

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЬ-ФАРАБИ  
ФАКУЛЬТЕТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Кафедра химии и технологии органических веществ,  
природных соединений и полимеров

**Калугин С.Н.**

**МЕТОДИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО  
К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ**

по дисциплине Органическая химия циклических соединений

специальность -Химическая технология органических веществ

форма обучения дневное отделение

Алматы, 2025-2026

## **ВВЕДЕНИЕ**

Современные технологии производства важнейших органических веществ и материалов требуют глубоких знаний химических процессов, протекающих на всех этапах производства. Для обеспечения успешного протекания производственных процессов будущему химику-технологу необходимы глубокие знания в области синтетической органической химии.

Поэтому целью лабораторного практикума по органической химии для специальности «050721-Химическая технология органических веществ» является формирование у студентов научного подхода к планированию и организации химического эксперимента, к прогнозированию оптимальных условий его проведения.

В процессе выполнении лабораторных работ студент должен научиться осуществлять несложные синтезы, выделять из реакционной массы образующиеся продукты, очищать их и устанавливать основные физико-химические константы, пользоваться справочной химической литературой, правильно вести лабораторный журнал, должен знать методы качественного и количественного анализа основных классов органических соединений, усвоить правила безопасной работы в химической лаборатории, ознакомиться с лабораторной посудой и оборудованием.

Студент должен понимать и оценивать требования к условиям проведения реакций, протекающих по различным механизмам, уметь объяснить выбор того или иного растворителя, катализатора, температурного режима, контролировать ход химической реакции, знать достоинства и недостатки избранного метода и возможность применения других методов получения и очистки синтезируемых соединений, отчетливо представлять себе физические и химические свойства исходных и конечных продуктов.

Лабораторные занятия должны приучить студента правильно обращаться с химической посудой и оборудованием, собирать лабораторные установки, выполнять различные операции (кристаллизацию, перегонку, сушку, хроматографирование и т. д.).

## **ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ**

**К выполнению лабораторных работ по органической химии допускаются лица, прошедшие инструктаж по технике безопасности, сдавшие в оформленном виде лабораторную работу № 1 и расписавшиеся в нормативном документе отдела ТБ и ОТ.**

К выполнению последующих лабораторных работ допускаются студенты, сдавшие предыдущую работу по установленной форме отчета и сдавшие теоретическую часть выполняемой работы.

### **Форма отчета по лабораторной работе**

Студент должен научиться ясно и точно описывать проведенные им синтезы. Для этого по каждой работе составляется отчет, который заносится в рабочий журнал. Примерная форма отчета приведена ниже.

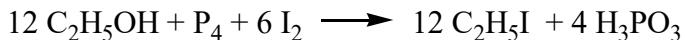
Для обеспечения безопасных условий труда в лаборатории в первую очередь необходимо, чтобы внимание студентов было полностью сосредоточено на выполняемой ими работе. Поэтому, перед тем как приступить к выполнению

лабораторной работы, студенту следует внимательно изучить пропись синтеза и обратить особое внимание на вопросы техники безопасности.

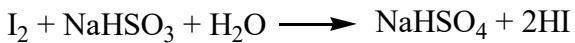
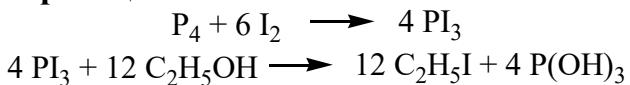
## Лабораторная работа №

### Название Синтез йодистого этила

Уравнение основной реакции (с подобранными коэффициентами):



Уравнения побочных реакций:



Литературный источник: Альбицкая В.М., Гинзбург О.Ф. и др. Лабораторные работы по органической химии – М.:Высшая школа, 1967 – С.69

### Пропись синтеза

В круглодонную колбу с красным фосфором приливают спирт и постепенно при частом встряхивании прибавляют в течение 10 мин тонко измельченный йод. Колбу время от времени охлаждают, погружая в холодную воду. Соединив колбу с обратным

водяным холодильником, реакционную смесь оставляют стоять 2 ч при частом встряхивании, после чего 2 ч нагревают на водяной бане. Далее заменяют обратный холодильник на прямой и отгоняют йодистый этил на кипящей водяной бане. Если последние порции отгоняются трудно, то водяную баню удаляют, вытирают насухо колбу и нагревают ее короткое время на асбестовой сетке.

Полученный погон, окрашенный йодом в темно-коричневый цвет, промывают несколько раз водой в делительной воронке для удаления спирта, а затем водой с добавкой нескольких капель раствора бисульфита натрия для удаления йода и, наконец, водой с добавкой нескольких капель раствора едкого натра (для нейтрализации следов НІ). Полученное бесцветное масло сушат небольшим количеством прокаленного хлористого кальция и перегоняют, нагревая колбу на кипящей водяной бане.

Температура кипения чистого йодистого этила 72°. Выход — 25 г.

### Таблица 1 - Физико-химические характеристики реагентов и продуктов реакции (литературные данные)

Название вещества	M <sub>r</sub>	т. кип., °C	т. пл., °C	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup> , г/см <sup>3</sup>
Этанол	46,07	78,39	-114,15	1,3611	0,7893
Йод	153,81	185,5	113,6	-	4,94

Фосфор красный	30,98	-	593 <sup>4,36</sup>	-	2÷2,4
Йодистый этил	155,96	-108,5	72,2	1,5133	1.933

**Таблица 2 - Расчет количеств исходных веществ**

Название вещества	Количество по методике			Предленено взять преподавателем		
	Г	МЛ	МОЛЬ	Г	МЛ	МОЛЬ
Этанол	19,7	25	0,43	7,9	10	0,17
Йод	25,0	-	0,16	10,0	-	0,065
Фосфор красный	2,5	-	0,08	1,0	-	0,032
Бисульфит натрия (1 М раствор)	50	50	-	-	20	-
Хлористый кальций	5	-	-	2	-	-
Вода	100	100	-	40	40	-

**Список химической посуды и оборудования**

Круглодонная колба на 50 мл

Обратный холодильник

Прямой холодильник

Аллонж

Плоскодонные колбы на 100-250 мл

Насадка для перегонки

Термометр, шкала деления 0-100<sup>0</sup>C

Мерные цилиндры на 25 мл

Делительная воронка

Химическая воронка

Перегонная колба

Электрическая плитка, мощностью 0,8 кВт

Фарфоровая чашка

Фильтры

Водяная баня

Колотый лед или снег

Рефрактометр

Весы

**Подробное описание проделанной экспериментальной работы**

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, поместил 1,0 г красного фосфора и 10 мл этилового спирта. К содержимому колбы добавил небольшое количество, измельченного в ступке, йода. Наблюдалось разогревание колбы. Поэтому колбу охлаждал в бане со льдом и водой (снегом). После прекращения разогревания добавил снова небольшое количество йода и охлаждал колбу в бане. В течение 15 минут добавил всего 10 г йода. Содержимое колбы имело темно-коричневый цвет.

Колбу нагревал при частом встряхивании в течение 2 часов на водяной бане. Затем собрал установку для перегонки и провожу отгонку из колбы, в которой проводил синтез. В приемнике собрал светло-коричневый отгон. Масса остатка в колбе, в которой проводили синтез, равна 2,3 г.

Светло-коричневый отгон перелил в делительную воронку и прилил к нему 50 мл 1 М раствора бисульфита натрия. После встряхивания нижний слой обесцвеклся. После расслоения слои разделил. Нижний слой промыл дважды водой (по 50 мл) и слил в плоскодонную колбу. Туда добавил 5 г хлористого кальция.

После сушки в течение часа фильтрую сырой продукт в перегонную колбу. Масса хлористого кальция - 5,1 г.

Провел перегонку сырого продукта. Отгонка началась при  $t=65^{\circ}\text{C}$ . Собрал 1,5 г предгона. Когда температура поднялась до  $69\text{-}70^{\circ}\text{C}$  колбу с предгоном заменил на чистую и собрал 8,5 г йодистого этила.  $n_D^{20} = 1,5128$ . Остаток в перегонной колбе -2 г.

**Таблица 3 – Материальный баланс**

Название вещества	Взято		Название вещества	Получено	
	Г	МОЛЬ		Г	МОЛЬ
Этанол	7,9	0,17	Йодистый этил	8,5	0,054
Йод	10,0	0,065	Остаток в колбе синтеза	2,3	
Фосфор красный	1,0	0,032	Бисульфит натрия (1 М раствор)	57	
Бисульфит натрия (1 М раствор)	50		Хлористый кальций	5,1	
Хлористый кальций	5,0		Вода	103	
Вода	100		Предгон	1,5	
			Остаток в перегонной колбе	2	
<b>ИТОГО</b>	<b>182,9 (100 %)</b>		<b>ИТОГО</b>	<b>178,4 (97,5 %)</b>	

Выход йодистого этила по этанолу – 31,8%

Выход йодистого этила по йоду - 83,1%

Выход йодистого этила по методике – 85 %

**Объяснение в случае низкого выхода продукта реакции (меньше 50% от теоретически возможного).**

Продукт сдан (дата)

Лаборант \_\_\_\_\_ (роспись)

Работа принята преподавателем (дата) \_\_\_\_\_ (роспись)

В рабочем журнале указывают номер и название лабораторной работы, уравнения основной и побочных реакций, пропись синтеза заданного вещества и литературный источник, откуда взята пропись (руководство или журнал, том, страница, год и место издания). Далее приводятся физико-химические

характеристики реагентов и продуктов реакции, расчет реагентов и список необходимой химической посуды и оборудования.

