольшом количестве кипящего спирта в колбе с обратным воздушным холодильником. Затем осторожно, при перемешивании, по каплям добавляют горячую воду до тех пор, пока не появится слабое помутнение. Снова вносят несколько капель горячего спирта до исчез-

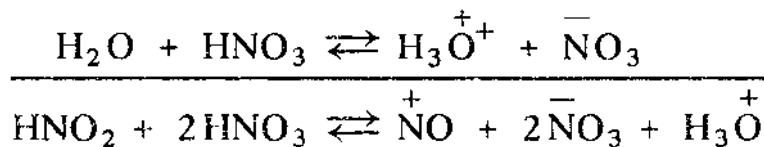
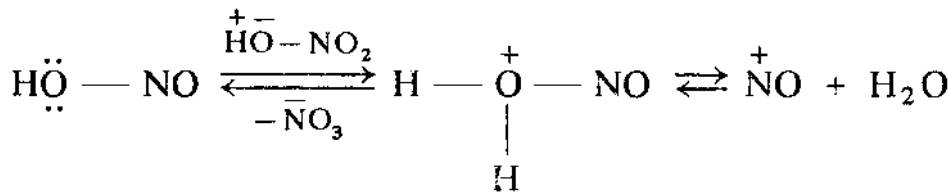
новения мути и быстро охлаждают раствор. Выпавшие кристаллы  $\alpha$ -нитронафталина отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги. Выход 10 г.

#### 4.2. Особенности нитрования ароматических углеводородов с электрононорными заместителями

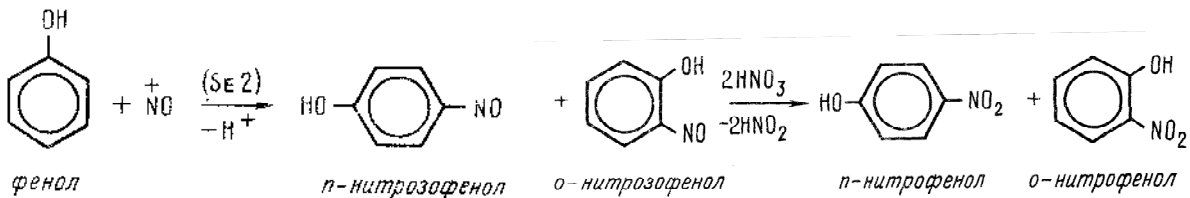
*Нитрование ароматических соединений, содержащих активные электронодонорные заместители, протекает в мягких условиях.* Примером может служить нитрование фенола. Мононитрофенолы получают действием разбавленной азотной кислоты при температуре до 20 °С. При более высокой температуре усиливается окисление фенола, что приводит к образованию большого количества продуктов осмоления. Механизм этой реакции отличается от механизма других реакций нитрования.

Нитрование фенолов разбавленной азотной кислотой идет через предварительное нитрозирование с последующим окислением нитрозосоединений азотной кислотой. Если в реакционную смесь добавить мочевины, которая разрушает азотистую кислоту, то нитрования фенола не происходит.

Активный агент реакции – катион нитрозония ( $\text{NO}^+$ ) – образуется в разбавленной азотной кислоте из азотистой кислоты по схеме:

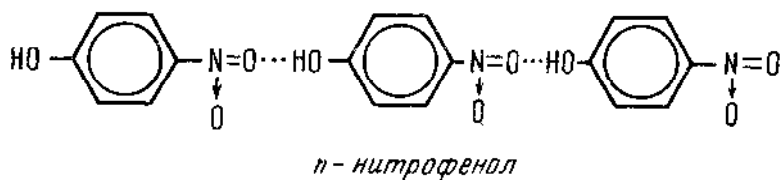
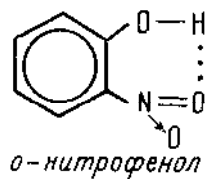


*Катион нитрозония, являясь электрофильным реагентом, вступает в реакцию с фенолом по механизму  $S_E2$ . В результате реакции образуется смесь о- и п-нитрозофенолов, которые далее окисляются азотной кислотой в нитросоединения:*

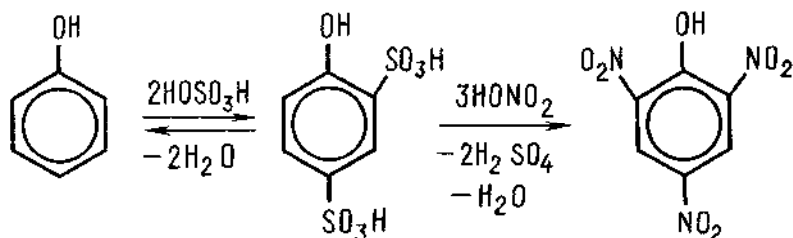


Для протекания реакции не требуется, чтобы в азотной кислоте с самого начала содержалась азотистая кислота, так как некоторое ее количество образуется в результате окисления фенола. В дальнейшем при окислении нитрозо-группы получают дополнительные количества азотистой кислоты, что приводит к ускорению процесса.

*o*-Нитрофенол отделяют от *p*-изомера перегонкой с паром. Высокая летучесть *o*-нитрофенола объясняется образованием внутримолекулярной водородной связи; молекулы *p*-нитрофенола ассоциированы за счет межмолекулярных водородных связей.



Ввести в молекулу фенола несколько нитрогрупп прямым нитрованием не удастся. Поэтому для получения полинитрофенолов сначала дезактивируют ароматическое ядро введением сульфогрупп, а затем уже ведут нитрование. Сульфогруппы, находящиеся в *орто*- и *пара*-положениях к оксигруппе, подвергаются электрофильному вытеснению нитрогруппами, одновременно нитрогруппа вступает в свободное *орто*-положение. Схема синтеза пикриновой кислоты:

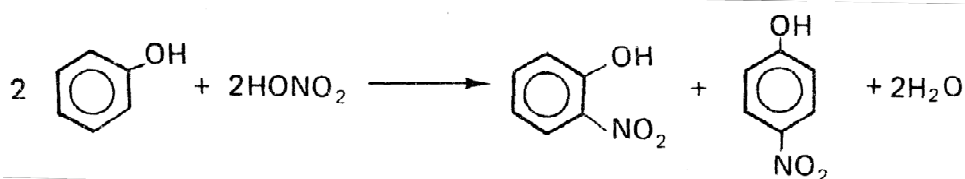
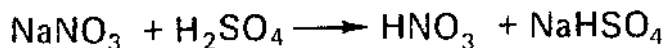


### Экспериментальная часть

#### Синтез *o*- и *p*-нитрофенолов

*o*-Нитрофенол – кристаллическое вещество желтого цвета со специфическим запахом; легко растворим в диэтиловом эфире; в 100 г этилового спирта при 25 °С растворяется 46 г; в 100 г воды – 0,21 г;  $t_{пл} +45$  °С;  $t_{кип} -214-217$  °С;  $\rho_4^{40}$  1,2942 г/см<sup>3</sup>.

