

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Кузбасский государственный технический университет
имени Т. Ф. Горбачева»

Кафедра технологии пластмасс, органических веществ и нефтехимии

Составители
А. Л. Перкель
С. Г. Воронина

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Методические указания к лабораторным работам

Рекомендовано учебно-методической комиссией
направления подготовки 18.03.01 Химическая технология
в качестве электронного издания
для использования в образовательном процессе

Кемерово 2025

Рецензенты:

Боркина Г. Г. – доцент, доцент кафедры технологии пластмасс, органических веществ и нефтехимии

Котельникова Т. С. – доцент, доцент кафедры технологии пластмасс, органических веществ и нефтехимии

Перкель Александр Львович

Воронина Светлана Геннадьевна

Реакции окисления в органическом синтезе: методические указания к лабораторным работам по дисциплинам «**Органическая химия**», «**Избранные главы органической химии**» для обучающихся направления подготовки 18.03.01 Химическая технология 06 Инновационные химические технологии, всех форм обучения / Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева, Кафедра технологии пластмасс, органических веществ и нефтехимии ; составители А. Л. Перкель, С. Г. Воронина. – Кемерово : КузГТУ, 2025. – 1 файл (1414 Кб). – Текст : электронный.

Приведено содержание лабораторных работ и теоретический материал, необходимый для успешного изучения дисциплины.

Назначение издания – приобретение экспериментальных навыков по проведению реакций окисления органических соединений и закрепление теоретических положений, касающихся реакций окисления.

© Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева, 2025

© Перкель А. Л., Воронина С. Г.,
составление, 2025

СОДЕРЖАНИЕ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ	3
2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ	3
2.1. Реакции окисления, классификация и окислители	3
2.2. Окисление молекулярным кислородом в жидкой фазе	7
2.3. Катализ в реакциях жидкофазного окисления органических соединений молекулярным кислородом	13
2.4. Окисление молекулярным кислородом в газовой фазе	15
2.5. Окисление озоном, пероксикислотами, гидропероксидами	16
2.6. Окисление соединениями, содержащими активный кислород	19
3. МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ПРЕПАРАТИВНЫХ СИНТЕЗОВ	22
3.1. Получение ацетона окислением изопропилового спирта	22
3.2. Получение бензойной кислоты окислением толуола	23
3.3. Получение терефталевой кислоты	24
3.4. Получение адипиновой кислоты	25
3.5. Получение бензойной кислоты окислением бензилового спирта	27
3.6. Получение бензила	28
3.7. Получение предина (1,2,3,4,5а,6,7,8,9,10а-декагидро-4а,9а-эпоксидибензо-(1,4)-диоксин-5а,10а-диола)	29
3.8. Получение <i>n</i> -бензохинона	30
3.9. Получение 2-метил-1,4-нафтохинона	31
4. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ	32
5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	33
6. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	35

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Приобретение экспериментальных навыков по проведению реакций окисления органических соединений и закрепление теоретических положений, касающихся реакций окисления.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

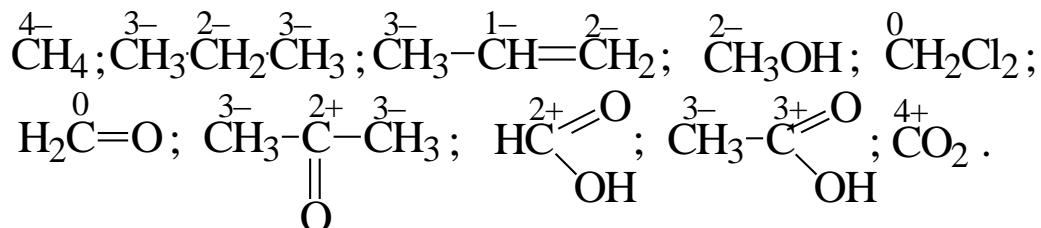
2.1. Реакции окисления, классификация и окислители

Для неорганических веществ под понятием **окисление** обычно подразумевают процессы отнятия электронов, например:

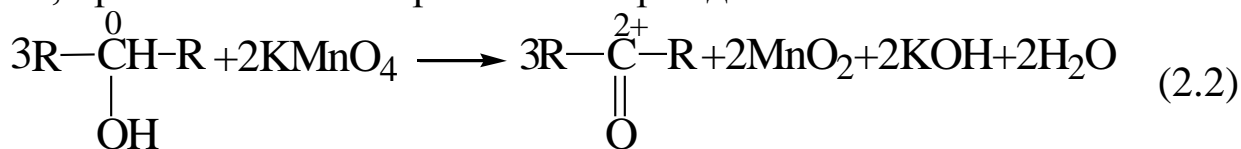


В случае органических веществ, содержащих преимущественно ковалентные связи, перемещение электронов в ходе превращений обычно не столь очевидно, что затрудняет формулировку термина «реакция окисления». Один из возможных подходов в этом случае связан с расположением функциональных групп в порядке возрастания степени окисления. Тогда окисление определяют как процесс, в ходе которого в результате превращения функциональной группы соединение переходит из одной категории в другую, более высокую.

Существует несколько методов расчета степени окисления атомов углерода в молекулах органических соединений. Согласно одному из них гетероатомы (O, N, S, Br, Cl и др.) повышают, а атомы водорода понижают степень окисления связанных с ними атомов углерода. При этом атом углерода, связанный с другим атомом углерода, не влияет на степень окисления последнего. Например, степень окисления атомов углерода следующих органических соединений составляет:

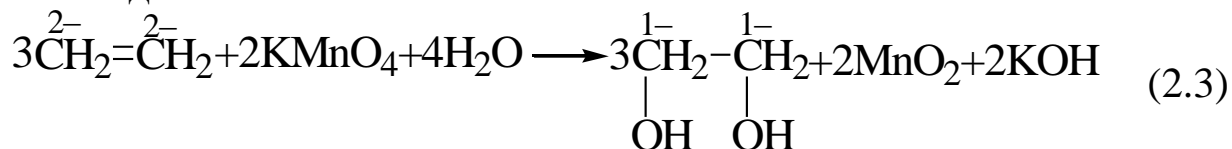


Такой подход к определению степени окисления атомов углерода в молекулах органических соединений позволяет рассчитывать стехиометрические количества реагентов в реакциях окисления. Так, при окислении вторичного спирта до кетона:



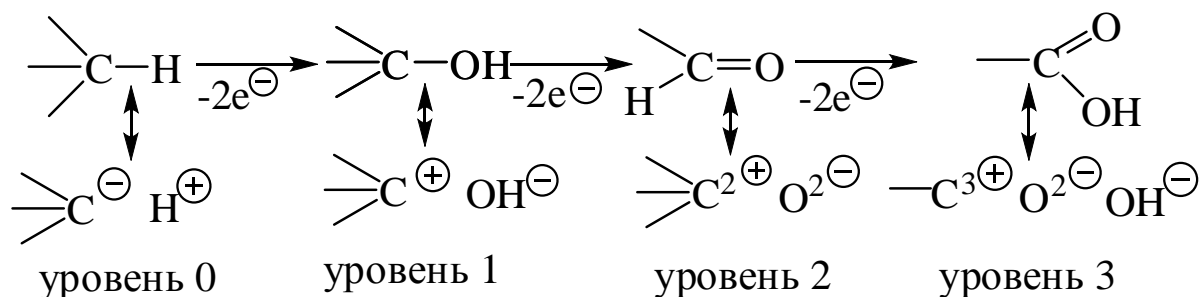
атом углерода спирта переходит из степени окисления 0 в степень окисления 2^+ , а ион Mn^{7+} восстанавливается до Mn^{4+} . Поскольку количество отданных молекулой спирта электронов должно быть равно числу электронов, принятых ионом Mn^{7+} , то оптимальное мольное соотношение вторичного спирта перманганата калия теоретически должно составлять 3:2.

Аналогичным образом можно показать, что при окислении этилена до этиленгликоля:



необходимое соотношение реагентов также равно 3:2.

В другом из подходов уровень окисления в углеводородах принимают равным 0. Поскольку трансформация углеводородной C–H-связи в карбокатион связана с потерей двух электронов, то переход от алканов к спиртам, альдегидам и карбоновым кислотам сопровождается потерей 2, 4 и 6 электронов соответственно и приводит к уровням окисления 1, 2 и 3:



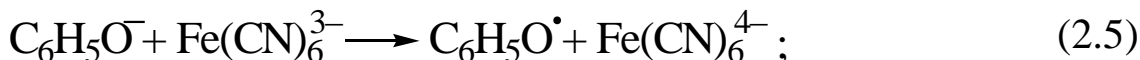
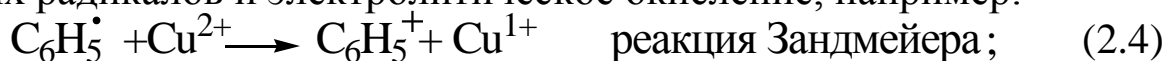
Достоинством второго подхода является то, что атомы углерода, содержащие одинаковые функциональные группы имеют равные степени окисления.

По типу изменения связей реакции окисления подразделяют на несколько групп:

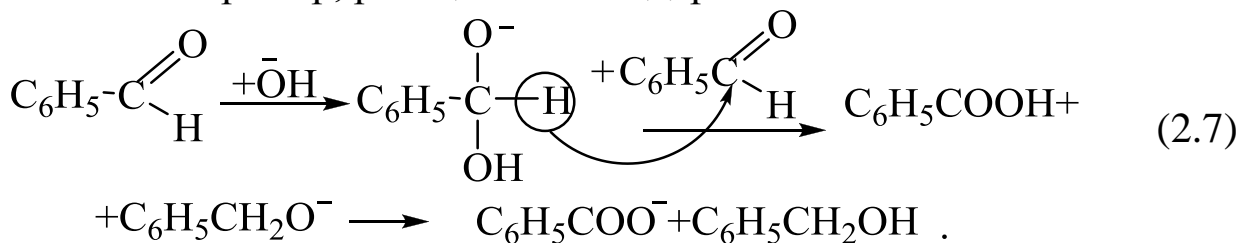
- элиминирование водорода;
- реакции, включающие разрыв С–С-связей;
- реакции, включающие замещение водорода на кислород;
- реакции, в ходе которых кислород присоединяется к субстрату;
- окислительное сочетание.

В свою очередь, механизмы реакций окисления разделяют на шесть типов, каждый из которых охватывает широкий круг реакций.