После проверки расчетов преподавателем или лаборантом студент приступает к эксперименту.

Описание лабораторной работы ведется в процессе ее выполнения. При этом описывается лишь то, что было сделано в действительности. В описании должно быть отражено, происходило ли в ходе реакции появление или исчезновение окраски или осадка, выделение газа, самопроизвольное повышение температуры и т.д., как контролировалось течение реакции, как определялся ее конец. Если очистка вещества проводилась перегонкой, то в отчете указывают, какое количество вещества было взято для перегонки, число и массу выделенных фракций, температуру их кипения. При описании кристаллизации указывают количество взятого препарата и растворителя, температуру плавления до и после кристаллизации, количество препарата, полученного после кристаллизации. В описании работы должны быть также указаны количества реагентов, вспомогательных веществ, отходов, остатков и предгонов.

Затем составляется материальный баланс. В таблицу вносят количество реагентов, вспомогательных веществ и конечных продуктов (в граммах и молях). Подсчитывается суммарное количество взятых и полученных веществ.

Расхождение между количеством взятых и полученных веществ не должно быть больше 10%. Этот показатель является *критерием аккуратности проведенной экспериментальной работы*. Если расхождение будет больше 10%, то необходимо снижать оценку работы.

*Критерием эффективности проведенной работы* является выход продукта по методике. Если выход продукта по методике меньше 50%, то работа считается неудовлетворительной.

В отчете также приводятся выходы продукта по исходным реагентам и объяснение в случае низкого теоретического выхода продукта. Низкие теоретические выходы свидетельствуют о неэффективности самой методики синтеза.

Выполнив лабораторную работу, студент обязан сдать преподавателю отчет по работе, а лаборанту - синтезированное вещество.

Прием работы преподавателем включает в себя: проверку формы отчета, анализ таблицы материального баланса, определение аккуратности и эффективности проведенной работы, беседу со студентом, выполнившим работу. По результатам собеседования преподаватель принимает решение о приеме работы.

Преподаватель обязан расписаться о приеме лабораторной работы, указав дату сдачи, и дать разрешение на выполнение следующей работы. Приступить к следующей лабораторной работе без разрешения преподавателя запрещается.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА»**

### **1.1 Техника безопасности в химической лаборатории**

Приступая к работе по органическому синтезу, в первую очередь необходимо твердо усвоить общие правила работы в лаборатории органического синтеза,

правила техники безопасности, знать меры предупреждения и предотвращения несчастных случаев, помнить, что беспорядочность, поспешность, неряшливость могут привести к порче работы и даже к несчастным случаям.

К работе в химической лаборатории могут быть допущены только лица, прошедшие полный инструктаж, сдавшие экзамен по ТБ и ОТ и обученные безопасным методам работы. Инструктируемый должен изучить свойства важнейших химических веществ, с которыми он будет работать; обращение с лабораторной посудой и основными приборами; возможные вредности; средства профилактики отравлений и первой помощи; противопожарный инвентарь и правила пользования им.

Ответственным за соблюдение правил техники безопасности и пожарной безопасности в лаборатории являются преподаватель и лаборант, ведущие лабораторные занятия. По всем работам, проводимым в лаборатории, должны быть разработаны подробные инструкции по технике безопасности, которые должны находиться на рабочих местах лаборатории.

В каждой лаборатории должна быть вывешена надпись с фамилией сотрудника, ответственного за соблюдение правил техники безопасности и пожарной безопасности.

Методические основы стандартизации в области безопасности труда изложены в следующих Государственных стандартах:

ГОСТ 12.0.001—82. Основные положения;

ГОСТ 12.0.002—80. Термины и определения;

ГОСТ 12.0.003—74. Опасные и вредные производственные факторы.

Классификация;

ГОСТ 12.0.004—79. Организация обучения работающих безопасности труда. Общие положения.

Основные положения, о которых студент должен помнить всегда при выполнении практикума по органической химии, приведены ниже.

1. Все работы в лаборатории должны проводиться в хлопчатобумажных халатах, застегивающихся спереди.
2. Для защиты глаз от химических ожогов и механических повреждений следует пользоваться очками типа ОЗО (открытые защитные очки) или защитной маской из органического стекла С-40.
3. Для защиты органов дыхания, глаз и кожи лица от воздействия содержащихся в воздухе вредных веществ использовать промышленные фильтрующие противогазы. При этом каждый студент должен знать размер пригодного для него шлема-маски противогаза.
4. От действия агрессивных веществ необходимо защищать руки резиновыми анатомическими или кислотоцелочестойкими перчатками.
5. При работе в лаборатории органической химии всегда нужно помнить, что органические соединения в той или иной мере ядовиты и взрывоопасны. Поэтому необходимо соблюдать чистоту, аккуратность, быть внимательным, не допускать соприкосновения веществ с кожей, не трогать руками лицо и глаза, не принимать пищи во время работы.
6. Категорически запрещается оставлять действующие приборы без наблюдения и одному работать в лаборатории.
7. На всех банках, склянках и на любой другой посуде, в которой хранятся реактивы, должно быть указано их название. Пользоваться реактивами неизвестного

- происхождения категорически запрещается.
8. Нельзя производить какие бы ни было опыты в загрязненной посуде. Посуду следует мыть сейчас же после окончания опыта.
  9. Нельзя наклоняться над сосудом, в котором что-либо кипит или в который наливается какая-нибудь жидкость (особенно едкая). При нагревании жидкости в пробирке отверстие ее не должно быть направлено ни на кого из работающих в лаборатории.
  10. Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус. Ниюхать вещества можно только, если есть полная уверенность, что они не ядовиты. При этом, не делая глубокого вдоха, не наклоняясь над сосудом, следует направлять к себе пары или газы движением руки.
  11. При работе со стеклом и химической посудой необходимо соблюдать правила предосторожности во избежание ранения осколками стекла. Тонкостенную химическую посуду нагревают не на открытом огне, а на асбестовой сетке; причем необходимо следить, чтобы ни с одной стороны сосуда пламя горелки не выбивалось из-под сетки, так как в результате неравномерного нагревания сосуд может лопнуть. Большие химические стаканы с жидкостями следует поднимать только двумя руками, поддерживая стакан одной рукой за дно.
  12. Острые края стеклянных трубок должны быть оплавлены на газовом пламени. При разламывании надрезанных стеклянных трубок их нужно растягивать, а не сгибать, защитив руки полотенцем. Вставляя стеклянную трубку в резиновую пробку, нужно обернуть трубку полотенцем, держать как можно ближе к вставляемому концу и не проталкивать ее, а ввинчивать, смочив водой, вазелином или глицерином. Конец трубки необходимо предварительно оплавить.
  13. Перед тем как начать загрузку реагентов, нужно тщательно осмотреть прибор и убедиться в том, что он правильно собран, а при наличии мешалки проверить ее работу. Внутреннее пространство любого прибора, не предназначенного для работы под давлением или под вакуумом, во избежание взрыва всегда должно иметь сообщение с атмосферой.
  14. Работу с запаянными трубками, автоклавами и баллонами со сжатыми и сжиженными газами можно производить только после изучения специальных инструкций по технике безопасности.
  15. При работе с газовыми горелками необходимо следить за тем, чтобы:
    - а) газовые горелки стояли на керамической или асбестовой подставке;
    - б) поблизости не было легковоспламеняющихся веществ;
    - в) пламя не отрывалось от горелки и не проскаивало внутрь нее. В последнем случае горелку нужно погасить, дать остыть и лишь затем зажечь. Нельзя держать без надобности на столах зажженные горелки.
  16. Отсасывать воздух из вакуум-эксикатора можно только с помощью водоструйного насоса. При этом вакуум-эксикатор нужно обернуть полотенцем или накрыть матерчатым колпаком. Колбу для фильтрования под вакуумом (колбу Бунзена) объемом более 1 л также необходимо обворачивать полотенцем.
  17. Перед тем как приступить к вакуум-перегонке, нужно изучить специальную инструкцию по технике безопасности.
  18. Во время работы дверцы вытяжного шкафа нельзя открывать больше чем на V<sub>3</sub> рабочего сечения шкафа. Категорически запрещается производить работу в

вытяжном шкафу с полностью поднятыми дверцами, просовывать голову внутрь вытяжного шкафа.

