

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Кафедра «Химия»

Ю.В. Толстенко, Э.В. Ткаченко

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
ПРАКТИКУМ**

Учебно-методическое пособие
к лабораторным и самостоятельным занятиям
по дисциплине «Органическая химия»
для студентов 2 курса специальности 18.03.01 – Химическая технология;
18.05.02 – Химическая технология материалов современной энергетики;
05.03.06 – Экология и природопользование дневной формы обучения

Севастополь
СевГУ
2018

УДК 547(076)
ББК 24ю2я73
Т 52

Р е ц е н з е н т:

Л.А. Яковишин – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия»
ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»

Толстенко Ю.В.

Т 52 Органическая химия. Практикум: учеб.-метод. пособие к лабораторным и самостоятельным занятиям / Ю.В. Толстенко, Э.В. Ткаченко. – Севастополь: СевГУ, 2018. – 188 с.

Излагаются современные представления об общих приёмах работы в органической лаборатории, методах выделения и очистки органических веществ, определения физических констант органических соединений. Приведены лабораторные работы по основным классам органических соединений, а также значительный объём синтезов органических веществ.

УДК 547(076)
ББК 24ю2я73

Рассмотрено и утверждено на заседании кафедры «Химия», протокол № 4 от 27 декабря 2017 г.

© Толстенко Ю.В., Ткаченко Э.В., 2018
© ФГАОУ ВО «Севастопольский
государственный университет», 2018

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ ОБЩИЕ МЕТОДЫ РАБОТЫ

1. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшим видом учебной деятельности в курсе органической химии являются лабораторные занятия.

Прежде чем приступить к практической работе, необходимо ознакомиться с лабораторным оборудованием, с методикой проведения основных лабораторных операций, с правилами техники безопасности при этом.

Химия, как и любая экспериментальная наука, предъявляет к себе определенные требования. Поскольку безопасная работа в химической лаборатории и для себя, и для окружающих является основой проведения и успеха эксперимента, необходимо строго соблюдать правила организации работы и техники безопасности.

Наиболее вероятными источниками несчастных случаев являются: неумелое обращение с химическими веществами (отравление, химические ожоги, пожары, взрывы, аллергии), с лабораторными приборами (поражение электрическим током, термические ожоги и травмы), а также со стеклянными приборами и посудой (порезы и т.д.). Только хорошая организация и охрана труда, строгое соблюдение правил работы и мер безопасности, соблюдение трудовой и учебной дисциплины позволяют полностью исключить возможность несчастных случаев и аварий в лабораториях.

Допуск в лабораторию к занятиям студентов разрешается только после знакомства с инструкцией по технике безопасности, вводного инструктажа и сдачи зачета преподавателю, ведущему занятие в группе. Факт сдачи зачета фиксируется в специальном журнале под личную роспись прошедших инструктаж.

Студенты, не сдавшие зачета, к работе не допускаются. Лица, грубо нарушившие правила работы и техники безопасности в лаборатории, отстраняются преподавателем, лаборантом, обслуживающим занятия, или проверяющим от выполнения лабораторных работ до повторной сдачи зачета.

Ответственность за хранение реактивов, приборов, оборудования и материалов, правила их выдачи возлагаются на лаборанта лаборатории.

Каждый студент должен знать, где в лаборатории находятся аптечка для оказания первой медицинской помощи, индивидуальные средства защиты (маска, перчатки, противогаз, резиновые калоши, фартук), средства пожаротушения (ящик с песком, огнестойкое одеяло, огнетушитель), средства для оказания первой медицинской помощи (аптечка, растворы: гидрокарбоната натрия (3 %), перманганата калия (1 %), уксусной кислоты (1 %)).

В конце занятий все студенты обязаны, навести порядок на своем рабочем месте: внимательно осмотреть и проверить выключение электроэнергии, воды, приборов и аппаратов, убрать легко воспламеняющийся мусор, вымыть стеклянную посуду, сдать реактивы лаборанту. После этого сдать рабочее место лаборанту.

ОБЩИЕ ПРАВИЛА ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

Каждому студенту, работающему в лаборатории, предоставляется место, которое он должен содержать в порядке и чистоте. При выполнении работы не загромождайте рабочее место лишними предметами.

При выполнении лабораторных работ необходимо **строго соблюдать** следующие правила:

1. Перед занятиями студенту необходимо заранее познакомиться с ходом проведения опытов по учебному пособию, отчетливо уяснить цели и задач работы, обдумывая каждое действие. Приступать к выполнению опытов можно только после того, как студент сдаст предварительный отчет (название, краткое описание хода опыта, реакции) и пройдет собеседование. Допуск к работе в виде росписи ведущего преподавателя отмечается в рабочем журнале студента

2. Работающий должен знать основные свойства используемых и получаемых веществ, их действие на организм, правила работы с ними и на основе этого принять все меры для безопасности проведения работ.