*p*-Нитрофенол – бесцветное кристаллическое вещество без запаха, легко растворяется в диэтиловом эфире, растворяется в хлороформе; в 100 г этилового спирта (25 °С) растворяется 189,5 г; в 100 г воды (25 °С) – 1,6 г;  $t_{пл} +114$  °С;  $t_{кип} 279$  °С (с разложением);  $\rho_4^{20}$  1,479 г/см<sup>3</sup>.



*Реактивы: фенол; нитрат натрия (или нитрат калия); серная кислота (конц.); гидроксид натрия; соляная кислота; активированный уголь; этанол (для перекристаллизации).*

***С фенолом работать в защитных очках и резиновых перчатках!***

В конической колбе емкостью 500 мл растворяют в 100 мл воды 40 г нитрата натрия (или 48 г нитрата калия). К раствору добавляют при перемешивании 27 мл концентрированной серной кислоты (*осторожно!*). Смесь охлаждают до 15-18 °С в бане с холодной водой.

25 г фенола помещают в химический стакан (50 мл). Приливают 5 мл воды и подогревают на асбестовой сетке до плавления. Расплавленный фенол по каплям при перемешивании прибавляют к приготовленному ранее раствору с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 20 °С.

После введения всего фенола реакционную смесь оставляют на 2 ч в холодной воде, часто встряхивая. Затем выливают смесь в стакан или коническую колбу с двойным объемом воды. Через некоторое время отделяется тяжелый маслообразный, окрашенный в темный цвет продукт реакции. Верхний водный слой сливают декантацией. Продукт 2 раза промывают водой и переносят в круглодонную колбу для перегонки с паром.

Разделение *о*- и *п*-изомеров, образовавшихся при нитровании фенола, основано на различии в их физических свойствах. *о*-Нитрофенол отгоняется с водяным паром. Летучесть *о*-нитрофенола объясняется тем, что его молекулы не ассоциированы, в них образуются внутримолекулярные водородные связи между ОН- и NO<sub>2</sub>-группами. *п*-Нитрофенол остается в перегонной колбе: он не отгоняется с водяным паром, так как его молекулы образуют ассоциат за счет образования межмолекулярных водородных связей.

***о-Нитрофенол*** отгоняется с водяным паром и переходит в приемник в виде желтого, быстро кристаллизующегося масла. Если он начнет кристаллизоваться в трубке холодильника, то на некоторое время прекращают подачу воды в рубашку холодильника. Горячий конденсат расплавляет кристаллы *о*-нитрофенола, и он переходит в приемник. Выпавшие в приемнике желтые кристаллы *о*-нитрофенола отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги. Выход – 15 г.

Если полученный препарат недостаточно чист, его повторно перегоняют с водяным паром или перекристаллизуют из разбавленного спирта. Перекристаллизацию из разбавленного спирта проводят следующим образом. Помещают *о*-нитрофенол в колбу с обратным воздушным холодильником и растворяют в небольшом количестве этанола при нагревании на кипящей водяной бане. Когда он полностью перейдет в раствор, в колбу осторожно добавляют горячую воду до слабого помутнения раствора. Затем по каплям добавляют горячий этиловый спирт до исчезновения мути и дают смеси охладиться до комнатной температуры. После этого колбу охлаждают в бане с ледяной



водой. Отфильтровывают выпавшие кристаллы *o*-нитрофенола на воронке Бюхнера и сушат на воздухе.

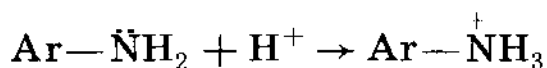
***n*-Нитрофенол не перегоняется с водяным паром и остается в перегонной колбе.** Колбу охлаждают в бане с ледяной водой, после чего воду сливают. К оставшейся в колбе массе приливают 100 мл 10 % раствора гидроксида натрия. Полученную массу упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до тех пор, пока капля раствора по охлаждению не будет застывать. Содержимое чашки охлаждают, отсасывают на воронке Бюхнера выделившийся *n*-нитрофенолят натрия. Промывают его на фильтре несколько раз небольшими количествами холодного 10 % раствора гидроксида натрия и хорошо отжимают на фильтре стеклянной пробкой.

*n*-Нитрофенолят натрия переносят в стакан и обрабатывают 10 % раствором соляной кислоты, добавляя ее до кислой реакции по конго красному. Прибавляют примерно 1 г измельченного активированного угля и кипятят смесь до тех пор, пока раствор не приобретет цвет разбавленного чая. Смесь фильтруют через складчатый фильтр на воронке для горячего фильтрования. *n*-Нитрофенол выделяется в виде масла, которое застывает при охлаждении. Водный слой сливают, а *n*-нитрофенол перекристаллизовывают из 1-2 % раствора соляной кислоты. При охлаждении раствора *n*-нитрофенол выделяется в виде длинных бесцветных игл. Выход 4 г.

### 4.3. Особенности нитрования ароматических аминов

Нитрование ароматических аминов имеет некоторые особенности.

При взаимодействии ароматических аминов с сильными кислотами образуются соли. В результате этого ядро оказывается связанным с электроноакцепторной группой  $-\text{NH}_3^+$ , *мета*-ориентантом:



***Вследствие этого нитрование солей аминов проводят в жестких условиях и в результате такой реакции получают в основном метанитропроизводное амина. Для введения нитрогруппы в орто- и пароположения аминогруппу предварительно защищают ацилированием и нитрованию подвергают ацетанилид.*** В полученном нитросоединении аминогруппу освобождают гидролизом в щелочной среде. Ацилирование снижает электронодонорные свойства аминогруппы, поэтому для нитрования ацетанилида применяют нитрующую смесь, но реакцию ведут при низкой температуре. При нитровании ацетанилида получают примерно 90 % *пара*-нитроацетанилида.