При

вспышках в вытяжном шкафу немедленно выключить вентиляцию и закрыть дроссель-клапан, так как в противном случае пожар может распространиться по вентиляционному каналу.

19. Переливать кислоты или растворы щелочей, проводить щелочное плавление или реакции, сопровождающиеся бурным вскипанием, можно только в вытяжном шкафу, закрыв дверцу шкафа так, чтобы лицо было защищено от возможных брызг. При этом нужно находиться в защитных очках или надеть защитный щиток С-40.

20. Большие бутыли с концентрированными кислотами, щелочами I и аммиаком следует держать в корзинах или в деревянной обрешетке. При переносе или переливании этих веществ из больших бутылей в меньшие сосуды через сифон и воронку необходимо пользоваться защитными очками, резиновыми перчатками, фартуком и резиновыми сапогами.

21. Если нужно смешать две жидкости, то жидкость с большей плотностью приливают при перемешивании к жидкости с меньшей плотностью.

При разбавлении концентрированной серной кислоты, при смешивании концентрированной серной и азотной кислот и вообще, если смешивание веществ сопровождается выделением теплоты, можно пользоваться только тонкостенной химической посудой из стекла или фарфоровой посудой.

22. Не нейтрализованные едкие отработанные жидкости категорически запрещается выливать в раковину. Их надо предварительно нейтрализовать или сливать в специальные бутыли.

23. С хлором, бромом, диоксидом серы, оксидами азота, сероводородом, фосгеном и всеми другими веществами, пары которых ядовиты или дурно пахнут, необходимо работать в вытяжном шкафу, проверив предварительно, хорошо ли он действует. При этом дверцы шкафа должны быть закрыты так, чтобы внизу оставалась небольшая щель. В этом случае воздух из помещения удаляется с большей скоростью и вредные пары из шкафа не попадают в помещение.

В каждой лаборатории должно быть несколько противогазов на случай аварии, сопровождающейся выделением ядовитых газов.

24. При работе с бромом следует помнить, что это очень ядовитое вещество, сильно действующее на слизистые оболочки и вызывающее трудно заживающие ожоги. Все работы с бромом проводят в вытяжном шкафу, предварительно проверив действие вентиляции. При переливании брома необходимо надевать резиновые перчатки, а также беречь глаза от паров брома. Из препараторской бром получают только в толстостенной посуде со стеклянной пробкой. Переливание брома в капельную воронку производят под тягой, пользуясь при этом стеклянной воронкой, причем необходимо предварительно проверить действие крана капельной воронки и смазать его.

25. Все работы с легко воспламеняющимися жидкостями должны проводиться только в вытяжном шкафу. При этом по соседству не должно быть открытого огня и включенных плиток. Нагревать такие жидкости можно лишь на банях, заполненных соответствующим теплоносителем.

26. Эфир нагревать можно только горячей водой, которую нагревают на другом рабочем месте. Пары эфира тяжелее воздуха и стелются по столу, что

может привести к пожару и взрыву при наличии открытого огня. При перегонке эфира над металлическим натрием нельзя нагревать перегонную колбу с эфиром на водяной бане; перегонку следует вести на песчаной бане, нагретой не выше 50—60 °С. При перегонке старых запасов эфира, во избежание взрыва, из них предварительно надо удалить пероксидные соединения, например, взбалтыванием с раствором железного купороса. Нельзя отгонять эфир из перегонной колбы досуха и собирать большие количества отогнанного эфира в один приемник (не более 300—400 мл).

27. Хранить эфир (особенно абсолютный) можно только в толстостенных бутылях, лучше из темного стекла, закрытых корковой пробкой с хлоркальциевой трубкой.
28. Категорически запрещается выливать в канализацию отходы различных горючих органических растворителей, в том числе и смешивающихся с водой. Их нужно сливать в специальные бутыли.
29. При работах с металлическим натрием необходимо следить, чтобы на столе не оказалось даже самых незначительных количеств воды, чтобы вблизи не было брызгающих шлангов от холодильников, открытых водопроводных кранов. Резать натрий можно только на сухой белой бумаге, надев очки и не прикасаясь к натрию незащищенными руками. По окончании работы необходимо тщательно собрать все остатки непрореагировавшего натрия в банку с керосином и сдать препаратору. Перед мытьем посуды, в которой производилась работа с натрием, тщательно проверяет, не осталось ли в ней хоть самое незначительное количество металлического натрия. Мелкие остатки непрореагировавшего натрия в реакционных сосудах уничтожают, растворяя их в спирте этиловом, вторичном бутиловом.
30. Во всех лабораториях должны быть противопожарные асbestosовые одеяла, ящики с песком, совок, углекислотные огнетушители емкостью 2,5 и 8 л (ОУ-2, ОУ-5, ОУ-8).

В случае возникновения пожара надо прежде всего погасить горелки, выключить газ и плитки, унести находящиеся поблизости горючие вещества, а затем тушить пламя углекислотным огнетушителем, песком или используя противопожарное асbestosовое одеяло. Песок применяют при загорании небольших количеств веществ. Углекислотные огнетушители служат для тех же целей, но при больших очагах пожара, а также для тушения электропроводки и электроустановок.

Воду нельзя применять для тушения горящих жидкостей, не смешивающихся с водой. Будучи легче воды, они образуют на ее поверхности тонкую пленку, что приводит к распространению и усилению пожара. Водой нельзя тушить электропроводку и электроустановки, находящиеся под напряжением.

Если загорелась одежда, то на пострадавшего следует набросить противопожарное асbestosовое одеяло. Пострадавший должен броситься на пол, и, перекатываясь по полу, гасить горящую одежду. Пострадавшему нельзя давать бежать.

Нарушение правил техники безопасности приводит к несчастным случаям. При термических ожогах I степени (краснота, незначительная припухлость) обожженное место следует протереть спиртом. При ожогах II и III степени наложить стерильную повязку или закрыть обожженные участки чистой тканью. Обожженную конечность следует освободить от тесной одежды, так как после

ожога может развиться отек. При значительных по площади ожогах пострадавшего следует уложить.

При попадании щелочи или кислоты на кожу обожженное место нужно промывать струей воды в течение 20—30 мин, а в случае сильных поражений промывание следует вести до 1,5—2 ч (вода не должна быть холодной). После тщательного промывания обожженных мест водой с пострадавшим поступают так же, как и в случае термических ожогов.

При попадании щелочи или кислоты в глаз нужно промывать его длительное время большим количеством воды, направляя нерезкую струю прямо в глаз. Вода должна иметь комнатную температуру.

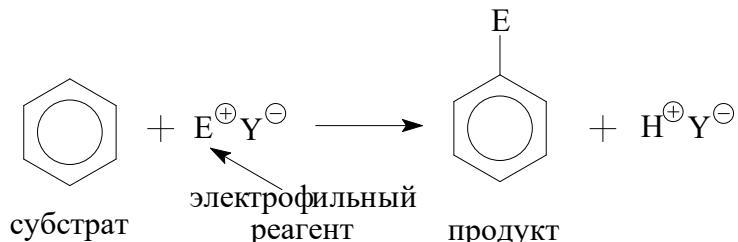
При ожогах фенолом и бромом пораженное место следует обрабатывать длительное время спиртом. При порезах и ссадинах край раны смазать иодом и наложить стерильную повязку.

Во всех случаях после оказания первой помощи пострадавший должен быть направлен в медпункт.

## ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

### Общая характеристика $S_E$ -реакций

Реакции электрофильного замещения, обозначаемые символом  $S_E$ , на примере бензола можно представить следующей схемой:

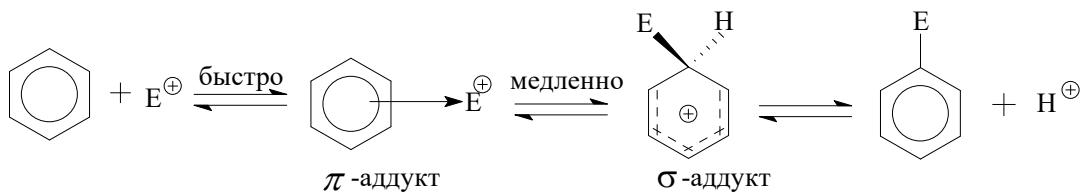


К этим реакциям относятся реакции нитрования, сульфирования, галогенирования, алкилирования и ацилирования ароматических соединений.

Электрофильными реагентами ( $E^+$ ) являются частицы, обладающие высоким сродством к электронам. Это могут быть как положительно заряженные частицы (катионы  $NO_2^+$ ,  $Br^+$ ,  $CH_3^+$  и др.), так и нейтральные молекулы ( $SO_3$ ).

Склонность ароматических соединений к реакциям электрофильного замещения объясняется тем, что эти реакции, в отличие от реакций присоединения, не ведут к нарушению устойчивой ароматической системы и, следовательно, не требуют дополнительного расхода энергии.