3. Запрещено проводить опыты в грязной посуде, а также пользоваться для проведения опытов веществами из склянок без этикеток или с неразборчивой надписью.

4. Нельзя выливать избыток реактива из пробирки обратно в реактивную склянку. Сухие соли набирают чистым шпателем или ложечкой.

5. Не следует путать пробки от разных склянок. Чтобы внутренняя сторона пробки оставалась чистой, пробку кладут на стол внешней поверхностью.

6. Нельзя уносить реактивы общего пользования на свое рабочее место.

7. После опытов остатки металлов в раковину не выбрасывают, а собирают в банку. Дорогостоящие реактивы (например, остатки солей серебра) собирают в специально отведенную посуду. Нельзя выливать в раковину остатки растворителей, горючих веществ, реакционные смеси, растворы кислот, щелочей и других вредных веществ. Они должны собираться в специальную посуду («слив органики»).

8. Запрещено засорять раковины и сливы в шкафах песком, бумагой, битой посудой и другими твердыми отходами, что приводит к выходу канализации из строя. Все твердые отходы следует выбрасывать в урну.

9. При выполнении работ бережно расходуйте реактивы, электричество и воду. Нельзя оставлять без надобности включенные электроприборы и горящие спиртовки. По окончании работ нужно немедленно отключить электроприборы и погасить спиртовки.

10. Выполнение лабораторной работы и каждого отдельного опыта требует строгого соблюдения всех указаний, содержащихся в описании работы. Опыт должен выполняться тщательно, аккуратно и без спешки.

11. Студентам **категорически запрещается** без разрешения преподавателя проводить какие-либо опыты, не относящиеся к данной работе, или изменять порядок проведения опыта. Следует помнить, что каждый, даже кажущийся внешне простым опыт может оказаться при необдуманном выполнении опасным.

12. Если работа не может быть закончена в течение одного занятия, то необходимо заранее обсудить с преподавателем, на каком этапе работа должна быть прервана и когда можно будет ее закончить.

13. Перед уходом из лаборатории рекомендуется тщательно мыть руки.

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ.

1. В лаборатории категорически запрещается работать одному, т.к. даже небольшая незамеченная неисправность в оборудовании или ошибка в выполнении эксперимента может привести к тяжелым последствиям.

2. Избегайте лишних движений и разговоров в лаборатории.

3. Избегайте непосредственных контактов кожи, глаз и дыхательных путей с химикатами. На занятиях постоянно носите лабораторный халат. Кроме того, если у вас длинные волосы, их следует аккуратно прибрать, чтобы они не могли соприкасаться с нагревательными приборами, реактивами и т. д.

4. Все работы с ядовитыми и сильнопахнущими веществами, с концентрированными растворами кислот, щелочей, а также упаривание их растворов следует проводить только в вытяжном шкафу. Створки шкафа во время работы должны быть опущены до 18-20 см от его рабочей поверхности.

5. Измельчение твердых веществ, дающих едкую пыль (щелочей, извести, йода и др.), разбавление концентрированных кислот и щелочей, приготовление хромовой смеси и т.п. нужно проводить в фарфоровой посуде также в вытяжном шкафу, защитив глаза очками, а руки перчатками. Разбавляя концентрированные кислоты, особенно серную, осторожно вливают кислоту в воду.

6. С легковоспламеняющимися жидкостями нельзя работать вблизи нагревательных приборов. Запрещается нагревать летучие легковоспламеняющиеся жидкости, вещества (эфир, бензины, спирты, ацетон и т.д.) на открытом пламени. Для этого необходимо использовать водяную или масляную баню.

7. Обращение со спиртовкой. Перед использованием спиртовка должна быть заправлена этанолом (не более 2/3 объема спиртовки), диск плотно прикрывает отверстие резервуара спиртовки, фитиль в трубке должен входить не слишком плотно, но и не выпадать из трубки. Неиспользуемая спиртовка должна быть закрыта колпачком. Спиртовку зажигают только от горящей спички или лучинки. Нельзя зажигать ее от другой спиртовки или от зажигалки. Никогда не следует дуть на горящую спиртовку. Тушат ее, накрыв колпачком. Регулировка пламени производится выдвижением (увеличение пламени) или убиранием фитиля (уменьшение пламени). Нагревание на спиртовке производят следующим образом: сначала прогревают пробирку с содержимым в течение 15-20 секунд, затем приступают непосредственно к нагреванию содержимого пробирки. При нагревании нельзя прикасаться дном пробирки к фитилю. На спиртовке можно нагревать только посуду из тонкого (химического) стекла.