### Экспериментальная часть

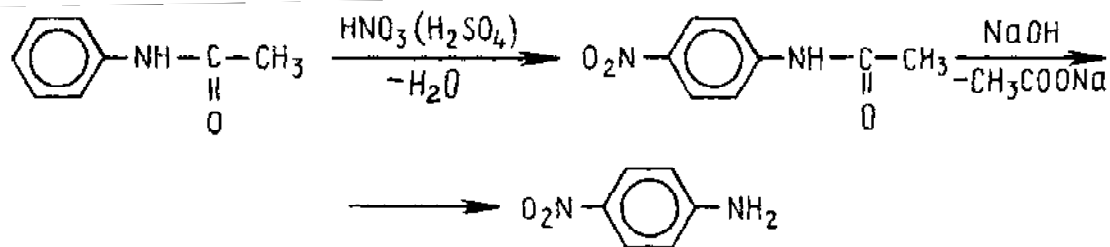
#### Синтез *n*-нитроанилина

***n*-Нитроанилин** (1-амино-4-нитробензол) – кристаллическое вещество желтого цвета. Растворяется в бензоле, ограниченно – в спирте (в 100 мл эти-

лового спирта растворяется 4,61 г) и в диэтиловом эфире (в 100 мл растворяется 4,39 г);  $t_{пл}$  147,5 °С;  $t_{кип}$  336 °С (с разложением);  $\rho$  1,424 г/см<sup>3</sup>.

*Реактивы: ацетанилид; азотная кислота (конц.); серная кислота (конц.); гидроксид натрия; соляная кислота; карбонат натрия; этанол (для перекристаллизации).*

**Работу проводить в вытяжном шкафу!**



В стакан с 30 мл концентрированной серной кислоты вносят 13,5 г тонко измельченного ацетанилида. Смесь перемешивают до получения прозрачного раствора. Температура при этом не должна подниматься выше 25 °С (при более высокой температуре может происходить гидролиз ацетанилида). Раствор ацетанилида в серной кислоте охлаждают смесью льда с солью. Постепенно при перемешивании приливают нитрующую смесь, состоящую из 8 мл концентрированной азотной кислоты и 5 мл концентрированной серной кислоты. Температура во время нитрования не должна превышать 2-3 °С (при более высокой температуре образуются значительные количества *o*-нитроацетанилида). После введения всей нитрующей смеси перемешивание продолжают еще 30 мин и затем оставляют реакционную смесь на ночь в холодильнике. На другой день раствор выливают в смесь 35 мл воды и 35 г толченого льда, при этом выпадает *p*-нитроацетанилид. Через 30 мин осадок отсасывают на воронке Бюхнера. Промывают на фильтре холодной водой, переносят в стакан с 50 мл воды. Добавляют карбонат натрия до щелочной реакции по лакмусу и нагревают до кипения. *o*-Нитроацетанилид при этом гидролизует, а *p*-нитроацетанилид остается без изменения. Раствор охлаждают до 50 °С, отсасывают выпадающий в осадок *p*-нитроацетанилид, промывают на фильтре холодной водой и переносят в кругло донную колбу емкостью 100 мл.

К *p*-нитроацетанилиду добавляют 20 мл воды и 12 мл 35 % раствора гидроксида натрия. Колбу закрывают пробкой с обратным водяным холодильником. Реакционную смесь кипятят до полного гидролиза *p*-нитроацетанилида (2-3 ч). Окончание реакции определяют следующей пробой: каплю реакционной смеси вносят в пробирку с разбавленной соляной кислотой. Если она полностью растворяется, реакция закончилась. Во время гидролиза реакция должна быть щелочной. После окончания реакции смесь охлаждают. Отсасывают *p*-нитроанилин на воронке Бюхнера, промывают его на фильтре холодной водой и высушивают на воздухе. Выход – 11 г.

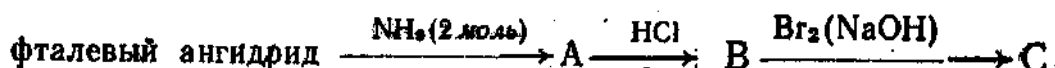
Очищают *p*-нитроанилин перекристаллизацией из этанола.

## Задания для самостоятельного решения

1) Напишите уравнения реакций получения бензиламина из следующих веществ: а) хлористого бензила; б) фенилуксусной кислоты; в) бензонитрила; г) оксима бензальдегида.

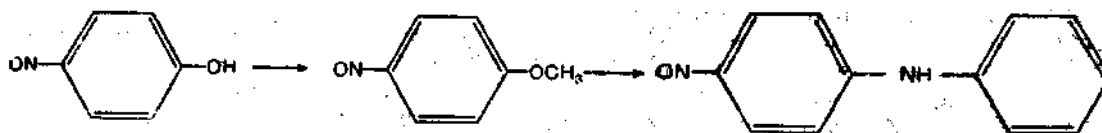
2) Какие вещества образуются, если на анилин подействовать: а) уксусным альдегидом, б) пропионовым альдегидом, в) ацетоном? Напишите уравнения реакций каталитического гидрирования полученных соединений и назовите конечные продукты.

3) *o*-Аминобензойную кислоту в промышленности получают, используя перегруппировку Гофмана. Реакции протекают по схеме:



Напишите соответствующие уравнения реакций.

4) *n*-Нитрозодифениламин, имеющий практическое значение, можно синтезировать по схеме:



Напишите уравнения реакций.

5) Предложите схему синтеза 3-нитро-4-аминотолуола из толуола. Обратите особое внимание на последовательность проведения реакций. Назовите промежуточные продукты.

6) С помощью каких химических реакций можно различить изомерные амины: а) *o*-толуидин; б) бензиламин; в) *N*-метиланилин. Напишите уравнения реакций.

7) Реакции электрофильного замещения у перечисленных ниже соединений приводят к образованию определенного количества *m*-изомеров:

Вещество	Содержание <i>m</i> -изомера, %
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	100
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	88
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	19
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	5

Объясните причину уменьшения выхода *m*-изомеров.