Реакции  $S_E$  представляют собой многостадийные процессы, в ходе которых образуются различные интермедиаты:



Первая стадия – образование  $\pi$ -аддукта, включает взаимодействие электрофильного реагента с делокализованной шестиэлектронной системой  $\pi$ -электронов ароматического ядра. Эта стадия осуществляется всегда быстро и обратимо. При этом происходит лишь незначительная поляризация  $\pi$ -электронного облака.

Вторая стадия заключается в перестройке  $\pi$ -аддукта в карбениевый кation, который называется  $\sigma$ -аддуктом. В  $\sigma$ -аддукте ароматический секстет электронов нарушен: четыре из шести  $\pi$ -электронов делокализованы по *p*-орбиталям пяти C-атомов, а шестой атом углерода образует  $\sigma$ -связь с электрофилом за счет двух электронов и переходит из  $sp^2$ - в  $sp^3$ -гибридное состояние. Третья стадия реакции – отщепление протона и образование молекулы замещенного бензола.

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

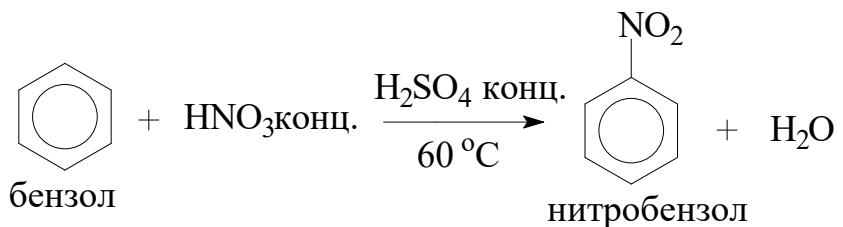
Активирующее или дезактивирующее действие заместителей в ароматическом кольце распространяется *неравномерно* на остальные пять атомов углерода, вследствие чего *направление* атаки электрофила также зависит от природы имеющегося в ароматическом кольце заместителя. По своему ориентирующему действию все заместители подразделяются на две группы: направляющие атаку следующего электрофильного реагента в *ортого*- и *пара*-положения к себе (заместители I-го рода) и направляющие в *мета*-положение ароматического кольца (заместители II-го рода).

К первой группе относятся все электронодонорные заместители и галогены. Ко второй группе относятся электроноакцепторные заместители, за исключением галогенов.

## ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ. РЕАКЦИИ НИТРОВАНИЯ

Нитрованием называется замещение атома водорода или других групп в органическом соединении на нитрогруппу ( $\text{NO}_2$ ). Нитрование органических

соединений важнейшая реакция органического синтеза, имеющая широкое применение в промышленности и лабораторной практике. Из бензола в реакции нитрования получается нитробензол:

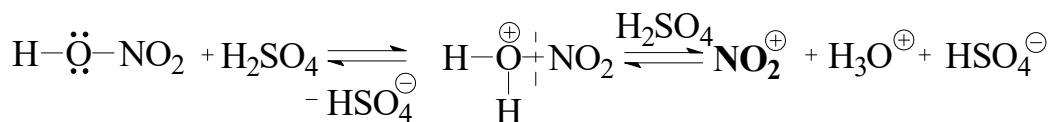


Условия, в которых проводится реакция нитрования, зависят от реакционной способности соединения в S<sub>E</sub>-реакциях (от природы заместителя в ароматическом ядре) и склонности ароматического соединения к реакциям окисления под действием азотной кислоты, входящей в состав нитрующего агента.

В качестве электрофильной частицы в реакциях нитрования выступает катион нитрония  $\text{NO}_2^+$ . В зависимости от природы субстрата для генерирования данной активной кинетической частицы используются различные реагенты, которые по нитрующей активности можно расположить в следующем порядке:



Для нитрования самого бензола используется смесь концентрированных азотной и серной кислот (нитрующая смесь). Роль катализатора (серной кислоты) при этом можно отобразить следующим кислотно-основным взаимодействием, приводящим к получению катиона нитрония:



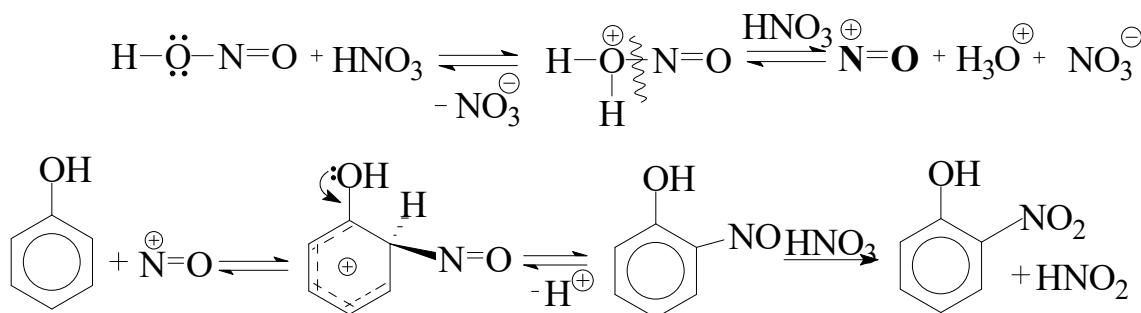
Использование растворов солей азотной кислоты в концентрированной серной кислоте для нитрования производных бензола, содержащих электроноакцепторные заместители (нитробензол, бензальдегид, бензойная кислота), позволяет усилить нитрующие свойства реагента по сравнению с нитрующей смесью. В таком случае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



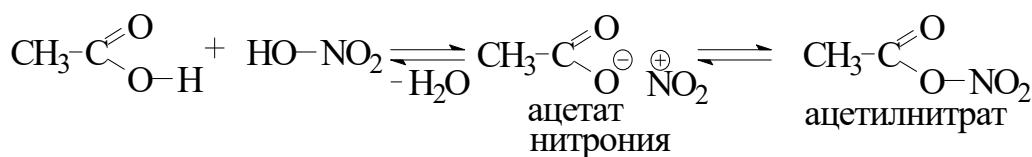
Менее активной в реакции нитрования производных бензола является концентрированная азотная кислота. В данном случае образование катиона нитрония происходит в результате аутопротонирования азотной кислоты:



Генерирование электрофила в разбавленных растворах азотной кислоты процесс неоднозначный. В случае фенола предполагается, что электрофильным реагентом в данной реакции является катион нитрозония ( $\text{NO}^+$ ), образование которого является результатом окисления фенола азотной кислотой с образованием азотистой кислоты, из которой в результате протонирования и дегидратации и образуется эта частица:



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



При проведении реакций нитрования можно изменять: 1) электрофильную активность нитрующего агента; 2) концентрацию нитрующего агента; 3) температурный режим осуществления реакции; 4) длительность реакции; 5) растворитель.

## 1,3-Динитробензол

**Внимание!** Синтез проводить в вытяжном шкафу, строго соблюдая правила работы с концентрированными кислотами и нитросоединениями.

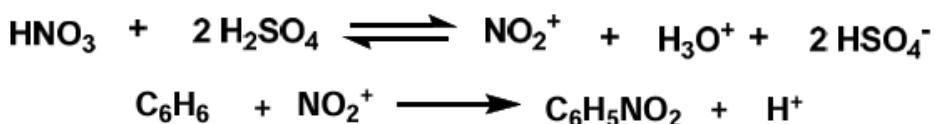
*Приготовление исходных реагентов.* В фарфоровый стакан объемом 100 мл помещают 10 г нитробензола и 25 мл серной кислоты ( $d_4^{20} 1,84$ ). В жидкость погружают термометр и нагревают смесь на электрической плите до 80–90°C. На листке фильтровальной бумаги взвешивают 12,5 г нитрата натрия.

*Осуществление реакции.* К горячей смеси нитробензола и серной кислоты небольшими порциями шпателем добавляют натрий-нитрат, тщательно перемешивая после введения очередной порции. При этом начинает протекать экзотермическая реакция нитрования и температура повышается. Объем добавляемых порций соли регулируют таким образом, чтобы температура смеси не превышала 130°C. После добавления всего нитрата реакционную смесь нагревают еще в течение 30 мин, периодически перемешивая и поддерживая температуру 110–130°C. Реакцию считают законченной, если капля реакционной смеси, помещенная в холодную воду, застывает на поверхности в виде бледно-желтых кристаллов. Если же в воде появляются капли нитробензола, опускающиеся на дно, то нагревание следует продолжить.

*Выделение «сырого» 1,3-динитробензола.* Реакционную смесь охлаждают до 70°C и при перемешивании выливают в стакан со 130 г толченого льда. Выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера (см. рис. П.8), промывают водой до нейтральной реакции промывных вод и отжимают на фильтре.

*Окончательная очистка.* Продукт перекристаллизовывают из этанола, высушивают, взвешивают и определяют  $T_{\text{пл}}$ . Выход 80%,  $T_{\text{пл}} 90^{\circ}\text{C}$ .