1. Реакции, связанные с прямым переносом электронов. По такому механизму происходит окисление свободных радикалов до положительных ионов, окисление анионов до относительно устойчивых радикалов и электролитическое окисление, например:



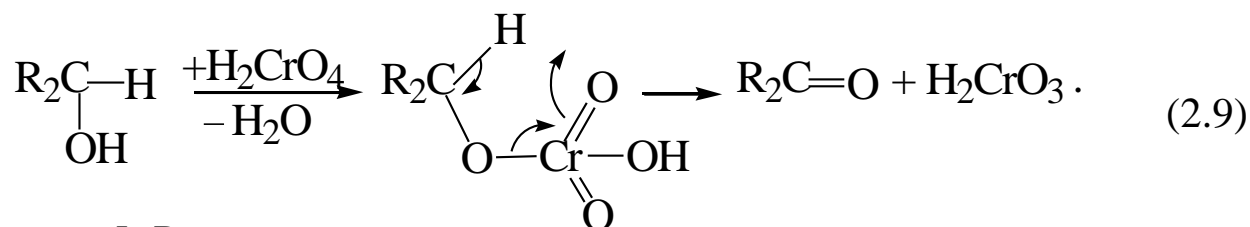
2. Реакции гидридного переноса. Они включают перемещение иона H^- . Например, реакция Канниццаро:



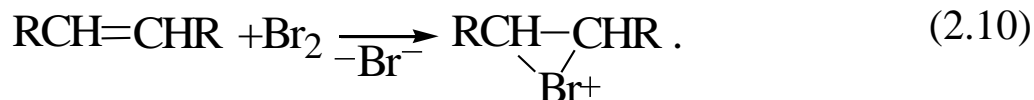
3. Реакции с переносом атомов водорода. Происходят в процессах свободнорадикального замещения, в частности, в реакциях роста цепей:



4. Реакции, связанные с промежуточным образованием сложнэфирных интермедиатов и их расщеплением. Например, окисление вторичных спиртов хромовой кислотой:

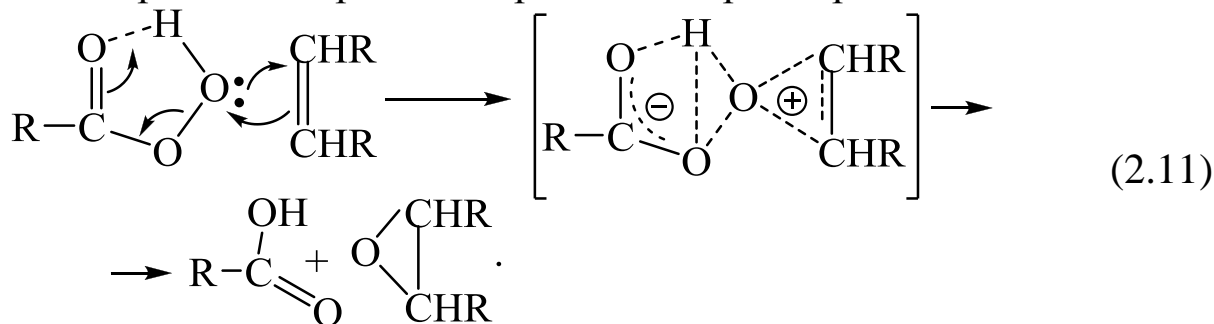


5. Реакции, в которых под действием электронов органического субстрата происходит замещение в электрофильном окислителе. Один из примеров – присоединение брома к олефину:



6. Реакции, происходящие по механизму присоединения – отщепления. При этом окислитель присоединяется к субстрату, а затем часть его отщепляется.

При эпексидировании непредельных соединений пероксикислотами присоединение окислителя и отщепление кислоты происходят одновременно – реакция протекает через переходное состояние:



В переходном состоянии в результате перемещения π -электронов двойной связи молекулы этиленового углеводорода и неподеленных пар электронов на атомах кислорода пероксикислоты происходят синхронное образование оксиранового цикла и перемещение протона НОО-группы к соседнему пероксидному атому кислорода.

В качестве окислителей в химической промышленности применяют молекулярный кислород или более дешевый воздух. В лабораторной практике и частично в промышленности широко используют как окислители вещества, содержащие так называемый «активный кислород». Последние могут быть неорганической (перманганат калия, хромовая кислота, пероксид водорода, озон и др.) и органической природы (гидропероксиды, пероксикислоты). Окис-

лителями могут служить и другие вещества, способные принимать электроны или водород (галогены и их производные, ионы металлов переменной валентности, хиноны, кетоны, нитросоединения и др.).

В зависимости от природы окислителя, субстрата и условий проведения реакций отдача двух электронов при окислении органических соединений может происходить как одновременно (гетеролитический или ионный механизм), так и в форме двух одноэлектронных шагов (гомолитический или радикальный механизм).

2.2. Окисление молекулярным кислородом в жидкой фазе

Окисление органических соединений молекулярным кислородом в жидкой фазе осуществляют, как правило, при 110–150 °С. Оно происходит преимущественно по радикально-цепному механизму с вырожденным разветвлением.

В отсутствии иницирующих добавок инициирование процесса (образование свободных радикалов) осуществляется при взаимодействии органического соединения (RH) с молекулярным кислородом по бимолекулярной или тримолекулярной реакциям (последняя характерна для легко окисляющихся соединений, например, альдегидов):



Образующиеся при зарождении цепей углеводородные радикалы (R^\bullet) быстро присоединяют кислород, превращаясь в пероксильные радикалы (ROO^\bullet), которые затем отрывают водород от субстрата, образуя гидропероксиды (ROOH):

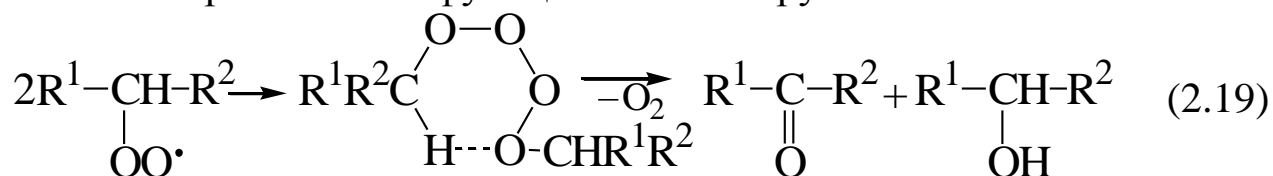


С гомолитическими превращениями гидропероксидов связаны реакции вырожденного разветвления:



Распад гидропероксидов на радикалы может происходить мономолекулярно (реакция (2.16)) или под действием кислородсодержащих продуктов окисления (спиртов, карбонильных соединений, карбоновых кислот и др.). В развившемся процессе окисления эти реакции, а не реакции (2.12) и (2.13) являются основным источником образования новых свободных радикалов.

При достаточно высокой концентрации кислорода в окисляющем газе обрыв цепей происходит преимущественно в результате рекомбинации двух пероксильных радикалов с образованием спиртовой и карбонильной функциональных групп:

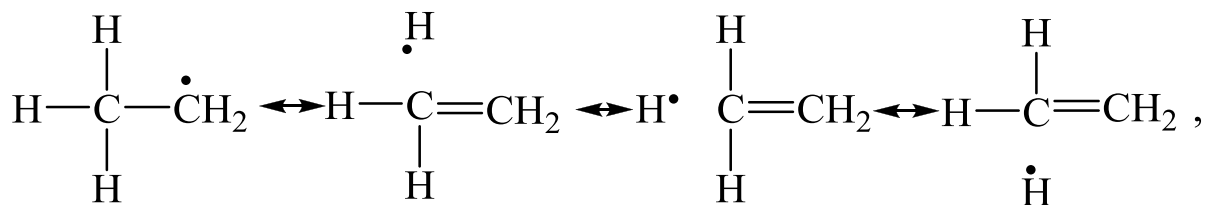


или других нерадикальных продуктов.

Окисляемость органических соединений в реакциях жидкофазного окисления определяется прочностью атакуемых радикалом ROO^\bullet C–H-связей, их количеством, а также реакционной способностью (активностью) пероксильных радикалов. Прочность C–H-связей определяется энергией, необходимой для их разрыва. Последняя зависит от устойчивости углеродцентрированного радикала R^\bullet , образующегося в реакции (2.15), связанной с возможностью его стабилизации посредством эффектов сопряжения, сверхсопряжения и индуктивного, и выигрыша в энергии от снятия пространственных напряжений при переходе от sp^3 -гибридного (пирамидального) состояния атома углерода в RH к sp^2 -гибридному (планарному) состоянию в радикале R^\bullet .

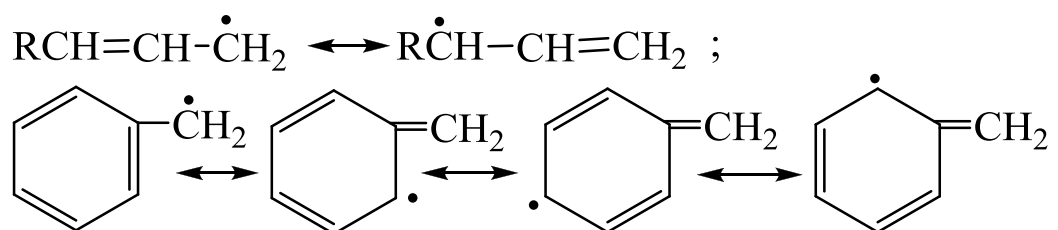
Увеличение реакционной способности C–H-связей в молекулах предельных углеводородов в ряду первичная < вторичная < третичная обусловлено как увеличением в этом же ряду стабилизации радикалов преимущественно за счет взаимодействия неспаренного

электрона радикала с электронами С–Н-связей в α-положении к радикальному центру (эффект сверхсопряжения) по типу:

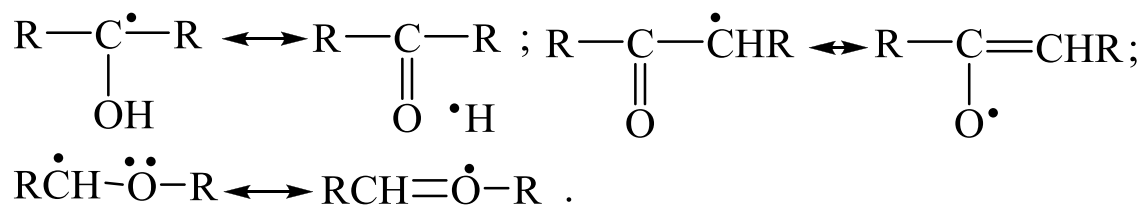


роль которого возрастает при увеличении числа α-С–Н-связей, так и с возрастанием упомянутого выше выигрыша в энергии от снятия напряжений при переходе от соответствующих углеводородов к первичным, вторичным и третичным радикалам.