8) В каких условиях следует проводить нитрование анилина, чтобы получить: а) *n*-нитроанилин; б) *m*-нитроанилин? Напишите соответствующие уравнения реакций.

9) Если *o*-диметиламиноацетанилид нитровать азотной кислотой ( $d = 1,51$ ) в уксусном ангидриде (при  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), то получается 2-ацетиламино-4-нитро-*N,N*-диметиланилин с выходом 78 %. При нитровании этого же соединения нитрующей смесью, содержащей концентрированную серную кислоту, получается 2-ацетиламино-5-нитро-*N,N*-диметиланилин с выходом 91 %. Обоснуйте приведенные факты.

10) Как получить из анилина: а) дифениламин; б) сульфаниловую кислоту; в) *n*-аминобензолсульфамид? Составьте схемы реакций.

#### IV. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ

##### 1. Основные приемы и методы в синтезе органических соединений

- 1) Что такое перегонка? Приведите примеры простой и фракционной перегонки.
- 2) При каких температурах кипения органических веществ при перегонке используют ледяное охлаждение с проточной водой?
- 3) При каких температурах кипения органических веществ используют для охлаждения непроточную воду?
- 4) При каких температурах кипения органических соединений пользуются воздушным холодильником?
- 5) Почему при температурах кипения органических жидкостей до 100 °С используют нагревание на водяной бане? Какие жидкости и с какой температурой можно нагревать на электроплитках?
- 6) Для смесей каких веществ можно проводить перегонку с водяным паром для разделения смеси на фракции?
- 7) Для каких смесей используют перегонку при уменьшенном давлении?
- 8) С помощью какого прибора в органическом синтезе определяют плотность жидкостей?
- 9) Что такое «водное число» или «водная константа пикнометра»? По какой формуле определяют эту величину?
- 10) С помощью какого прибора определяют показатель преломления?
- 11) Напиши формулу для расчета молекулярной рефракции  $R_M$ ?
- 12) Приведите схему прибора для перегонки органических соединений при уменьшенном давлении? Какую функцию выполняет капилляр?
- 13) Укажите схему прибора для дробной перегонки веществ. При каких значениях температуры (макс., мин.) отходящих паров жидкости дробную перегонку прекращают?
- 14) Приведите схему прибора для перегонки в вакууме твердых веществ. Для каких соединений перегонку ведут в атмосфере инертного газа?
- 15) Чем отличается прибор для простой перегонки при атмосферном давлении от прибора фракционной перегонки?
- 16) Приведите классификацию хроматографических методов по принципу разделения.
- 17) На чем основан вид адсорбционной хроматографии? Какие адсорбенты используются на практике?
- 18) Что такое микроперегонка? Как ее осуществляют?
- 19) На чем основана экстракция в системе «жидкость – жидкость»? Какие экстрагенты используют?
- 20) Что такое перегонка? Какие требования предъявляются к перегнанным веществам?

## 2. Реакции замещения в органическом синтезе

21) Приведите три примера синтезов соединений, протекающих по механизму  $S_N$  у тетраэдрического атома углерода. Какой метод перегонки используется при синтезе бромистого бутила из *n*-бутана, красного фосфора и брома?

22) Определите механизм реакции получения 3-хлорпропена-1 (хлористый аллил) из аллилового спирта (пропен-2-ол-1) и хлороводорода? Напишите механизм реакции.

23) Рассчитайте массу полученного 3-хлорпропена-1 из аллилового спирта и хлороводорода, если в реакцию вступает 15,3 мл аллилового спирта с плотностью 0,938 г/см<sup>3</sup> при выходе продукта 90 %?

24) Напишите схему получения с указанием механизма реакций хлорциклогексана из циклогексанола и хлороводорода. Почему реакцию проводят при охлаждении в бане со льдом? Какой качественной реакцией можно доказать наличие хлорид ионов в продукте?

25) Какой продукт получают при взаимодействии глицерина с йодом в присутствии красного фосфора? Рассчитайте массу 2-йодпропана, полученного из 10 г глицерина, 15 г йода при выходе продукта 95 %? Почему 2-йодпропан хранят в склянке из темного стекла?

26) При получении фенетол в качестве исходных веществ используют фенол, йодистый этил, натрий. Рассчитайте массу полученного фенетол из 9,4 г йодистого этила и 2,3 г натрия?

27) Составьте план синтеза нитрометана из монохлоруксусной кислоты и карбоната натрия. Предложите качественную реакцию, доказывающую присутствие нитрогруппы в продукте реакции?

28) 2-нитропропан получают в результате взаимодействия 2-йодпропана с твердой солью нитрита серебра. Составьте схему синтеза реакции. Определите выход продукта реакции, если из 19 г нитрита натрия получают 3 г изопропилнитрита?

29) Покажите области химических сдвигов в спектре ПМР бензилтриэтиламмоний хлорида и укажите характер расщепления сигналов?

30) В ИК-спектре бензанилида имеется полоса поглощения 3030 см<sup>-1</sup>. Какому структурному фрагменту молекулы соответствует эта полоса поглощения?

31) Соотнесите со структурой *n*-броанилина следующие полосы поглощения, наблюдаемые в ИК-спектре продукта реакции 3450, 3350, 1620, 840 см<sup>-1</sup>.

32) Можно ли по ИК-спектру *n*-бромацетиленида определить характер замещения в бензольном кольце?

33) По поглощению каких характеристических групп в ИК-спектре можно отличить β-нафтилацетат от исходного β-нафтола?

34) Укажите характеристические полосы в ИК-спектре *n*-нитроанилина, позволяющие установить наличие функциональных групп и их взаимное расположение?



35) Предложите путь синтеза 2-бromo-2,3-дифенилбутана из пропанола. Напишите схемы последовательно протекающих реакций с указанием механизма реакций и условий протекания.

36) Какое из соединений – толуол или нитробензол следует использовать в качестве исходного соединения для одностадийного синтеза *n*-нитротолуола? Объясните ориентирующее влияние заместителей в молекулах толуола и нитробензола с учетом устойчивости промежуточных  $\sigma$ -комплексов?

37) Каким простым химическим способом можно различить два изомера: 1-фенил-1-хлорэтан и *n*-хлорэтилбензол? Напишите схему соответствующей реакции.