## НИТРОБЕНЗОЛ



### Реактивы:

Бензол ( $d_4^{20} = 0.879$ )	0.17 моля
Азотная кислота, конц. (1.4 г/см <sup>3</sup> )	17 мл
Серная кислота, конц. (1.84 г/см <sup>3</sup> )	22 мл

### Техника безопасности:

В работе используются концентрированные серная и азотная кислоты. Необходимо соблюдать осторожность и избегать их попадания на одежду и открытые участки тела.

### Подготовка прибора для проведения реакции.

В штативе, расположенному под тягой, над магнитной мешалкой закрепляют трехгорлую круглодонную колбу емкостью 150 мл, снабженную термометром, доходящим почти до дна сосуда, обратным холодильником и капельной воронкой.

### Проведение синтеза.

В плоскодонной колбе, охлаждаемой холодной водой, под тягой осторожно, при перемешивании к 17 мл азотной кислоты приливают 22 мл серной кислоты.

Нитрующей смеси дают остыть до комнатной температуры и, удалив капельную воронку, помещают в реакционную колбу.

Затем к нитрующей смеси при помощи капельной воронки добавляют 0.17 моля бензола с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала 50-60°C.

*Обязательным условием успешного протекания реакции является интенсивное перемешивание. Повышение температуры способствует течению побочных реакций, в частности, образованию динитробензолов. При слишком бурном течении реакции колбу охлаждают в холодной водяной бане.*

После того, как весь бензол добавлен, для завершения реакции колбу нагревают на водяной бане при 60°C в течение 30 мин.

#### **Выделение и очистка нитробензола.**

Охлажденную реакционную смесь переливают в делительную воронку и отделяют нижний кислотный слой от верхнего, содержащего нитробензол. Нитробензол промывают сначала водой (продукт в нижнем слое!), затем 5%-ным раствором карбоната натрия несколько раз, пока промывная жидкость не будет иметь нейтральной или щелочной реакции, затем снова водой. Нитробензол помещают в сухую плоскодонную колбу и сушат хлоридом кальция. Высушенный нитробензол отфильтровывают в колбу Арбузова и перегоняют в вакууме.

Перегонка досуха не рекомендуется во избежание разложения менее летучего побочного продукта - динитробензола.

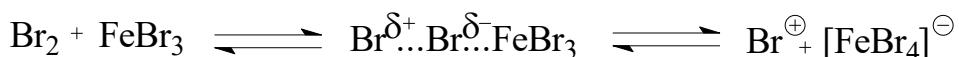
Выход нитробензола 80%.

Нитробензол представляет собой бесцветную или зеленовато-желтую маслянистую жидкость с запахом горького миндаля, т.пл. 5.85 °C, т.кип. 211°C, 108.2°C/30 мм.рт.ст., 85°C/10 мм.рт.ст.;  $d_4^{20}$  1.2037;  $n_D^{20} = 1.5530$ . Плохо растворим в воде (0.19% по массе при 20 °C, 0.8% при 80 °C); смешивается во всех отношениях с диэтиловым эфиром, бензолом; хорошо растворяется в др. орг. растворителях, перегоняется с водяным паром.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА. ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ АРЕНОВ**

Галогенированием называют реакцию замещения одного или нескольких атомов водорода в ароматическом кольце на атом галогена.

Среди реакций галогенирования ароматических соединений наиболее часто используют хлорирование и бромирование. Бензол и его гомологи галогенируются молекулярным хлором или бромом в присутствии катализатора – кислот Льюиса ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$  и др.). Активными электрофильными частицами в этих реакциях являются катионы галогенов или положительно поляризованные концы диполей (  $\text{X}^{\delta+} \dots \text{X}^{\delta-}$  ). Роль катализатора в этих реакциях состоит в поляризации молекулы галогена:



Далее  $S_E$  - реакция идет обычным путем через последовательные стадии образование  $\pi$ - и  $\sigma$ -аддуктов, превращающихся в конечный арилгалогенид путем выброса протона. Если в ароматическом кольце присутствуют электронодонорные заместители, такие как амино- или гидроксильная группы, то галогенирование настолько облегчается, что позволяет провести реакцию в мягких условиях и без катализатора (1–3%-ный раствор брома, 20°C). Реакция бромирования анилина и фенола идет так быстро, что сразу приводит к получению соответствующего трибромпроизводного.

Иодирование ароматических соединений используется значительно реже. Катион иода ( $I^+$ ) является самым слабым электрофилом среди галогенов и прямое иодирование возможно только для соединений, содержащих сильные электронодонорные заместители в ароматическом кольце, например, фенола или анилина. Иодирование осуществляется в отсутствии катализатора, в водной среде, но с добавлением натрий-гидрокарбоната. Основание необходимо для нейтрализации иодоводородной кислоты ( $HI$ ), выделяющейся в ходе реакции, чтобы воспрепятствовать проявлению восстановительных свойств этой кислотой.

## 2,4,6-Триброманилин

**Внимание!** Все работы с бромом проводить в активно вентилируемом вытяжном шкафу! Под руками иметь восстановитель брома – 10%-ный раствор тиосульфата натрия или сульфита натрия. Всю использованную для бромирования посуду промывают сначала раствором восстановителя в вытяжном шкафу и только после этого выносят из-под тяги.

*Приготовление растворов реагирующих веществ.* В химический стакан объемом 200 мл наливают 75 мл воды, добавляют 2,5 мл HCl ( $d_4^{20} 1,14$ ) и вносят при перемешивании (можно на магнитной мешалке) 2,5 г анилина, добиваясь его полного растворения. Раствор брома готовят в конической колбе на 100 мл, в которую наливают 50 мл воды, добавляют 4,8 мл брома и небольшими порциями, перемешивая, калий-бромид до полного растворения брома. Раствор брома переносят в капельную воронку, проверенную на герметичность (рис. П.10).

*Осуществление реакции.* К раствору анилина в подкисленной воде при перемешивании из капельной воронки при капывают бромную воду. При этом окраска брома исчезает и выпадает белый осадок.

*Выделение «сырого» 2,4,6-триброманилина из смеси.* Остатки брома в реакционной смеси (желтый цвет!) восстанавливают, добавляя раствор тиосульфата натрия до обесцвечивания раствора и осадка. После чего осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера (рис. П.8) и промывают водой до нейтральной среды промывных вод.

*Окончательная очистка.* Сырой продукт перекристаллизовывают из этилового спирта, высушивают и определяют  $T_{пл}$ . Выход 80%,  $T_{пл}$  118–119°C.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ**

### **БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА ИЗ ТОЛУОЛА**

#### **Реактивы:**

Толуол ( $d_4^{20} = 0.8669$ )	0.11 моля
Перманганат калия	0.22 моля
Соляная кислота, конц.	5 мл

#### **Техника безопасности:**

В работе используется концентрированная соляная кислота. Необходимо соблюдать осторожность и не допускать ее попадания на одежду и открытые участки тела.

#### **Подготовка прибора для проведения реакции.**

В штативе закрепляют круглодонную колбу емкостью 1 л, расположенную над электрической плиткой. В колбу помещают 700 мл воды, 0.11 моля толуола и 0.22 моля мелко растертого перманганата калия.

#### **Проведение синтеза.**

В колбу помещают несколько кусочков пористого фарфора. Смесь нагревают до кипения в течение 4 часов (примечание 1).

Если реакционная смесь остается окрашенной по истечении этого времени, в еще горячую массу добавляют 3-5 мл этанола. Смесь охлаждают, выпавший осадок оксида марганца (IV) отфильтровывают и дважды промывают порциями теплой воды по 10-15 мл.

Фильтрат упаривают до объема 100 – 150 мл и подкисляют соляной кислотой до сильно кислой реакции (по лакмусу).

#### **Выделение бензойной кислоты.**

Осадок бензойной кислоты фильтруют через воронку Бюхнера, промывают небольшой порцией холодной воды и высушивают.

*Примечание 1. Поскольку реакция протекает в гетерогенной системе, то для ускорения процесса можно добавить катализатор межфазного переноса (соль трибутиламина).*

*Бензойная кислота представляет собой кристаллическое вещество белого цвета. т.пл. 120°C.*

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА. РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ**

### **ПОЛУЧЕНИЕ АНИЛИНА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ НИТРОБЕНЗОЛА ЖЕЛЕЗОМ**

#### **Реактивы:**

Нитробензол ( $d_4^{20} = 1.2037$ )	0.1 моля
Железные опилки	0.34 моль
Соляная кислота, конц. ( $1.19 \text{ г}/\text{см}^3$ )	56 мл
Гидроокись натрия, 40%-ный раствор	
Хлорид натрия	

### **Техника безопасности:**

Работу необходимо выполнять под тягой.

### **Подготовка прибора для проведения синтеза.**

В штативе закрепляют круглодонную колбу емкостью 150 мл, снабженную обратным воздушным холодильником.