Значительно более высокая, чем в предельных углеводородах, реакционная способность С–Н-связей в α-положении к двойной связи или ароматическому ядру связана, главным образом, с сопряжением неспаренного электрона радикала R• с π-электронами:



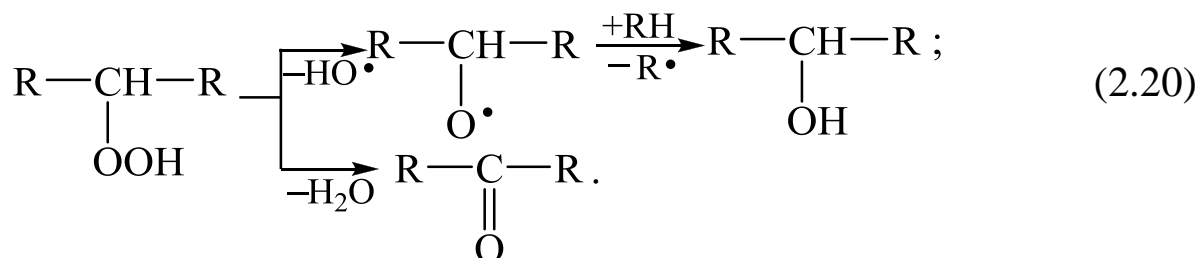
Более реакционноспособны (чем в предельных углеводородах) и α-СН-связи в молекулах спиртов, простых эфиров и кетонов. В этих случаях в стабилизации участвуют неподеленные пары электронов кислорода или π-электроны карбонильной группы:



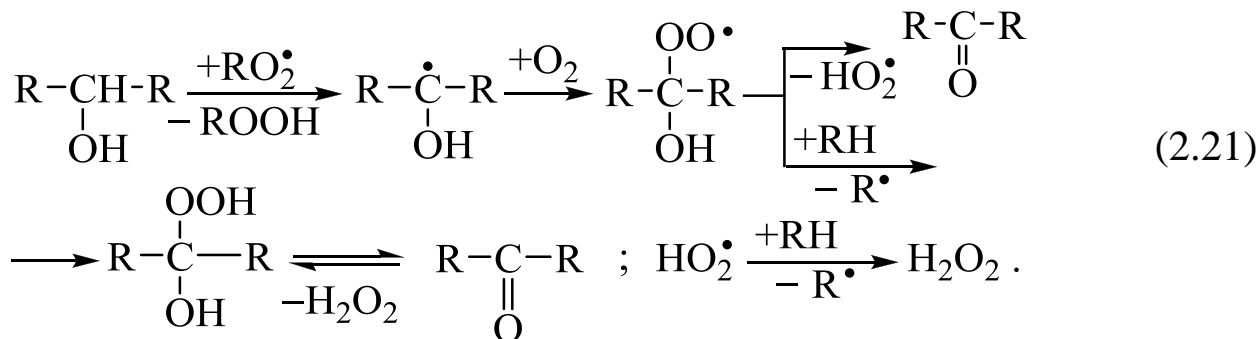
Реакционная способность пероксильных радикалов в реакциях продолжения цепей зависит от их строения. Среди углеводородных пероксильных радикалов она уменьшается в ряду первичный > вторичный > третичный. Наибольшей активностью в реакции (2.15) обладают ацилпероксирадикалы. С этим обстоятельством и связана высокая окисляемость альдегидов. Вместе с тем с увеличением ак-

тивности радикалов ROO^\bullet уменьшается их селективность (избирательность) в реакциях отрыва атомов водорода от молекул органических веществ.

Поскольку в молекулах предельных углеводородов нормального строения содержание вторичных C-H -связей обычно выше, чем первичных, и реакционная способность их выше, то в процессе окисления образуются, главным образом, вторичные гидропероксиды. В среде окисляющихся углеводородов они распадаются преимущественно без разрыва углеродной цепи с образованием вторичных спиртов и кетонов:



Вторичные спирты в реакционной среде подвергаются радикально-цепному окислению по $\alpha\text{-C-H}$ -связи, реакционная способность которой примерно в 50 раз выше, чем вторичных C-H -связей углеводородов. Образующийся при этом α -гидроксипероксильный радикал либо распадается на кетон и радикал HO_2^\bullet , либо отрывает водород от субстрата, превращаясь в α -гидроксигидропероксид, способный диссоциировать на кетон и пероксид водорода:



Окисление изопропилового спирта, протекающее по аналогичной схеме, применяется для промышленного получения пероксида водорода.

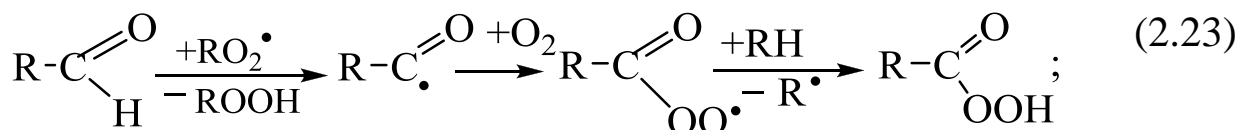
Разрыв углеродной цепи при окислении предельных углеводородов происходит преимущественно на стадии превращения кето-

нов в результате многостадийных радикальных и нерадикальных превращений, основные из которых могут быть отражены схемой:

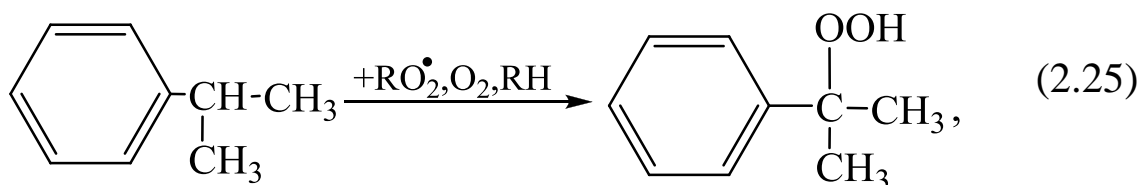


Многообразие направлений превращений промежуточных продуктов в реакциях жидкофазного окисления (схема (2.22)) приводит к снижению их селективности по целевым продуктам. Высокая селективность может быть достигнута в случаях, когда молекула органического соединения содержит лишь ограниченное число реакционноспособных С–Н-связей или когда она симметрична.

Селективно окисляются альдегиды в карбоновые кислоты с промежуточным образованием пероксикислот:

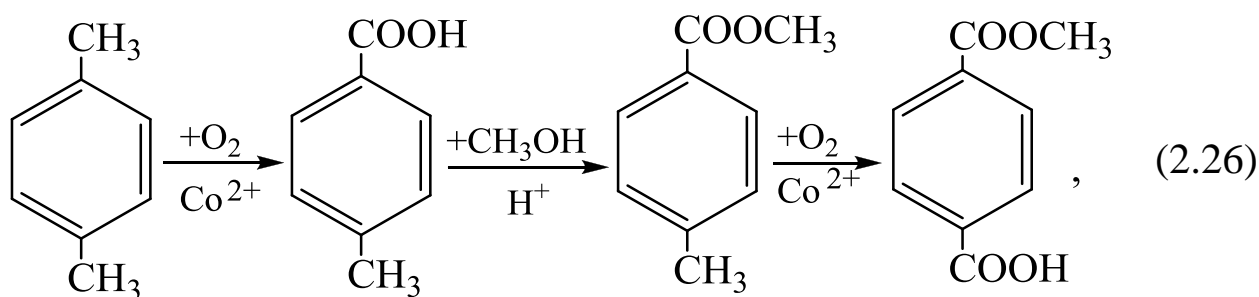


В молекулах изобутана и изопропилбензола (кумола) третичные, а в этилбензоле вторичные, С–Н-связи существенно более реакционноспособны. Поэтому при окислении этих углеводородов с высоким выходом образуются гидропероксиды, например:



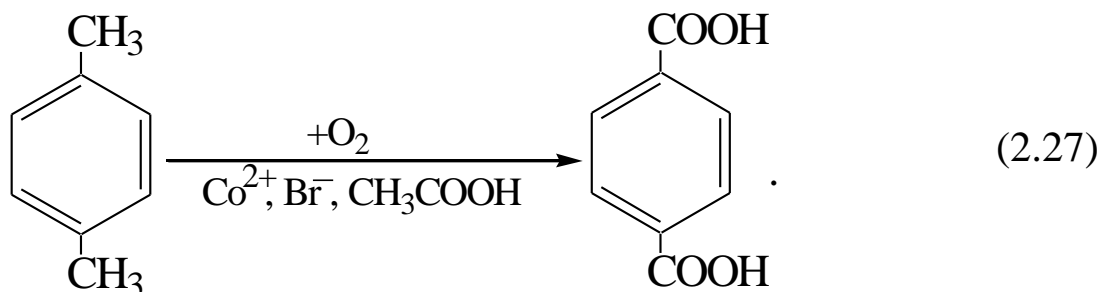
широко используемые в органическом синтезе.

Окислением толуола получают бензойную кислоту. Одна из метильных групп *n*-ксилола может быть легко окислена в *n*-толуиловую кислоту. При этом образовавшаяся карбоксильная группа существенно снижает окисляемость второй метильной группы. Вследствие этого в промышленности реализован двухстадийный процесс. Полученную на первой стадии *n*-толуиловую кислоту переводят в метиловый эфир, который легче, чем свободная кислота, окисляется кислородом в метиловый эфир терефталевой кислоты:

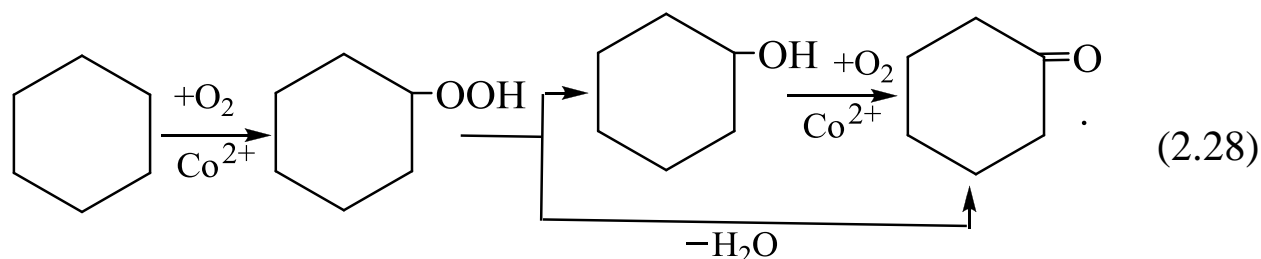


используемый затем для производства полиэфирных материалов.

С помощью кобальт-бромидного катализа *n*-ксилол окисляют в среде уксусной кислоты до терефталевой кислоты в одну стадию:



В молекуле циклогексана С–Н-связи у всех атомов углерода равноценны. Поэтому при его окислении до небольшой конверсии образуется циклогексилгидропероксид, превращающийся в реакционной среде в циклогексанол и циклогексанон – важные полупродукты для синтеза капролактама.