38) К валентным колебаниям каких связей относятся появляющиеся в ИК-спектре продукта реакции интенсивная полоса поглощения  $1720\text{ см}^{-1}$  и широкая полоса поглощения в области  $2400\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ ?

39) Приведенные ниже соединения можно синтезировать с помощью реакции нуклеофильного замещения. Предложите способ получения следующих соединений:  $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CN}$  и  $\text{CH}_3\text{--CH}(\text{CH}_3)\text{--CH}_2\text{--NH}_2$ . Составьте уравнения реакций с указанием механизма и условий протекания. С помощью каких реакций можно доказать наличие  $\text{--CN}$  и  $\text{--NH}_2$  групп?

40) Предложите схему синтеза 1-бромнафтола из нафталина и соответствующих неорганических реагентов. Укажите механизмы протекания реакций и условия. С помощью какой реакции можно доказать наличие  $\text{OH}$ -групп?

41) При взаимодействии хлорбензола с разбавленным раствором щелочи в жестких условиях ( $t = 300\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ , 100 атм.) образуется вещество, имеющее запах герани. Соединение растворяется в растворах щелочей и минеральных кислот, устойчиво к действию йодоводородной кислоты при нагревании, имеет полосы поглощения в УФ-спектре 255 нм ( $\epsilon 11\ 000$ ) и 272 нм ( $\epsilon 2000$ ). Определите строение данного соединения.

42) Смесь веществ с небольшой разницей в температурах кипения: циклогексанон ( $156\text{ }^\circ\text{C}$ ) и циклогексанол ( $161\text{ }^\circ\text{C}$ ) плохо разделяются с помощью простой перегонки. Предложите способы разделения этих веществ. Наличием каких характеристических полос поглощения различаются ИК-спектры разделенных соединений?

43) Приведите схему синтеза *o*-бромтолуола из толуола с использованием реакций сульфирования и дисульфирования. Приведите признаки протекания реакций.

44) Предложите схему синтеза *n*-аминосалициловой кислоты из бензола. Укажите механизм, условия и признаки протекания реакций.

45) Составьте схему синтеза бензалинида. Рассчитайте массы анилина и бензойной кислоты, которые необходимо взять для получения 0,1 моль бензалинида при выходе продукта 86 %?

46) Как получают ацетамид из этилацетата и водного раствора аммиака? Составьте уравнения реакции с указанием механизма. При каких условиях проводят синтез? При какой температуре отгоняется ацетамид?

47) С помощью каких реакций доказывают подвижность галогена в молекулах йодэтана, йодбензола? Какое соединение вступает в реакции с нитратом серебра?

48) Какой характер – электронодонорный или электроноакцепторный – проявляет аминогруппа и карбоксильная группа в молекулах *n*-аминобензойной и 4-аминобутановой кислоты? Ответ поясните.

49) Составьте схему синтеза *n*-нитрофенола из бензола. В какой последовательности вводят заместители в бензольное кольцо?

50) Составьте схему синтеза *n*-нитроанилина из ацетанилида и нитрующей смеси. Каким путем выделяют *n*-нитроанилин из исходной смеси?

### 3. Синтез простых и сложных эфиров

51) При каких условиях, и из каких реагентов получают дибутиловый эфир? С помощью какой качественной реакции определяют дибутиловый эфир?

52) При получении феноксиуксусной кислоты используют фенол и хлоруксусную кислоту. Установите механизм протекания реакции.

53) Составьте уравнение реакции получения уксуснобутилового эфира из *n*-бутанола и этановой кислоты. Напишите схему механизма реакции этерификации. Какое вещество в реакции выполняет функцию кислоты?

54) Будут ли наблюдаться различия в спектрах ПМР изовалериановой кислоты и изопентилового спирта, снятые в водных растворах или в растворах тяжелой воды D<sub>2</sub>O?

55) Какие структурные фрагменты молекулы коричной кислоты C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>–CH=CH–COOH находятся в виде характеристических полос поглощения? Можно ли с помощью ИК-спектроскопии разделить *π*-диастереомеры коричной кислоты?

56) В спектре ПМР фенола (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>–O–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) содержатся сигналы с химическими сдвигами 1,4; 4,0; 6,7-7,4 м. д. Сделайте отнесение сигналов и предскажите их мультиплетность.

57) При гидратации 2-метилбутена в присутствии серной кислоты при охлаждении полученный продукт должен перегоняться при температуре 103 °С. Однако на практике температура перегонки составляла всего 38 °С. Полученная жидкость после перегонки обесцвечивала раствор перманганата калия в нейтральной среде. Определите строение продукта реакции гидратации и продукта образующегося в процессе перегонки? Напишите схемы реакций.

58) Установите строение соединения C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O, в ИК-спектре которого отсутствуют полосы поглощения в области 3700-3200 см<sup>-1</sup>, а из продуктов, получающихся при нагревании с избытком йодоводородной кислоты, только один взаимодействует с раствором нитрата серебра. Напишите схему реакции.

59) По реакции Вильямсона получено растворимое в концентрированной кислоте соединение, в масс-спектре которого имеются следующие характер-

ные пики ионов с  $m/z$  87 ( $\text{H}-\text{CH}_3$ )<sup>+</sup>, 59 ( $\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7$ )<sup>+</sup>, 31 ( $\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}_2\text{H}_4$ )<sup>+</sup>. Определите строение продукта и напишите схемы реакций.

60) Напишите пути синтеза получения винилметилового эфира  $\text{CH}=\text{CHOCN}_3$  и винилдиметиламина  $\text{CH}_2=\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$  из одного и того же альдегида и соответствующих реагентов. Объясните причину образования енольных и енаминных таутомерных форм.

61) Что такое реакция переэтерификации? Какой из спиртов является наиболее реакционноспособным к реакциям переэтерификации? Составьте уравнение реакции с указанием механизма (среда кислая и щелочная) получения *n*-бутилакрилата из метилакрилата.

62) Почему реакция ацилирования спиртов ангидридами и хлорангидридами протекают легче, чем с карбоновыми кислотами? Составьте схему синтеза ацетилсалициловой кислоты из салициловой кислоты и уксусного ангидрида. При каких условиях проводят данную реакцию? Каким способом конечный продукт реакции выделяют из реакционной смеси?

63) Какие соединения образуются при конденсации сложных эфиров с кетонами? Составьте схему синтеза ацетилацетона из этилацетата и ацетона. По какому механизму протекает реакция?