### **Проведение синтеза.**

В колбе смешивают 0.1 моля нитробензола и 0.34 моль железных опилок. Затем постепенно, небольшими порциями приливают через обратный холодильник 56 мл концентрированной соляной кислоты, постоянно встряхивая содержимое колбы. Если реакция идет слишком бурно, реакционную смесь охлаждают в водяной бане. После прибавления всей соляной кислоты колбу нагревают на кипящей водяной бане 0.5 ч при периодическом встряхивании.

Об окончании реакции восстановления судят по исчезновению запаха нитробензола (запах горького миндаля).

### **Выделение и очистка анилина.**

Собирают прибор для перегонки с водяным паром, используя в качестве перегонной колбу с реакционной смесью. Еще горячую смесь медленно нейтрализуют 40%-ным раствором гидроксида натрия до щелочной реакции по лакмусу и из этой же колбы отгоняют с водяным паром анилин. Перегонку ведут до тех пор, пока дистиллят не станет совсем прозрачным.

Из полученного раствора анилин высаливают насыщением хлоридом натрия (на 100 мл дистиллята прибавляют 20 г соли).

Анилин отделяют в делительной воронке, сушат твердой гидроокисью натрия. Выход 95%.

Анилин — бесцветная жидкость с характерным запахом, темнеет на свету и на воздухе, ограниченно растворим в воде (3% при 20°C и 6% при 100°C), смешивается со спиртом, эфиром, бензолом.

т.пл – 6.15°C, т.кип. 184.4°C,  $d_4^{20} = 1.0217$  г/см<sup>3</sup>,  $n_D^{20} = 1.5863$ .

**Примечание.** Анилин является сильным ядом!

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА. СУЛЬФИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.**

### **СУЛЬФАНИЛОВАЯ КИСЛОТА**

#### **Реактивы:**

Анилин ( $d_4^{20} = 1.0217$ ) 0.1 моля

Серная кислота, конц. (1.84 г/см<sup>3</sup>) 16.3 мл

### **Техника безопасности:**

В работе используется концентрированная серная кислота. Необходимо соблюдать осторожность и не допускать ее попадания на одежду и открытые участки тела.

### **Подготовка прибора для проведения реакции.**

Под тягой в штативе над электрической плиткой закрепляют круглодонную колбу на 100 мл, снабженную двурогим форштоссом. Центральное отверстие форштосса снабжают термометром на 200°C, доходящий до дна колбы, а в боковое – воздушным холодильником Либиха.

### Проведение синтеза.

В колбу наливают 0.1 моля анилина и небольшими порциями при постоянном встряхивании добавляют 16.3 мл серной кислоты (наблюдается сильное разогревание). Полученную массу нагревают при 170–321–80 °C в течение 4–5 часов. Чтобы установить конец сульфирования, несколько капель реакционной массы растворяют в пробирке в небольшом количестве воды и полученный раствор нейтрализуют 1M раствором гидроокиси натрия. Если при этом не выделяется анилин (помутнение), то реакция считается законченной.

### Выделение и очистка сульфаниловой кислоты.

Немного охлажденную реакционную массу выливают при помешивании в холодную воду, отфильтровывают выпавшую сульфаниловую кислоту, промывают ее небольшим количеством воды и перекристаллизовывают из воды.

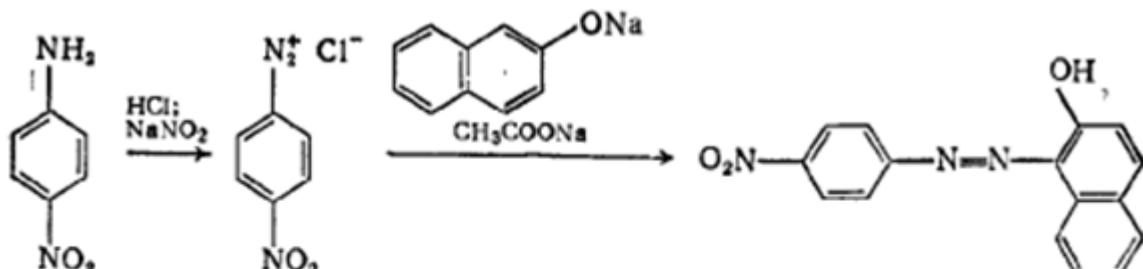
При кристаллизации для удаления окрашенных примесей используют активированный уголь.

Выход 70%.

Сульфаниловая кислота представляет собой бесцветные кристаллы, разлагающиеся при 280–300 °C; ограниченно растворимы в воде (1 г в 100 г при 20 °C).

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА. АРОМАТИЧЕСКИЕ ДИАЗАСОЕДИНЕНИЯ

### п-Нитробензолазонафтол



В стакане емкостью 200 мл растворяют в 20—25 мл горячей воды 2,5 г *p*-нитроанилина, прибавляя 5 мл 20%-ной HCl (синтез ведут в вытяжном шкафу). По охлаждении добавляют еще 5 мл 20%-ной HCl и, если выпадет осадок, — воду, до его растворения. Охладив смесь в бане со льдом, прибавляют при непрерывном перемешивании маленькими порциями раствор 1,5 г NaNO<sub>2</sub> до появления нитрит-иона (по иодкрахмальной бумажке) и оставляют стоять в бане со льдом 1 ч, время от времени проверяя наличие нитрит-иона (выделение ядовитых окислов азота; меры предосторожности см. стр. 252).

В это время во втором стакане растворяют 2,5 г β-нафтола в 10 мл 30—32%-ного раствора NaOH, добавляя туда горячую воду до исчезновения осадка. Затем в диазораствор добавляют раствор 5 г CH<sub>3</sub>COONa · 3H<sub>2</sub>O в 25 мл воды и, в случае необходимости, этот раствор и раствор соли диазония фильтруют. Далее раствор β-нафтоля порциями при перемешивании приливают в диазораствор,

присыпают 5 г чистого NaCl, сразу же отфильтровывают через бумажный фильтр на воронке Бюхнера выпавший краситель и промывают несколько раз на фильтре насыщенным раствором NaCl. Краситель сушат на воздухе прямо на фильтре. Выход 5 г.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

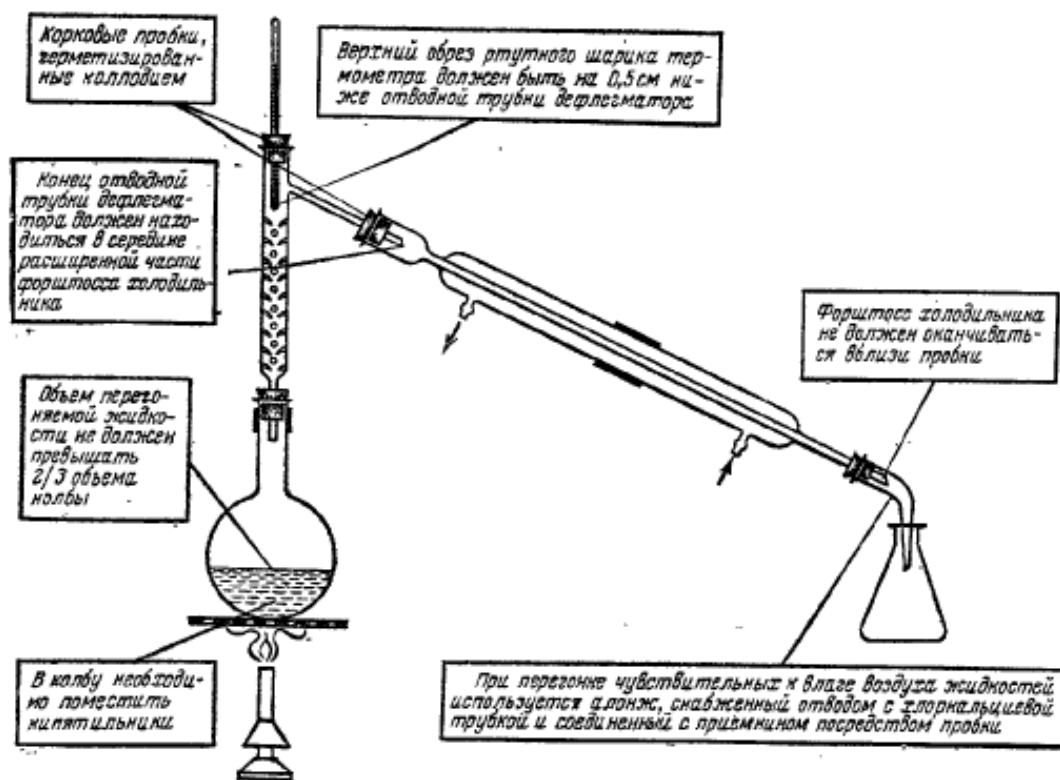


Рис. 1. Прибор для перегонки легколетучих жидкостей и разгонки смесей.