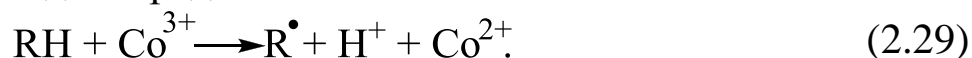


Окисление углеводородов нормального строения с достаточно длинной цепью (парафина) приводит к сложной смеси карбоновых кислот. Подобные реакции не имеют препаративного значения из-за сложности разделения смесей, однако они успешно реализованы в промышленности, поскольку из продуктов реакции могут быть получены фракции кислот, имеющие широкое применение в технике.

2.3. Катализ в реакциях жидкофазного окисления органических соединений молекулярным кислородом

Для интенсификации процессов жидкофазного окисления и повышения селективности широко используется катализ солями металлов переменной валентности: кобальта, хрома, марганца и др., выполняющими три основных функции.

1. Иницирующая. Взаимодействие ионов металлов в высшем валентном состоянии с С–Н-связями субстрата приводит к образованию свободных радикалов:



2. Регулирующая. Ионы металлов в низшем валентном состоянии разлагают гидропероксиды по гомолитическому механизму, а затем восстанавливаются согласно циклической схеме Габера-Вейса:



Гомолитический распад вторичных гидропероксидов, как правило, приводит к спиртам. Поэтому в присутствии солей кобальта обычно преобладает направление реакции, приводящее к спирту. В то же время в присутствии солей хрома гидропероксиды распадаются, главным образом, нерадикальным путем с преимущественным образованием кетонов.

3. Ингибирующая. Ионы металлов в низшем валентном состоянии способны восстанавливать пероксильные радикалы до анионов и тем самым обрывать цепи, например:

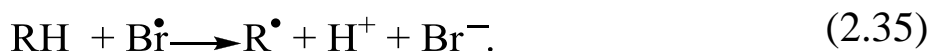
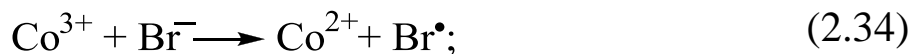


Значительным достижением в области окисления алкилароматических соединений стало открытие кобальт-бромидного катализа. Его применение позволило, в частности, увеличить скорость окисления *n*-ксилола до терефталевой кислоты в тысячи раз и вследствие этого осуществлять процесс в одну стадию (реакция (2.27)).

Согласно современным представлениям механизм каталитического воздействия связан с взаимодействием иона кобальта в низшем валентном состоянии с пероксильным радикалом:



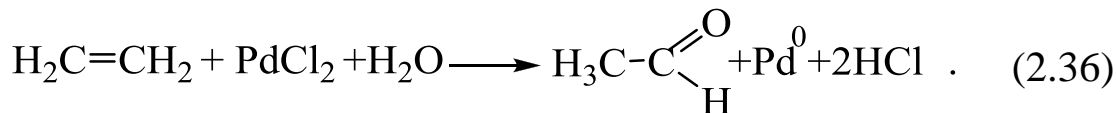
и эффективным восстановлением трехвалентного металла бромид-ионами:



Взаимодействие образующегося при этом алкильного радикала с кислородом (реакция (2.14)) завершает цикл реакций продолжения цепей.

Для окисления этиленовых углеводородов в карбонильные соединения и другие ценные продукты разработана каталитическая система, включающая хлориды палладия и меди. Она успешно ис-

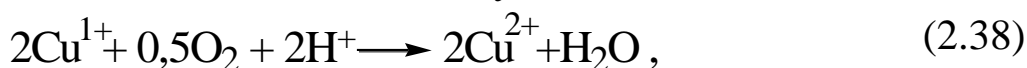
пользуется в промышленности (Вакер-процесс) для синтеза уксусного альдегида из этилена. На первой стадии этилен окисляется хлоридом палладия, который восстанавливается до металлического палладия:



Функция хлорида меди состоит в реокислении Pd^0 до Pd^{2+} :



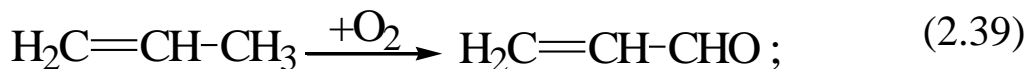
Соединения Cu^{1+} окисляются воздухом до Cu^{2+} :



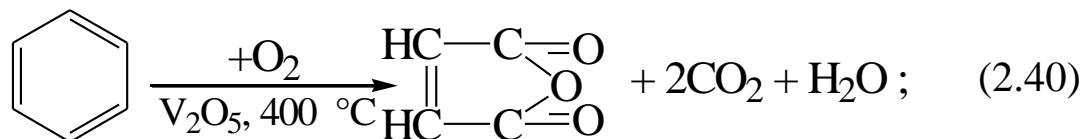
завершая каталитический цикл. Таким образом, единственным расходуемым окислителем является кислород воздуха.

2.4. Окисление молекулярным кислородом в газовой фазе

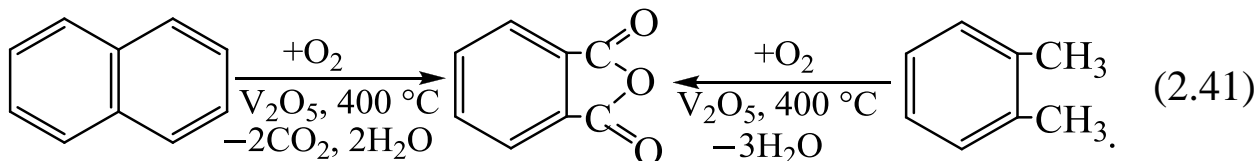
Помимо реакций жидкофазного окисления в промышленности основного органического синтеза используют окисление в газовой фазе. В этих случаях пары окисляемого вещества и воздух пропускают при повышенных температурах через слой неподвижного гетерогенного катализатора. Среди газофазных реакций наибольшее значение имеют реакции окисления пропилена до акролеина:



бензола до малеинового ангидрида:

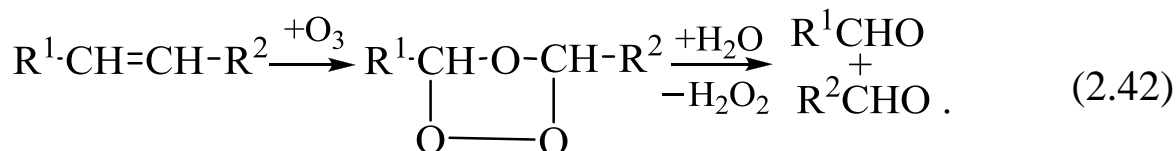


нафталина и *o*-ксилола до фталевого ангидрида:

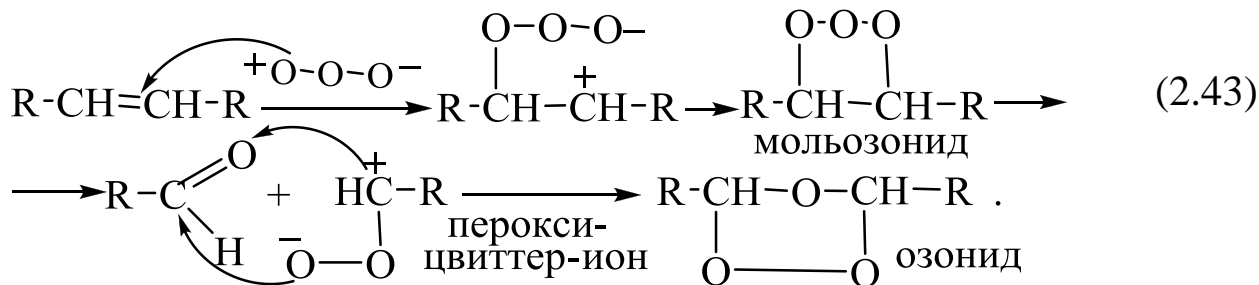


2.5. Окисление озоном, пероксикислотами, гидропероксидами

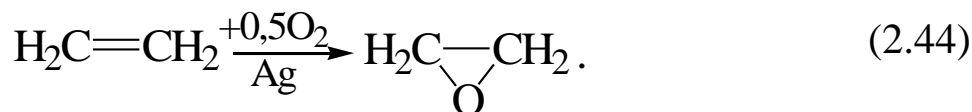
Озон, содержащий в молекуле три атома кислорода, более сильный окислитель, чем O_2 . Широкое применение озона ограничено его высокой стоимостью. Наиболее известной реакцией, связанной с использованием озона, является окисление непредельных соединений до озонидов. По продуктам разложения озонидов водой или продуктам их восстановления можно судить о положении двойной связи в молекуле непредельного соединения:



Механизм реакции озонирования включает 1,3-биполярное присоединение озона по двойной связи с образованием мольозонида, расщепление мольозонида на карбонильное соединение и пероксид-ион. Нуклеофильное присоединение последнего к карбонильной группе первого приводит к озониду:

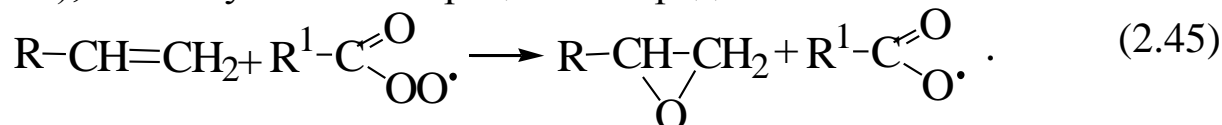


Широкое применение в промышленности основного органического синтеза получили процессы окисления непредельных соединений до оксиранов (окисей олефинов, эпоксидов). Непосредственное окисление кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора протекает с удовлетворительной селективностью только в случае этилена:

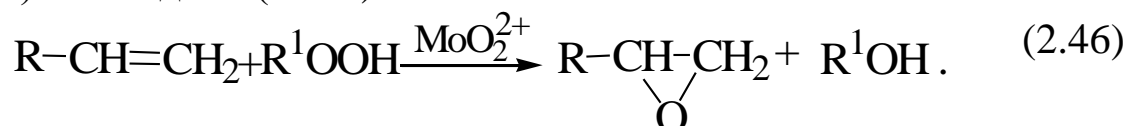


Для получения окиси пропилена и других олефинов в качестве окислителей используют пероксикислоты и гидропероксиды. Пероксикислоты для эпоксидирования (реакция Прилежаева) получа-