64) С помощью каких реакций можно отличить: а) 1-бутанол и диэтиловый эфир; б) 1-хлорпропан и диэтиловый эфир?

65) Напишите структурную формулу вещества состава  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ , если известно, что не взаимодействует с реактивом Гриньяра, а при реакции с избытком  $\text{HI}$  образуется смесь йодметана и 2-йодпропана.

66) Смесь этанола и 1-пропанола обработали серной кислотой и нагрели до 140 °С. Какие эфиры были получены? Напишите уравнения реакций.

67) Напишите уравнения реакций, которые позволяют из пропилена, метанола и неорганических соединений получить следующие простые эфиры: диизопропиловый, метилизопропиловый.

68) Сколько граммов уксусноэтилового эфира образуется при нагревании безводной уксусной кислоты массой 12 г и этанола (абсолютного) массой 18,4 г, если выход эфира составляет 70 % от теоретически возможного?

69) Используя в качестве ацилирующего средства соответствующий хлорангидрид, получите: а) пропиловый эфир 2-метилбутановой кислоты; б) изобутиловый эфир уксусной кислоты. Рассмотрите механизм реакций. Сравните ацилирующую способность хлорангидридов и карбоновых кислот.

70) С каким из следующих спиртов скорость реакции пропановой кислоты в присутствии серной кислоты будет наибольшей: 2-пропанол, этанол, 2-метил-2-пропанол? Объясните, почему.

#### 4. Синтез веществ с использованием азотсодержащих соединений

71) Напишите схему реакции образования *n*-нитрозо-*N,N*-диметиланилина. По какому механизму протекает эта реакция?

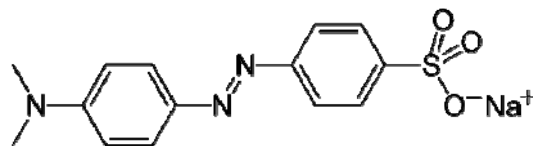
72) Используя реакции солей диазония с выделением азота, напишите схему синтеза *m*-йодфенола и *m*-нитрофенола из *m*-нитроанилина.

73) Используя реакции солей диазония с выделением азота, напишите схему реакции получения *m*-толуидина из *n*-толуидина.

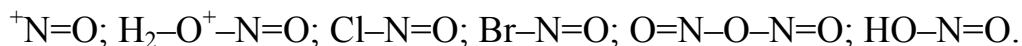
74) Используя реакции азосочетания, предложите схему синтеза *n*-метоксиазобензола.

75) Получите из *n*-броманилина соль диазония, которую далее подвергают реакции азосочетания с  $\beta$ -нафтолом. Напишите схемы реакций.

76) Объясните причину bathochromного смещения длинноволновой полосы поглощения гелиантина в видимой области спектра в кислой среде по сравнению с нейтральной и щелочной средой. При каких условиях получают гелиантин?



77) Как изменяется электрофильная активность следующих диазотирующих агентов:



Какой реагент может существовать только в присутствии концентрированной серной кислоты?

78) Составьте схему и укажите механизм реакции диазотирования первичных ароматических аминов нитрозилхлоридом. В каких условиях проводят реакцию диазотирования?

79) Как осуществляют контроль за ходом реакции диазотирования? Как изменяется окраска йодкрахмальной бумажки при смачивании ее раствором кислоты и испытуемым раствором, содержащим KJ,  $\text{HNO}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?

80) Какие побочные реакции протекают при диазотировании ароматических аминов? Почему в ходе реакции образуются оксиды азота (IV) и (II), фенол, диазоаминосоединения?

81) Что такое прямое диазотирование? Приведите примеры синтеза толуидина, бензидина прямым диазотированием.

82) При каких условиях используют метод обратного диазотирования? Составьте схему реакции обратного диазотирования сульфаниловой кислоты щелочным раствором нитрита натрия.

83) Охарактеризуйте способы выделения солей диазония из растворов. Составьте уравнения реакций.

84) По какому механизму протекает разложение диазосоединений с выделением азота? Объясните механизм реакции.

85) Наиболее удобный способ синтеза арилфторидов – реакция Шимана. Составьте схему синтеза арилфторидов путем обработки солей диазония борфтористоводородной кислотой или фторборатом натрия.

86) Приведите два примера конденсации непредельных алифатических альдегидов с ароматическими аминами.

87) К какому типу присоединения относятся реакции диазосоединений с олеофинами? Напишите схему реакций между ацетилендикарбоновым и диазоуксусными эфирами.

88) Почему алифатические диазосоединения обладают нуклеофильными свойствами? Опишите методику получения диазометана из нитрозометилтолуолсульфамида. Объясните какие реакции протекают при хранении диазометана?

89) Из каких исходных веществ получают N-метилпиперидин? Составьте уравнение реакции. Отметьте условия синтеза.

90) Качественной реакцией на вторичные нитросоединения является реакция с азотистой кислотой. Приведите уравнение реакции взаимодействия 2-нитропропана с азотистой кислотой. Установите признак протекания реакции.

## **5. Окислительно-восстановительные процессы в органическом синтезе**

91) В пробирку помещают 1 мл хинолина, 2 мл раствора перманганата калия и 1 мл раствора гидроксида калия. После нагревания раствор обесцвечивается и выпадает осадок диоксида марганца. Составьте уравнение реакции.

92) Для обнаружения углеводов в органическом синтезе проводят пробу Троммера – окисление альдегидов гидроксидом меди (II). Напишите схему реакции окисления формальдегида гидроксидом меди (II). В какой последовательности изменяется степень окисления меди?

93) При каких условиях протекает реакция окислительно-восстановительного типа с солями диазония с образованием анизола ( $C_6H_5-OCH_3$ ) и бензола?

94) Составьте схему синтеза о-хлорбензойной кислоты из антралиновой кислоты, нитрита натрия, соляной кислоты и хлорида меди (I). Охарактеризуйте стадии синтеза.

95) Какие продукты образуются при альдольной и кетольной конденсации? Какие вещества являются катализаторами реакции?

96) Какие альдегиды вступают в реакцию альдольной конденсации? Составьте схемы механизма альдольной и кротоновой конденсации карбонильных соединений в кислой и щелочной средах.