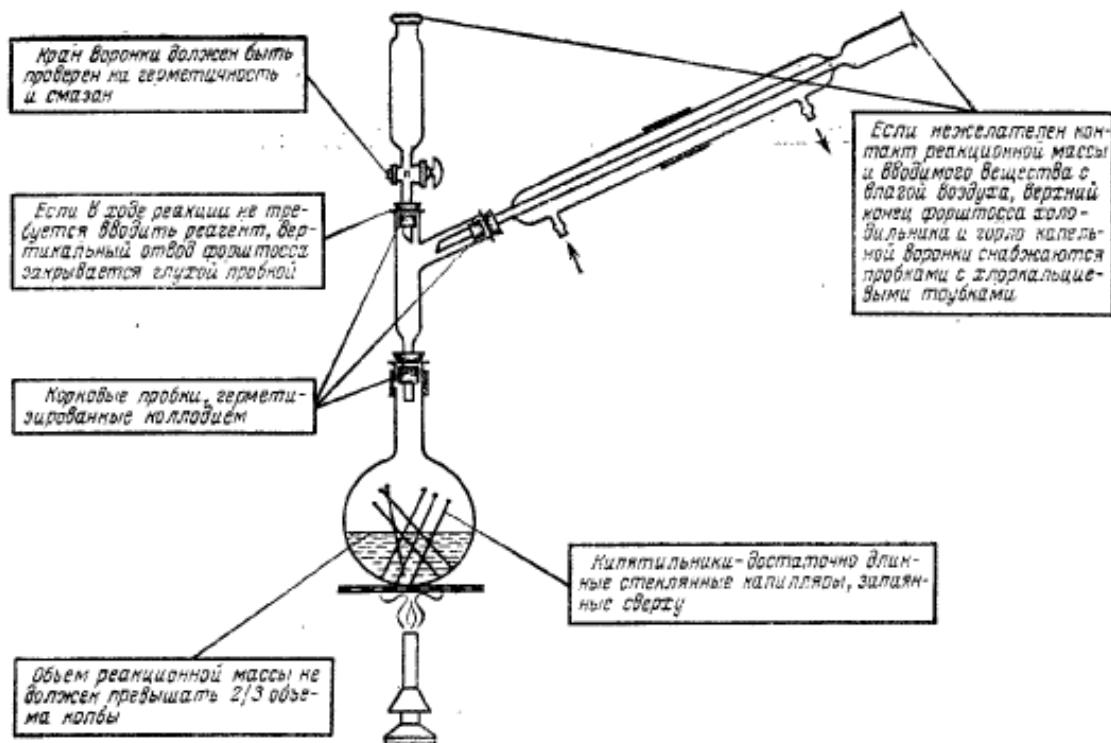


Рис. 2. Прибор для кипячения реакционных смесей.

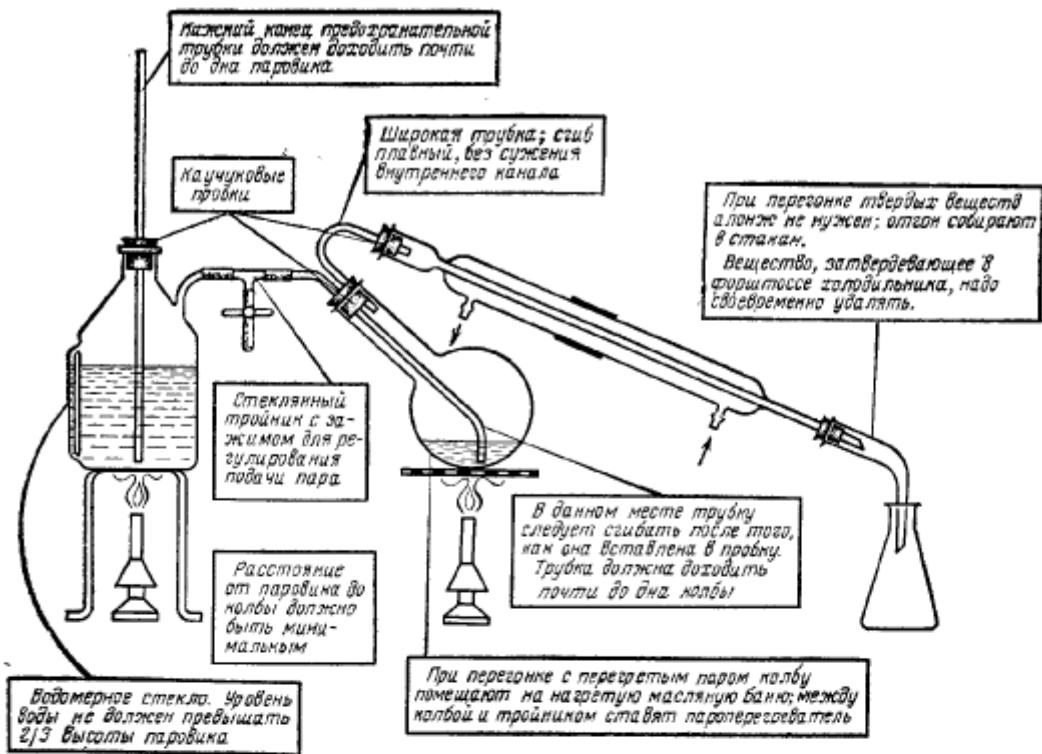


Рис. 4. Прибор для перегонки с водяным паром.

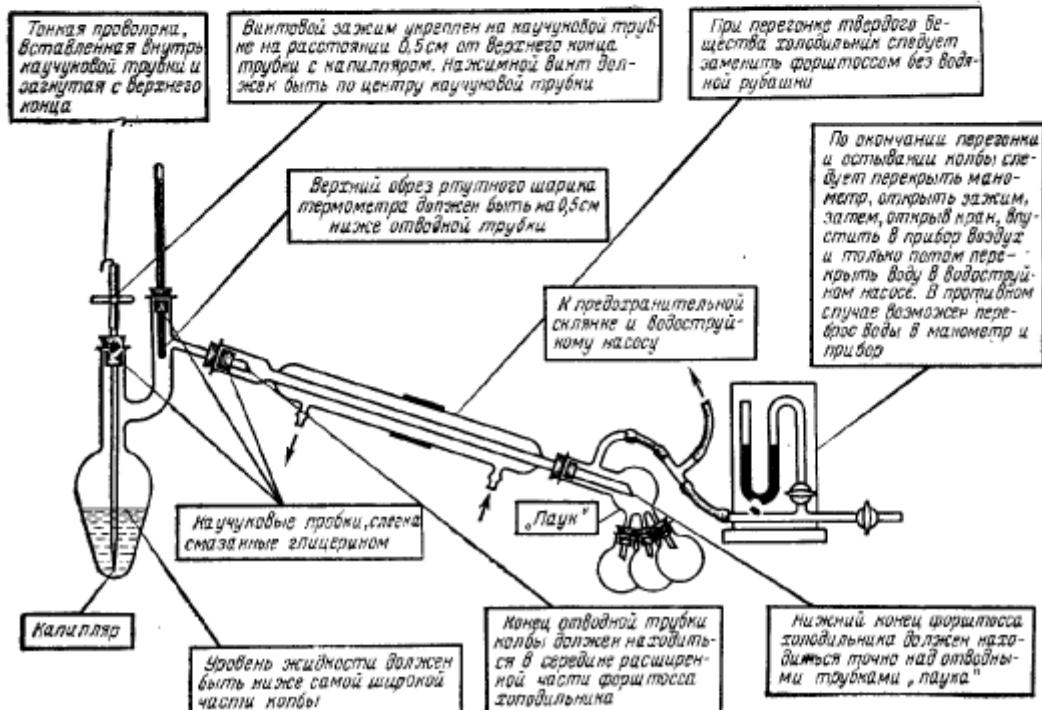


Рис. 5. Прибор для перегонки в вакууме.