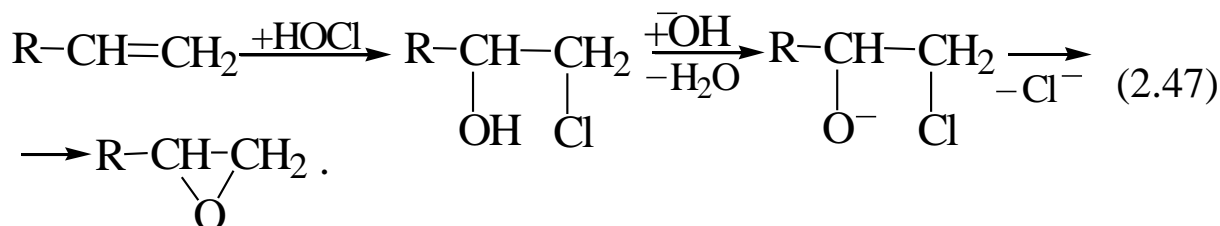
ют отдельно, например, реакция (2.23) или непосредственно в реакционной среде при соокислении непредельного соединения с альдегидами. В последнем случае окиси образуются как по реакции (2.11), так и с участием перацильных радикалов:



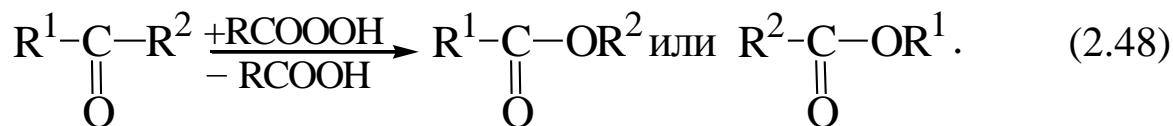
Гидропероксиды в отличие от пероксикислот эпоксируют непредельные соединения только в присутствии катализаторов, в качестве которых широко применяют соединения молибдена (MoO_2^{2+}) и ванадила (VO^{2+}):



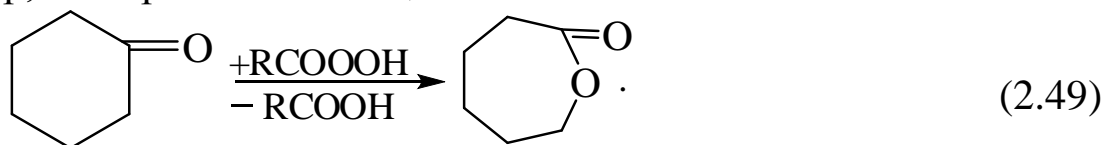
Последний метод является наиболее перспективным и в будущем, по-видимому, вытеснит устаревший хлоргидринный способ получения окисей олефинов:



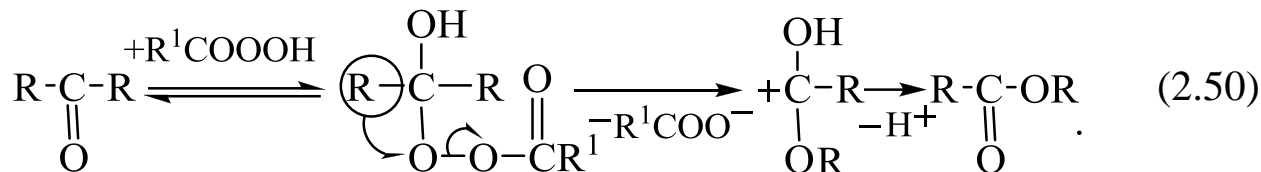
Применение пероксикислот в качестве окислителей не ограничено реакциями эпоксирования непредельных соединений. Пероксикислоты широко используют и для окисления кетонов до сложных эфиров, известного как реакция Байера-Виллигера:



Окисление по Байеру-Виллигеру является одним из основных препаративных методов получения лактонов из циклоалканонов, например, ϵ -капролактона из циклогексанона:

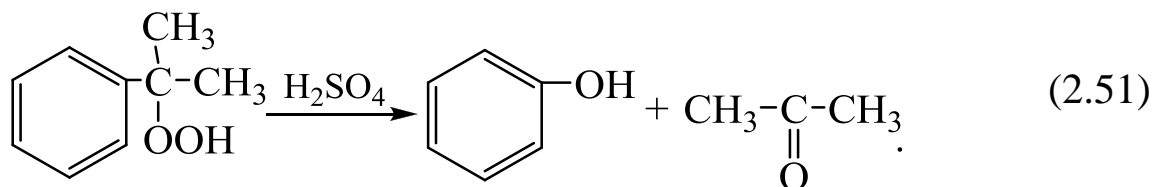


Механизмы реакций (2.48) и (2.49) включают обратимое нуклеофильное присоединение пероксикислоты по карбонильной группе кетона с образованием α -гидроксиперэфира и его гетеролитическую 1,2-перегруппировку в сложный эфир или лактон:

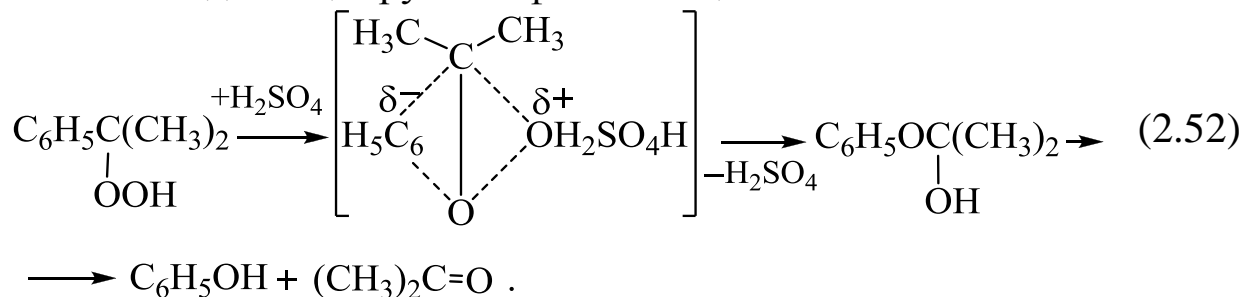


Согласно современным представлениям при перегруппировке α -гидроксиперэфира элиминирование аниона кислоты и миграция радикала R^- к электрофильному атому кислорода происходят синхронно.

Ранее считалось, что по подобному механизму осуществляется и кислотно-каталитическое превращение гидропероксида изопропилбензола, образующегося по реакции (2.25), – стадия важнейшего промышленного процесса совместного получения фенола и ацетона:

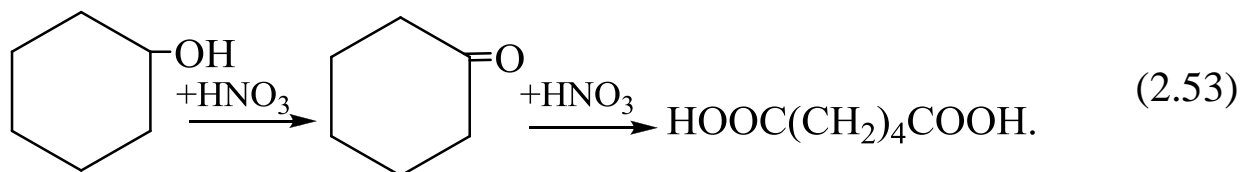


В настоящее время более обоснован механизм, включающий циклическое переходное состояние, в котором в молекуле протонированного кислотой гидропероксида происходят перераспределение электронной плотности и миграция внутреннего нуклеофила (C_6H_5^-) к кислороду. Образующийся в результате перегруппировки полукеталь затем диссоциирует на фенол и ацетон:

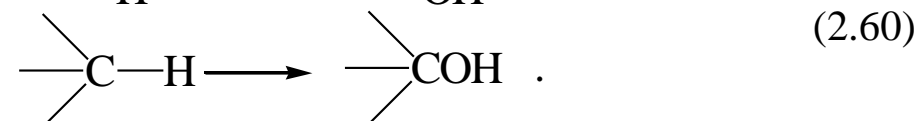
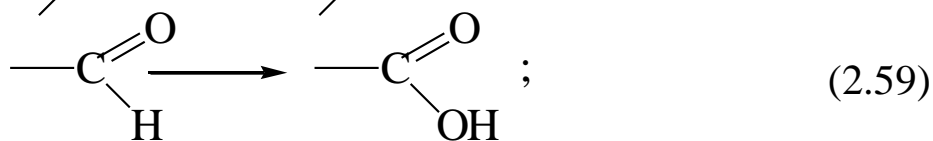
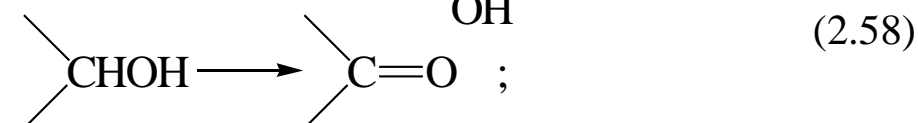
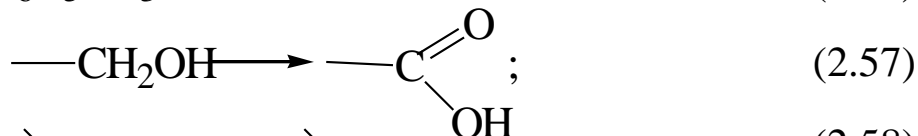
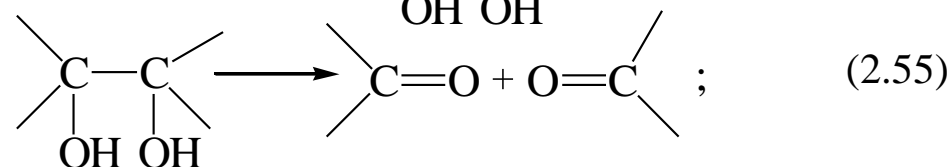
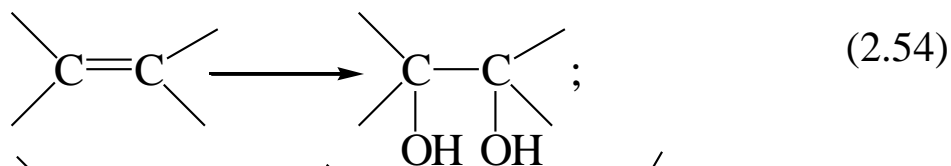


2.6. Окисление соединениями, содержащими активный кислород

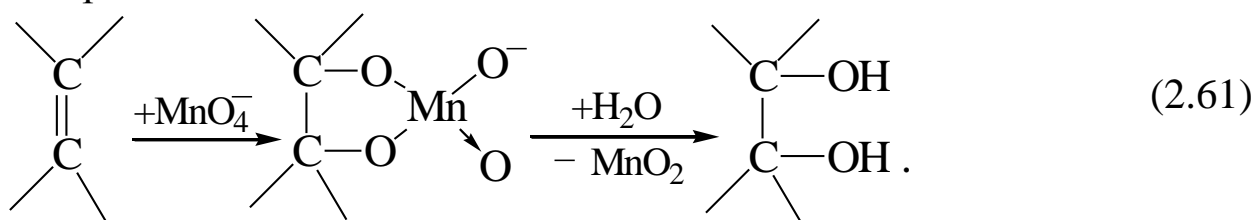
В качестве окислителей в промышленности и препаративной химии широкое применение получили также вещества, содержащие активный кислород. Так для получения адипиновой кислоты в промышленности используют двухстадийный процесс. Полученную на первой стадии окислением циклогексана воздухом (реакция (2.28)) смесь циклогексанола и циклогексанона доокисляют на второй стадии азотной кислотой при температуре 70–110 °С в адипиновую кислоту:



Перманганат калия – один из основных окислителей, используемых для препаративных синтезов. Его применение часто предпочтительней, чем подобного ему окислителя бихромата калия, поскольку образующийся из него MnO_2 легко отделить от реакционной смеси фильтрованием. Известны следующие классические реакции окисления перманганатом калия:



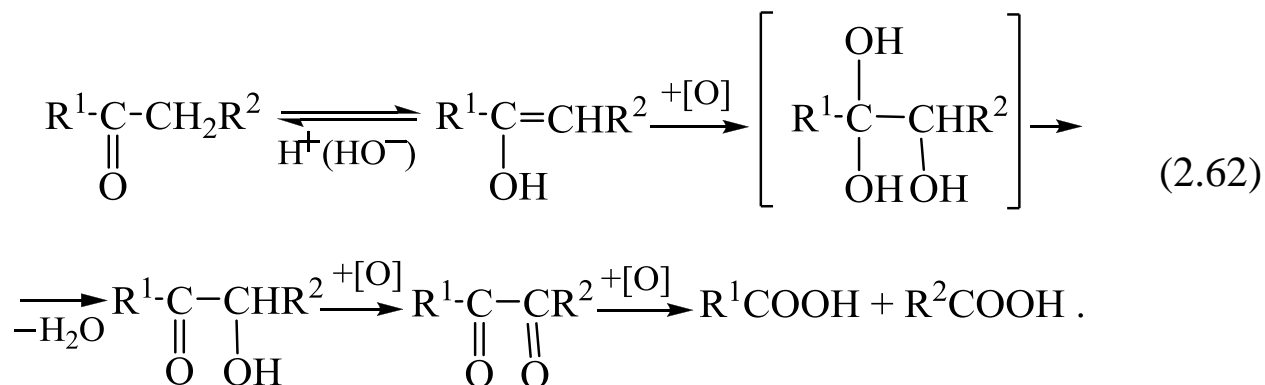
Механизмы превращений (2.54) – (2.60) еще недостаточно хорошо изучены. Известно, что окисление С–Н-связей представляет собой радикальный процесс (реакция типа (2.29)), а окисление этиленовых углеводородов перманганатом калия до α-диолов включает стадию образования и гидролиза циклического сложноэфирного интермедиата:



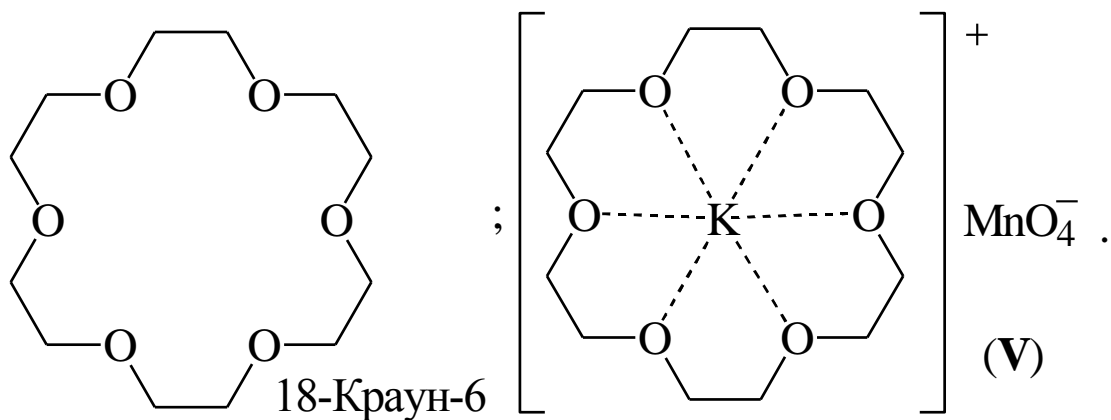
Превращение первичных спиртов в альдегиды, а затем и в карбоновые кислоты (реакции (2.57) и (2.59)), как и вторичных спиртов в кетоны (реакция (2.58)) происходит вероятнее всего по реакциям типа (2.9).

Окисление кетонов перманганатом калия до карбоновых кислот – сложный процесс. Его основные стадии включают катализи-

рованную кислотами или основаниями енолизацию кетона, окисление енола до α -кетоспирта (реакция (2.61)), окисление α -кетоспирта в α -дикетон (реакция (2.9)) и, наконец, превращение последнего в карбоновые кислоты:

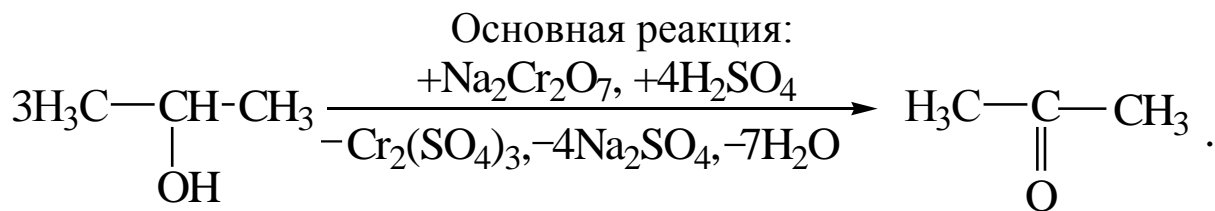


Существенный недостаток метода окисления с применением KMnO_4 связан с плохой растворимостью реагента в органических средах. Его удалось преодолеть при использовании краун-эфиров – эффективных катализаторов межфазного переноса, комплексы которого с KMnO_4 (V) достаточно хорошо растворимы в органических растворителях.



3. МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ПРЕПАРАТИВНЫХ СИНТЕЗОВ

3.1. Получение ацетона окислением изопропилового спирта



Реактивы

Изопропиловый спирт ($\rho = 0,79$)	– 10 мл
Натрия бихромат	– 11,5 г
Серная кислота ($\rho = 1,84$)	– 10 мл
Этиловый спирт, 95%-й	– 5 мл
2,4-Динитрофенилгидразин, 0,1%-й раствор в 2 М соляной кислоте	

Посуда: круглодонная колба на 100 мл, обратный холодильник, стакан на 100 мл, установка для простой перегонки.

Выполнение синтеза

1. Приготовление хромовой смеси. В стакане на 100 мл растворяют 11,5 г бихромата натрия в 40 мл воды. К полученному раствору небольшими порциями прибавляют 10 мл концентрированной серной кислоты.

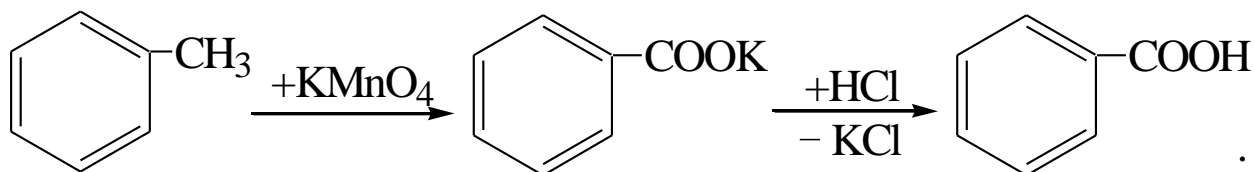
2. Проведение окисления. В круглодонную колбу на 100 мл помещают 10 мл изопропилового спирта. Колбу соединяют с обратным холодильником. В верхнюю часть холодильника помещают воронку, через которую, соблюдая осторожность, небольшими порциями добавляют хромовую смесь. Окислитель прибавляют с такой скоростью, чтобы реакционная масса не вскипала слишком бурно. По окончании прибавления хромовой смеси колбу нагревают на водяной бане 20 мин, охлаждают. Собирают прибор для простой

перегонки и из реакционной массы на водяной бане отгоняют ацетон, собирая фракцию, кипящую в пределах 55–58 °С.

3. Получение 2,4-динитрофенилгидразона ацетона. В пробирку помещают 10 мл 0,1%-го раствора 2,4-динитрофенилгидразина в 2 М соляной кислоте и добавляют 0,5 мл отгона. Через 20 мин выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре 2 М соляной кислотой, сушат на воздухе или перекристаллизовывают из этилового спирта. Температура плавления 2,4-динитрофенилгидразона ацетона 128 °С.

3.2. Получение бензойной кислоты окислением толуола

Основные реакции:



Реактивы

Толуол ($\rho = 0,87$)	– 2,5 мл
Калия перманганат	– 6,2 г
Соляная кислота концентрированная ($\rho = 1,19$)	

Посуда: круглодонная колба емкостью 250 мл, обратный холодильник, воронка Бюхнера, колба Бунзена, фарфоровая выпарная чашка на 200 мл.

Выполнение синтеза

В круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 6,2 г тонкоизмельченного перманганата калия и 100 мл воды. Затем добавляют 2,5 мл толуола и реакционную смесь при слабом кипении нагревают на воздушной бане в течение 3 часов.

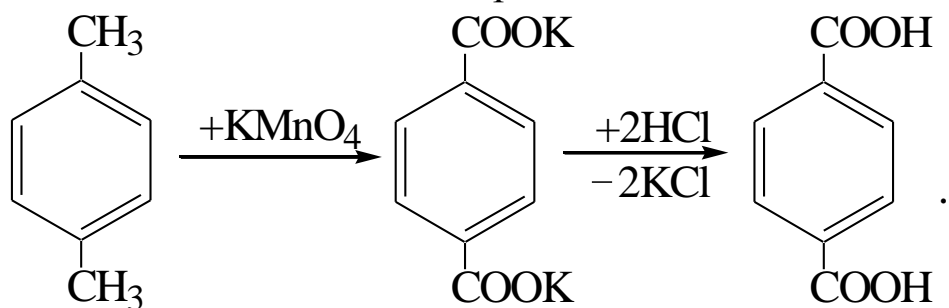
Каплю содержимого колбы наносят стеклянной палочкой на фильтровальную бумагу. Появление окрашенного в малиновый цвет кольца вокруг коричневого пятна диоксида марганца свидетельствует о наличии в реакционной смеси непрореагировавшего перманганата калия. В этом случае в колбу добавляют небольшое количество спирта или щавелевой кислоты и после перемешивания повторяют пробу.