97) Охарактеризуйте механизм реакции Перкина – конденсации ароматических альдегидов с ангидридами карбоновых кислот. Составьте схему синтеза коричной ( $\beta$ -фенилакриловой) кислоты.

98) Приведите примеры реакций окисления ароматических с расщеплением ароматических ядер. Составьте уравнения реакций получения фталевого и малеинового ангидридов из бензола и нафталина.

99) При каких условиях происходит окисление ароматических соединений в хиноны? Составьте уравнение реакции окисления антрацена хромовым ангидридом. Продукт реакции – антрахинон.

100) Составьте схему синтеза *n*-бензохинона из гидрохинона. Какие окислители используются в реакции?



101) Какие окислители используют для окисления боковых цепей в ароматических соединениях? Составьте уравнение реакции окисления дифенилметана с образованием дифенилкетона.

102) Рассмотрите механизм реакции восстановления йодоводородной кислотой пентена-1. Какое вещество добавляют в реакционную смесь для связывания йода?

103) Составьте схему реакции восстановления пентена-2 натрием в жидком аммиаке. Рассмотрите механизм реакции.

104) Составьте механизм реакции восстановления первичных спиртов алифатического ряда йодоводородной кислотой. С какой целью в реакционную смесь добавляют красный фосфор?

105) Приведите три примера получения первичных аминов за счет деструкции амидов по Гофману. Какие промежуточные продукты образуются в ходе синтеза?

106) Какое из карбонильных соединений будет окисляться, а какое – восстанавливаться при действии концентрированного раствора гидроксида калия на смесь формальдегида и триметилацетальдегида? Напишите уравнение реакции.

107) Какие соединения образуются при каталитическом гидрировании: а) изовалерианового альдегида; б) метилэтилкетона; в) 2,3-диметилпентанона-3; г) 3,3-диметилбутаналь? Напишите уравнения реакций. Укажите условия их проведения.

108) Напишите уравнения реакций окисления следующих кетонов при нагревании с хромовой смесью (правило Попова): а) пентанон-2; б) 2,5-диметилгептанон-3; в) диизопропилкетон; г) 2,2,4,4-тетраметилпентанон-3; д) 2,2,4-триметилгексанон-3. Во всех ли случаях будет протекать реакция?

109) Какие из следующих соединений будут вступать в реакцию «серебряного зеркала» и взаимодействовать с реактивом Фелинга при нагревании: а) ацетон; б) формальдегид; в) пентанон-2; г) 2-метилбутаналь; д) 2,5-диметилгексанон-3; е) ацетальдегид? Напишите уравнения реакций. Назовите продукты окисления.

110) Составьте формулу кетона, если при его окислении были получены: а) ацетон, изовалериановая и изомасляная кислоты; б) уксусная и пропионовая кислоты, оксид углерода (IV); в) уксусная, пропионовая изомасляная и изовалериановая кислоты; г) α,α-диметилпропионовая кислота и оксид углерода (IV).



## ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

При решении контрольных работ студенты выбирают свой номер варианта, который соответствует номеру в журнале.

Варианты	Номера задач									
1	1	21	41	61	81	101	48	49	50	51
2	2	22	42	62	82	102	5	6	7	8
3	3	23	43	63	83	103	21	31	41	54
4	4	24	44	64	84	104	6	26	36	46
5	5	25	45	65	85	105	10	30	40	51
6	6	26	46	66	86	106	12	22	45	55
7	7	27	47	67	87	107	1	31	61	71
8	8	28	48	68	88	108	13	33	43	89
9	9	29	49	69	89	109	14	34	54	104
10	10	30	50	70	90	110	12	32	52	62
11	11	31	51	71	91	20	7	27	47	57
12	12	32	52	72	92	40	9	29	49	69
13	13	33	53	73	93	60	19	39	59	89
14	14	34	54	74	94	80	8	28	48	68
15	15	35	55	75	95	90	4	34	54	74
16	16	36	56	73	96	95	6	36	56	86
17	17	37	57	77	97	85	2	22	42	52
18	18	38	58	78	98	75	3	33	53	73
19	19	39	59	79	99	65	4	34	84	104
20	20	40	60	80	100	55	19	89	99	110

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1) Высокомолекулярные соединения : методические указания к лабораторным работам / Л. М. Воропай, Г. А. Тихановская, М. А. Назарова, Д. С. Родыгин. – Вологда : ВоГУ, 2020. – 60 с.

2) Кудинова, Л. И. Лабораторный практикум по органической химии : учебное пособие / Л. И. Кудинова, Е. Н. Калмыкова, Т. Н. Ермолаева. – Липецк : ЛГТУ, 2006. – 102 с.

3) Степин, Б. Д. Техника лабораторного эксперимента в химии : учебное пособие для вузов / Б. Д. Степин. – Москва : Химия, 1999. – 600 с.

4) Юнникова, Л. П. Органический синтез : учебное пособие / Л. П. Юнникова, В. Ю. Горохов, Т. А. Аксентьева. – Пермь : ИПЦ Прокрость, 2017. – 126 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

### Характеристические групповые частоты органических соединений

Соединения	Тип колебания	Диапазон частот, см <sup>-1</sup>	Интенсивность*
<b>Алканы, циклоалканы</b>	Валентные С–Н		
	асимметричные	2962-2926	с - ср
	симметричные	2872-2853	с - ср
	Деформационные С–Н		
	асимметричные	1485-1430	ср
	симметричные	1380-1340	с
<b>Алкены</b>	Валентные С=С	1680-1600	пер
	Валентные =С–Н	3100-3000	ср
	Концевая винильная группа =CH <sub>2</sub>		
	асимметричные	3100	ср
	симметричные	3000	ср
<b>Z-диастереомеры</b>	Деформационные =С–Н	730-650	с
<b>E-диастереомеры</b>	Деформационные =С–Н	980-900	с
<b>Алкины</b>	Валентные С≡С	2300-2100	пер
	Валентные ≡С–Н	3333-3267	с
	Деформационные ≡С–Н	700-610	с
<b>Арены</b>	Валентные С <sub>ар</sub> –С <sub>ар</sub>	~1600	ср, пер
		~1580	
		~1500	
		~1450	
	Валентные С <sub>ар</sub> –Н	3100-3000	пер
	Деформационные С <sub>ар</sub> –Н	900-675	с, пер
<i>монозамещенные</i>	Деформационные С <sub>ар</sub> –Н	710-690 770-730	с, пер
<i>о-дизамещенные</i>	Деформационные С <sub>ар</sub> –Н	770-735	с, пер
<i>м-дизамещенные</i>	Деформационные С <sub>ар</sub> –Н	710-690 810-750	с, пер
<i>п-дизамещенные</i>	Деформационные С <sub>ар</sub> –Н	840-810	с, пер
	Обертоны деформационных колебаний С <sub>ар</sub> –Н	2000-1600	сл
<b>Спирты</b>	Свободные валентные О–Н	3650-3580	пер
	Связанные валентные О–Н	3550-3200	пер
<i>первичные</i>	Валентные С–О	~1050	с
	Деформационные О–Н	1350-1260	с