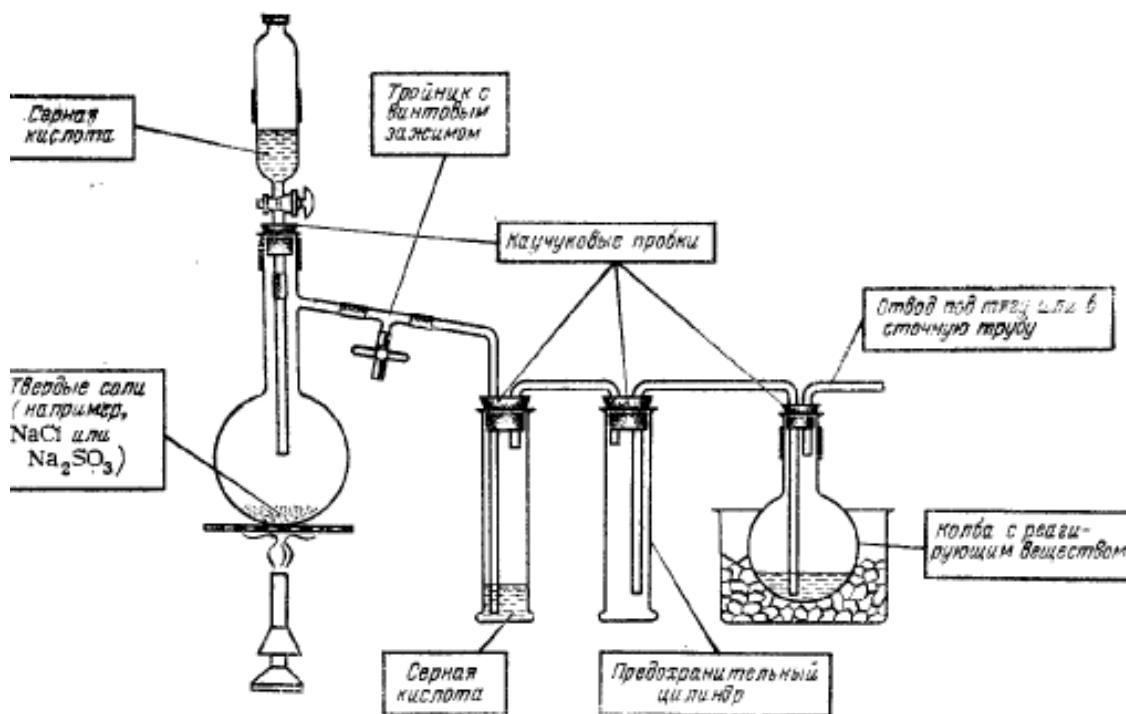


Рис. 6. Прибор для проведения реакций с участием газообразных веществ.

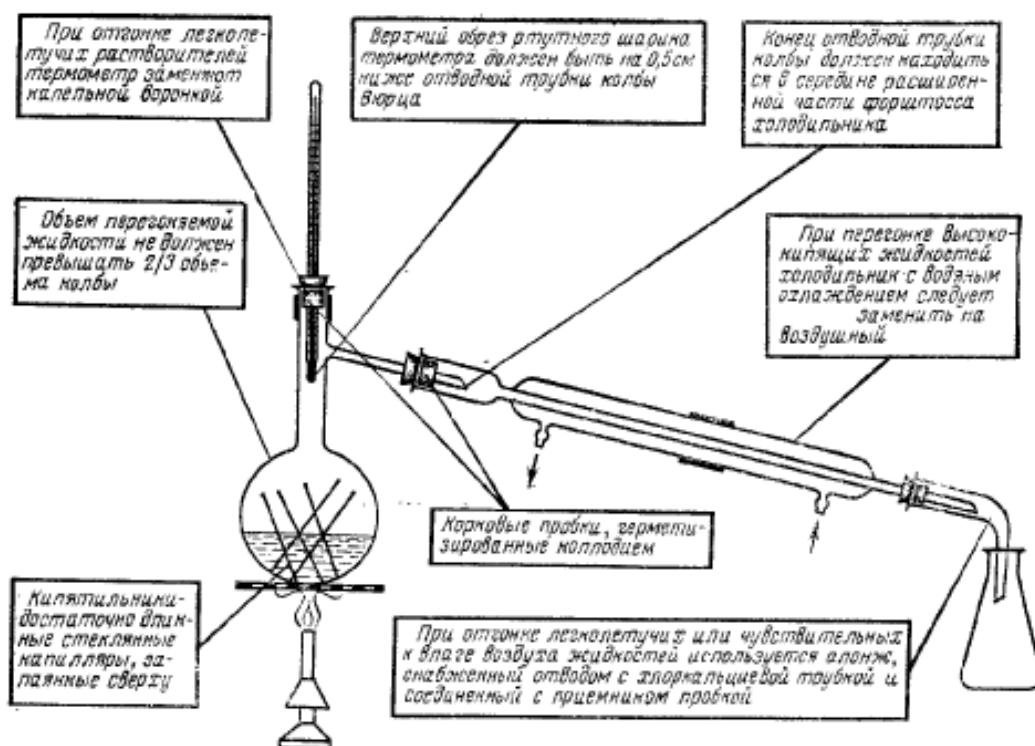


Рис. 7. Прибор для перегонки высококипящих веществ и отгонки растворителей из вытяжек.

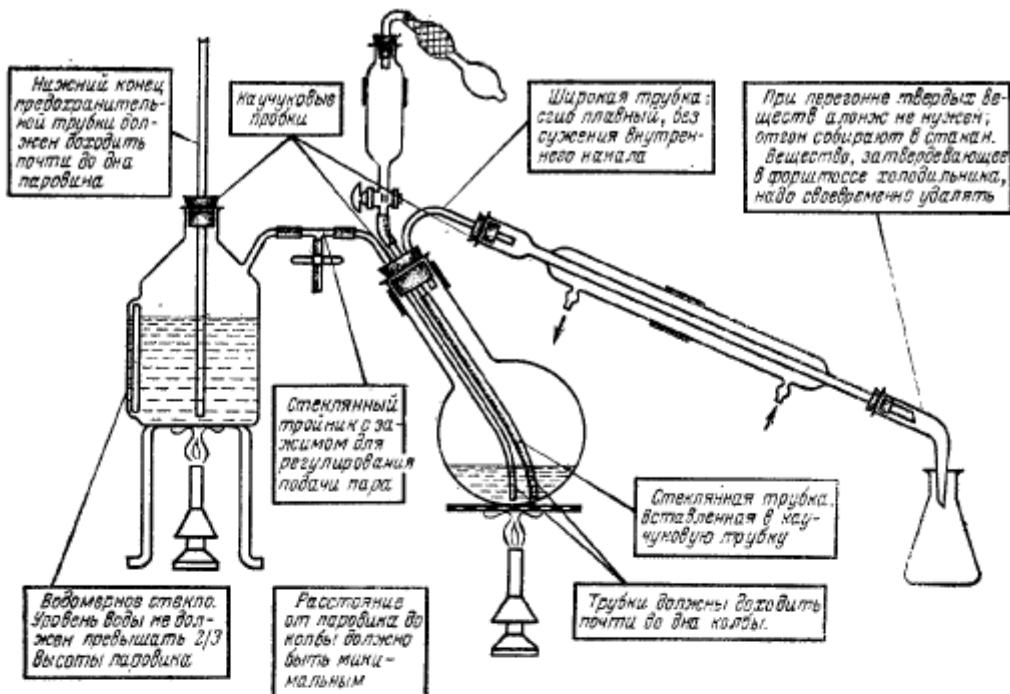


Рис. 10. Прибор для перегонки с водяным паром с постепенным вводом реакционной смеси.

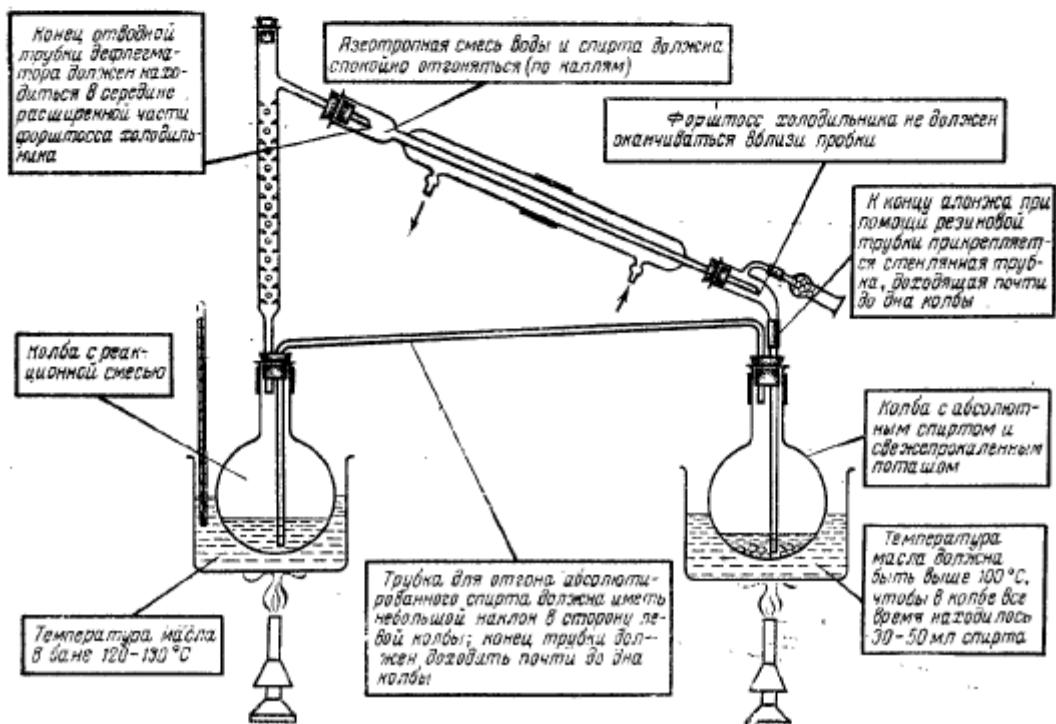


Рис. 11. Прибор для проведения стерилизации сильных карбоновых кислот.