После получения отрицательной пробы на присутствие перманганата калия реакционную смесь фильтруют на воронке Бюхнера, диоксид марганца на фильтре дважды промывают небольшим количеством горячей воды. Соединенный фильтрат выпаривают в фарфоровой чашке до объема 15–20 мл. Если в процессе выпаривания в фарфоровой чашке вновь появился осадок диоксида марганца, его отделяют декантацией или повторным фильтрованием.

Находящийся в сконцентрированном фильтрате бензоат калия переводят в свободную кислоту действием смеси (1:1) воды и концентрированной соляной кислоты. Ее добавляют до кислой реакции по универсальному индикатору. Раствор охлаждают и выпавшую бензойную кислоту отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством холодной воды (лучше ледяной) и сушат. Выход бензойной кислоты 2 г. Температура плавления 122 °С.

3.3. Получение терефталевой кислоты

Основные реакции:



Реактивы

<i>n</i> -Ксилол ($\rho = 0,86$)	– 2,5 мл
Калия перманганат	– 6,4 г
Соляная кислота	
концентрированная ($\rho = 1,19$)	

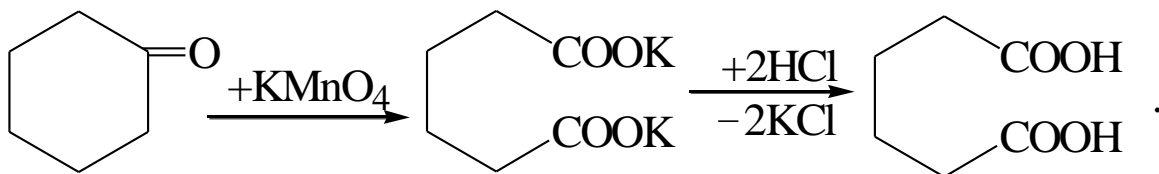
Посуда: круглодонная колба емкостью 250 мл, обратный холодильник, воронка Бюхнера, колба Бунзена, фарфоровая выпарная чашка на 200 мл.

Выполнение синтеза

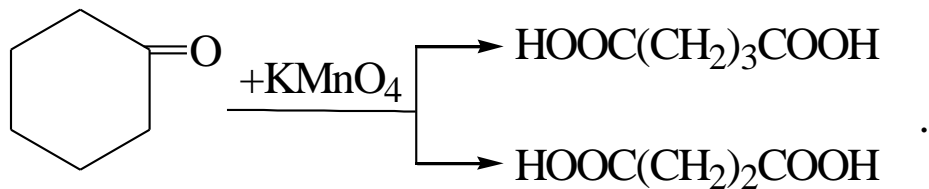
Синтез проводят так же, как при получении бензойной кислоты из толуола. Выход терефталевой кислоты 3,2 г. Температура плавления чистого препарата 425 °С.

3.4. Получение адипиновой кислоты

Основные реакции:



Побочные реакции:



Реактивы

Калия перманганат	– 15 г
Циклогексанон ($\rho = 0,95$)	– 5,5 мл
Натрия гидроксид, 10 %-й раствор	– 1–1,5мл
Соляная кислота	
концентрированная ($\rho = 1,19$)	

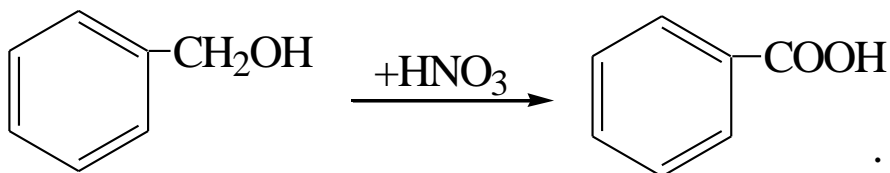
Посуда: коническая колба на 250–500 мл, воронка Бюхнера, колба Бунзена, выпарная фарфоровая чашка на 200 мл.

Выполнение синтеза

В коническую колбу на 250–500 мл помещают 15 г тонкоизмельченного перманганата калия, 120 мл воды и 5,5 мл циклогексана. Смесь нагревают до 30 °С и добавляют 1–1,5 мл 10 %-го раствора едкого натра. Реакционная смесь самопроизвольно нагревается. После достижения температуры 45 °С (около 15 мин) ее поддерживают периодически охлаждая колбу снаружи холодной водой. После того, как температура начнет снижаться, и реакционная смесь приобретет буро-коричневый цвет, характерный для диоксида марганца, колбу нагревают до кипения для завершения реакции и коагуляции осадка диоксида марганца. После этого проводят пробу на присутствие в реакционной среде непрореагировавшего перманганата калия. Для этого наносят каплю реакционной смеси на фильтровальную бумагу. Малиновое кольцо вокруг коричневого пятна диоксида марганца указывает на наличие перманганата калия. Для его разрушения добавляют небольшое количество спирта или щавелевой кислоты и повторяют пробу. После получения отрицательной пробы на KMnO_4 реакционную смесь отфильтровывают от осадка диоксида марганца на воронке Бюхнера; осадок промывают небольшим количеством теплой воды. Фильтрат переносят в фарфоровую чашку и упаривают до объема 35 мл. Горячий раствор подкисляют концентрированной соляной кислотой до рН 1–2 по универсальному индикатору и оставляют раствор для кристаллизации. Выпавшую в осадок адипиновую кислоту отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат. Выход 3 г. Очищенную адипиновую кислоту получают перекристаллизацией из воды. Температура плавления 150 °С.

3.5. Получение бензойной кислоты окислением бензилового спирта

Основная реакция:



Реактивы

Бензиловый спирт ($\rho = 1,04$)	– 5 мл
Азотная кислота ($\rho = 1,44$)	– 15 мл

Посуда: двугорлая колба емкостью 100 мл, капельная воронка на 50 мл, обратный холодильник, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

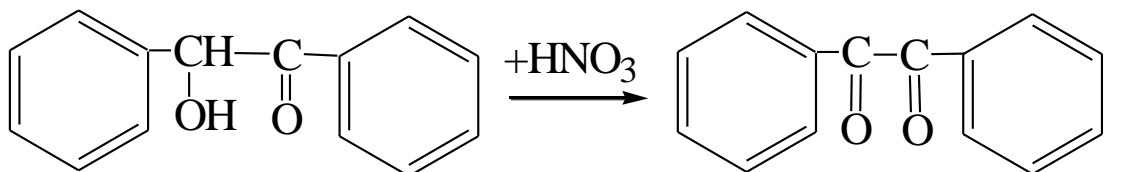
Выполнение синтеза

Внимание: выделяются нитрозные газы. Работать в вытяжном шкафу.

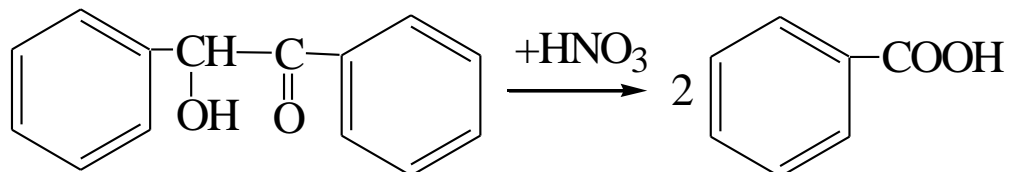
В двугорлую колбу на 100 мл, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 5 мл бензилового спирта. При нагревании на кипящей водяной бане добавляют по каплям при перемешивании в течение 20 мин 15 мл концентрированной азотной кислоты. Нагревание продолжают до исчезновения слоя бензилового спирта. Дают смеси охладиться до комнатной температуры и отсасывают выпавшую бензойную кислоту на воронке Бюхнера. Для полноты перенесения бензойной кислоты из реакционной колбы на фильтр споласкивают колбу фильтратом. Перекристаллизовывают из минимального количества воды, высушивают на воздухе. Температура плавления 120 °С. Выход 4,5 г.

3.6. Получение бензила

Основная реакция:



Побочная реакция:



Реактивы

Бензоин	– 2,2 г
Азотная кислота	
концентрированная ($\rho = 1,44$)	– 5 мл
Уксусная кислота	– 10 мл

Посуда: круглодонная колба емкостью 100 мл, обратный холодильник, воронка Бюхнера, колба Бунзена.

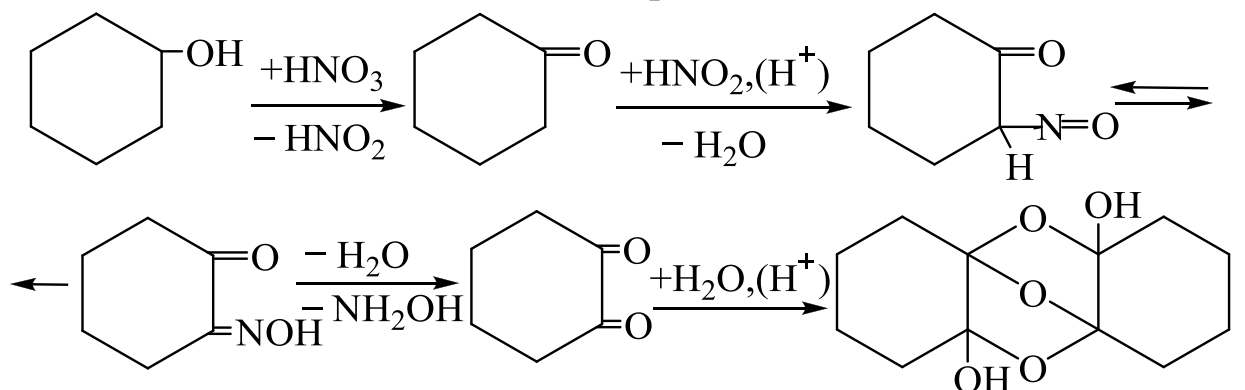
Выполнение синтеза

Внимание: выделяются нитрозные газы. Работать в вытяжном шкафу.

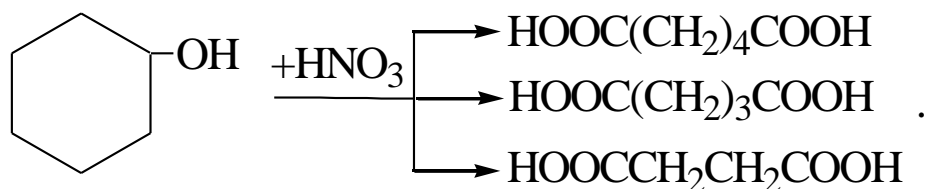
В круглодонной колбе смешивают 10 мл уксусной кислоты и 5 мл концентрированной азотной кислоты. К смеси добавляют 2,2 г бензоина, колбу присоединяют к обратному холодильнику и нагревают 2 часа на кипящей водяной бане. Затем реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, выливают при перемешивании в стакан с 40 мл воды и содержимое стакана охлаждают в ледяной бане. Выпавшие бледно-желтые кристаллы бензила отсасывают на воронке Бюхнера. Выход неочищенного препарата 2 г. Полученный продукт перекристаллизовывают из изопропилового спирта. Температура плавления 92 °С.