Соединения	Тип колебания	Диапазон частот, см <sup>-1</sup>	Интенсивность*
<i>вторичные</i>	Валентные C—O	~1100	с
	Деформационные O—H	1350-1260	с
<i>третичные</i>	Валентные C—O	~1150	с
	Деформационные O—H	1410-1310	с
<b>Фенолы</b>	Свободные валентные O—H	3650-3580	пер
	Связанные валентные O—H	3550-3200	пер
	Валентные C—O	1200	с
	Деформационные O—H	1410-1310	с
<b>Простые эфиры</b>	Валентные C—O—C		
<i>алифатические</i>	асимметричные	1150-1085	с
<i>алкилариловые</i>	асимметричные	1275-1200	с
	симметричные	1075-1020	с
<i>виниловые</i>	асимметричные	1225-1200	с
	симметричные	1075-1020	с
<b>Тиолы, тиофенолы</b>	Валентные S—H	2600-2550	сл
<b>Сульфоксиды</b>	Валентные S=H	1070-1030	с
<b>Сульфоны</b>	Валентные SO <sub>2</sub>		
	асимметричные	1350-1300	с
	симметричные	1160-1140	с
<b>Сульфоновые кислоты</b>	Валентные SO <sub>2</sub>		
	асимметричные	1260-1150	с
	симметричные	1080-1010	с
<b>Амины</b>	Свободные валентные N—H		
<i>первичные</i>	асимметричные	~3500	ср
	симметричные	~3400	ср
	Связанные	3400-3250	с
<i>вторичные</i>	Свободные валентные N—H	3450-3300	ср
	Связанные	3350-3200	с
	Деформационные N—H	1650-1550	с, ср
<i>алифатические</i>	Валентные C—N	1220-1020	сл
<i>ароматические</i>	Валентные C—N	1360-1280	с
<b>Соли аминов</b>	Валентные NH и RN <sup>+</sup> H <sub>3</sub>	~3000	с
	Валентные NH в R <sub>2</sub> N <sup>+</sup> H <sub>2</sub> и R <sub>3</sub> N <sup>+</sup> H	2700-2250	с
<b>Азосоединения</b>	Валентные N=N	1630-1575	пер
<b>Дiazosоединения</b>	Валентные —N <sup>+</sup> ≡N	2300-2000	пер
<b>Нитросоединения</b>	Валентные NO <sub>2</sub>		
<i>ароматические</i>	асимметричные	1570-1500	с
	симметричные	1370-1300	с
<i>алифатические</i>	асимметричные	1570-1550	с
	симметричные	1380-1370	с
<b>С-нитрозосоединения</b>	Валентные NO	1600-1500	с
<b>N-нитрозосоединения</b>	Валентные NO	1500-1430	с

Соединения	Тип колебания	Диапазон частот, см <sup>-1</sup>	Интенсивность*
<b>О-нитрозосоединения</b>			
<i>транс-форма</i>	Валентные NO	1680-1650	с
<i>цис-форма</i>	Валентные NO	1625-1610	с
<b>Нитрилы</b>	Валентные C≡N	2260-2220	ср
<b>Имины, оксимы</b>	Валентные C=N	1690-1630	пер
<b>Альдегиды</b>	Валентные C=O		
<i>алифатические</i>		1740-1720	с
<i>α,β-ненасыщенные</i>		1705-1680	с
<i>ароматические</i>		1715-1695	с
	Валентные C—H	2900-2820	сл
		2775-2700	сл
<b>Кетоны</b>	Валентные C=O		
<i>алифатические</i>		1725-1705	с
<i>алкилариловые</i>		1700-1680	с
<i>диариловые</i>		1670-1660	с
<i>1,4-хиноны</i>		1690-1660	с
<b>Карбоновые кислоты</b>	Валентные связанных OH	2700-2500	сл
	Валентные C=O		
<i>алифатические</i>		1725-1700	с
<i>α,β-ненасыщенные</i>		1715-1690	с
<i>ароматические</i>		1700-1680	с
<b>Соли карбоновых кислот</b>	Валентные C=O		
	асимметричные	1610-1650	с
	симметричные	1450-1400	с
<b>Функциональные производные карбоновых кислот</b>			
<b>Сложные эфиры</b>	Валентные C=O		
<i>алифатические</i>		1750-1735	с
<i>α,β-ненасыщенные и ароматические</i>		1730-1717	с
<b>Амиды</b>	Валентные C=O (I амидная полоса)	1700-1630	с
	Свободные валентные N—H	3500-3400	ср
	Связанные валентные N—H	3350-3140	ср
	Деформационные N—H (II амидная полоса)	1620-1510	с
<b>Ангидриды</b>	Валентные C=O		
	асимметричные	1870-1800	с
	симметричные	1790-1740	с
	Валентные C—O	1130-900	с

Соединения	Тип колебания	Диапазон частот, см <sup>-1</sup>	Интенсивность*
<b>Галогенангидриды</b>	Валентные C=O	1810-1750	с
<b>Галогенпроизводные</b>	Валентные C-F	1400-1000	с
	C-Cl	800-600	с
	C-Br	600-500	с
	C-F	~500	с

\* с – сильная, ср – средняя, сл – слабая, пер – переменная



*Учебное издание*

## **ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ**

*Практикум*

---

Подписано в печать 10.12.2020. Формат 60 × 84/16  
Уч.-изд. л. 7,45. Усл. печ. л. 8,75. Тираж 20 экз. Заказ № 40

---

ФГБОУ ВО «Вологодский государственный университет»  
160000, г. Вологда, ул. Ленина, 15