3.7. Получение предина (1,2,3,4,5а,6,7,8,9,10а-декагидро-4а,9а-эпоксидибензо-(1,4)-диоксин-5а,10а-диола)

Основные реакции:



Побочные реакции:



Реактивы

Циклогексанол ($\rho = 0,96$) – 10 мл

Азотная кислота ($\rho = 1,44$) – 26 мл

Посуда: колба Кьельдаля емкостью 250 мл, воронка Бюхнера, колба Бунзена.

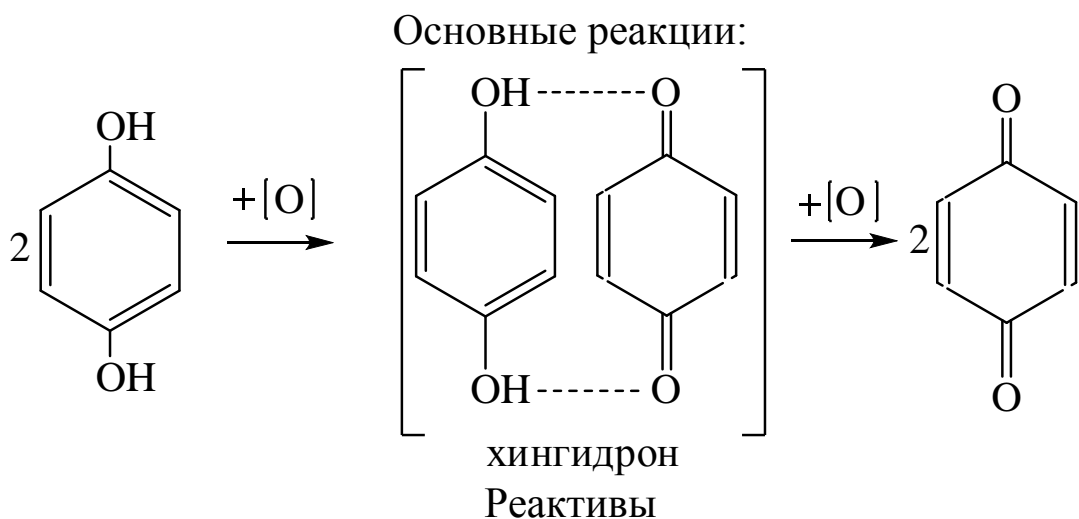
Выполнение синтеза

Осторожно!!! Выделяются нитрозные газы! Работать под тягой! Нельзя добавлять циклогексанол большими порциями и без охлаждения! Реакция экзотермична! Возможен выброс!

В колбу Кьельдаля на 250 мл помещают 26 мл азотной кислоты и после охлаждения на ледоводяной бане до 10 °С прибавляют при энергичном перемешивании и охлаждении небольшими порциями 10 мл циклогексанола примерно в течение 60 мин. При этом поддерживают температуру 10–15 °С. После прибавления всего циклогексанола реакционную смесь перемешивают в течение

15 мин при 20 °С. Затем смесь охлаждают до 0 °С. Выпавший белый кристаллический осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают ледяной водой и сушат. Выход 9 г. При нагревании предиион разлагается на 1,2-циклогександион и воду и поэтому не имеет четкой температуры плавления.

3.8. Получение *p*-бензохинона



Гидрохинон	– 5 г
Калия бихромат	– 12,5 г
Серная кислота	
концентрированная ($\rho = 1,84$)	– 2,7 мл

Посуда: плоскодонная колба или стакан емкостью 250 мл, воронка Бюхнера, колба Бунзена.

Выполнение синтеза

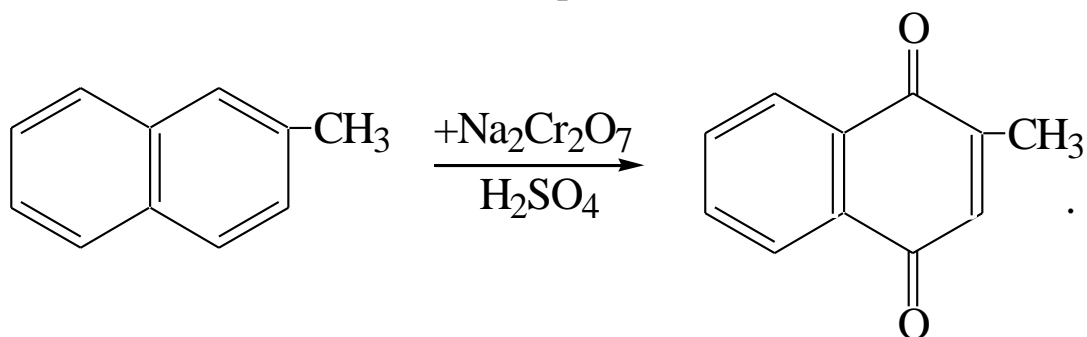
В плоскодонную колбу или стакан емкостью 250 мл помещают 5 г гидрохинона и 60 мл воды, а затем при перемешивании приливают 2,7 мл концентрированной серной кислоты. К полученному раствору при перемешивании добавляют небольшими порциями 12,5 г бихромата калия, причем новую порцию окислителя добавляют только после растворения в реакционной смеси предыдущей (смотреть на дно колбы или стакана). В начале образуется зеленова-

то-черный осадок хингидрона, переходящий в желтовато-зеленый. Бихромат калия вносят до тех пор, пока окраска не перестанет изменяться. После окончания прибавления бихромата реакционную смесь нагревают до 90 °С, а затем охлаждают ледяной водой. Осадок *n*-бензохинона отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшими порциями ледяной воды и сушат. Выход 3,1 г.

Чистый препарат получают возгонкой сухого *n*-бензохинона. Температура плавления чистого препарата 115–116 °С.

3.9. Получение 2-метил-1,4-нафтохинона

Основная реакция:



Реактивы

2-Метилнафталин	– 6 г
Ацетон	– 30 мл
Серная кислота, 77%-я ($\rho = 1,69$)	– 29,5 мл
Натрия бихромат	– 30 г

Посуда: колба круглодонная двугорлая емкостью 250 мл, холодильник обратный, воронка капельная, воронка Бюхнера, колба Бунзена.

Выполнение синтеза

В круглодонную двугорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 6 г 2-метил-нафталина и 30 мл ацетона. После растворения добавляют раствор 60 г бихромата натрия в 12 мл воды. После охлаждения содержимого колбы в ледяной бане прибавляют по каплям 29,5 мл

77%-й серной кислоты. Скорость добавления серной кислоты регулируют таким образом, чтобы температура реакционной смеси не превышала температуру кипения ацетона, и чтобы пары успевали конденсироваться в холодильнике. После введения всего количества серной кислоты реакционную смесь периодически перемешивают при комнатной температуре в течение часа, а затем нагревают на водяной бане при 60 °С в течение 2 часов.

Реакционная смесь расслаивается. Верхний темный коричнево-желтый слой, содержащий раствор 2-метил-1,4-нафтохинона в ацетоне, отделяют с помощью делительной воронки от темно-зеленого слоя неорганических продуктов реакции.

Верхний слой выливают в трехкратный объем холодной воды. Выпавший аморфный осадок 2-метил-1,4-нафтохинона отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат. Выход продукта 5,7 г. Чистый продукт получают возгонкой. Температура плавления чистого 2-метил-1,4-нафтохинона 105–106 °С.

4. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении синтезов необходимо соблюдать общие правила работы в химической лаборатории (инструкция Иб 07-33-02 от 07.09.24).

Особое внимание уделить следующим моментам:

1. Реакции окисления экзотермичны и обычно протекают с повышением температуры. Поскольку при этом скорость реакции возрастает, то ее трудно контролировать и может произойти выброс. Поэтому необходимо строго соблюдать описанный в методике порядок введения и скорость добавления реагентов, а также поддерживать необходимый температурный режим.

2. Перманганат калия, бихромат калия и азотная кислота являются сильными окислителями. Их попадание в глаза недопустимо. Поэтому при проведении опытов окисления необходимо пользоваться защитными очками. Во избежание возгорания нельзя добавлять к сухим перманганату и бихромату калия органические вещества.

3. При применении в качестве окислителя азотной кислоты выделяются нитрозные газы. Поэтому необходимо работать в вытяжном шкафу.

5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что подразумевается под термином реакция окисления?
2. Классификация реакций окисления и их механизмов.
3. Как определить степень окисления атомов углерода в органических соединениях?
4. Механизм окисления углеводов молекулярным кислородом.
5. Механизм окисления вторичных спиртов молекулярным кислородом и практическая значимость этих реакций.
6. Какие окислители применяют в промышленности и лабораторных синтезах?
7. От каких факторов зависит реакционная способность органических соединений в реакциях окисления?
8. Механизм окисления альдегидов молекулярным кислородом.
9. Какова последовательность реакций, приводящих к разрыву?
10. C–C-связей, при окислении органических соединений молекулярным кислородом?
11. Какие из процессов жидкофазного окисления реализованы в промышленности?
12. Функции ионов металлов переменной валентности в качестве катализаторов реакций жидкофазного окисления.
13. Механизм действия кобальт-бромидного катализа при окислении алкилароматических углеводов.
14. Механизм окисления этилена в уксусный альдегид в условиях металлокомплексного катализа.
15. Механизмы основных стадий процесса совместного получения фенола и ацетона.
16. Механизм реакции Байера-Виллигера.

17. Какие основные способы получения окисей олефинов?
18. Какие процессы газофазного окисления применяются в промышленности?
19. Механизм реакции озонлиза.
20. Механизм реакции Прилежаева (эпоксидирования олефинов пероксикислотами).
21. По какой схеме получают адипиновую кислоту в промышленности?
22. Для проведения каких реакций используется перманганат калия?

6. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров, А. А. Органическая химия : учебник для вузов / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко. – Москва : Альянс, 2012. – 621 с. – ISBN 978-5-903034-99-4.
2. Шабаров, Ю. С. Органическая химия : учебник / Ю. С. Шабаров. – 5-е изд., стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 848 с. – ISBN 978-5-8114-1069-9. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/210716> (дата обращения: 15.09.2025).
3. Сайкс, П. Механизмы реакций в органической химии / П. Сайкс ; перевод с англ. Н. Г. Луценко ; под ред. В. Ф. Травеня. – 4-е изд. – Москва : Химия, 1991. – 448 с. – ISBN 5-7245-0191-0.