8. Пробирки при нагревании закрепляют либо в штативной лапке, либо в пробиркодержателе ближе к отверстию. Отверстие пробирки необходимо направлять от себя и окружающих, во избежание выброса веществ из пробирки.

9. Знакомясь с запахом вещества, нельзя наклоняться над сосудом с жидкостью и вдыхать полной грудью. Для этого нужно направить рукой струю воздуха от отверстия сосуда к себе и сделать носом легкий вдох.

10. Запрещается набирать раствор при помощи пипетки или трубки любые вещества. Для этого следует пользоваться сифоном или резиновой грушей.

11. Особенно внимательно нужно проводить сборку установок из стекла. При этом нельзя зажимать стеклянные изделия в лапки штативов без соответствующей мягкой прокладки. Особенно осторожно обращайтесь с тонкостенной посудой, термометрами и холодильниками.

12. Нельзя нагревать закупоренные любые аппараты и сосуды, кроме тех, которые специально для этого предназначены. Нельзя нагревать жидкости в толстостенной и мерной посуде (она может лопнуть).

13. При приливании реактивов нельзя наклоняться над отверстием сосуда во избежание попадания брызг на лицо и одежду. При использовании пробиркодержателя необходимо зажимать пробирку ближе к открытому концу. Нельзя также наклоняться над нагреваемой жидкостью, так как ее может выбросить. Никогда не направляйте открытый конец пробирки к себе или в сторону вашего соседа.

14. В лаборатории запрещается пробовать на вкус реактивы, а также принимать пищу, пить и курить.

15. Щелочные металлы должны храниться под слоем керосина, толуола или ксилола, не содержащих следов воды. Нельзя работать с металлическим натрием поблизости от водопроводного крана. Приступая к работе, надо насухо вытереть стол и высушить посуду, в которой будет проводиться реакция с металлическим натрием. После окончания работы нельзя сразу мыть эту посуду водой, следует сначала уничтожить остатки натрия, растворяя их в спирте. Крупные остатки натрия или его обрезки следует поместить в отдельную банку с керосином (толуолом или ксилолом).

16. Категорически запрещается хранить бром в хрупкой посуде. Для этого применяют толстостенные склянки с притертыми пробками. Все работы с бромом следует проводить в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу, в резиновых перчатках и защитных очках. При попадании брома на кожу необходимо немедленно протереть пораженный участок спиртом, а затем смазать глицерином.

17. Нельзя класть на лабораторные столы посторонние предметы (сумки, шапки и др.), а также вешать в лаборатории верхнюю одежду.

18. О любом происшествии в лаборатории, даже самом незначительном, необходимо сообщить преподавателю или инженеру.

19. Не стесняйтесь спрашивать обо всем, в чем у вас есть сомнения!

ПРАВИЛА ПРОТИВОПОЖАРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

Осторожно обращайтесь с нагревательными приборами. Запрещается работать с неисправным оборудованием и приборами. Категорически запрещается использовать для подключения электроприборы с оголенными проводами или с поврежденной изоляцией. При перегорании спирали электроплитки отключите плитку от электросети.

При проведении опытов, в которых может произойти самовозгорание, необходимо иметь под руками асбестовое одеяло, песок, совки и т. п.

В случае воспламенения горючих веществ быстро выключите вентиляцию вытяжного шкафа, погасите спиртовку, обесточьте электронагревательные приборы, уберите сосуды с огнеопасными веществами и тушите пожар:

- горящие жидкости прикройте асбестом, а затем, если нужно, засыпьте песком, но не заливайте водой;
- загоревшийся фосфор гасите мокрым песком или водой;
- в случае воспламенения щелочных металлов гасите пламя только сухим песком, но не водой;
- в случае возгорания одежды на человеке необходимо накрыть его асбестовым одеялом;
- небольшие локальные пожары тушить при помощи углекислотного огнетушителя; при большом задымлении использовать противогаз.

Во всех случаях пожара в лаборатории немедленно вызовите пожарную команду по телефону «01» (за исключением воспламенения щелочных металлов), и, не ожидая прибытия пожарников, примите все меры к ликвидации пожара собственными силами и имеющимися средствами. Студенты должны покинуть лабораторию.

2. ПЕРВАЯ ПОМОЩЬ ПРИ НЕСЧАСТНЫХ СЛУЧАЯХ

В лаборатории бывают случаи, требующие неотложной медицинской помощи, - порезы рук стеклом, ожоги горячими предметами, кислотами, щелочами. Для оказания первой помощи в лаборатории имеется аптечка. ***В серьезных случаях необходимо пострадавшего сопроводить к врачу.***

Основные правила первой помощи сводятся к следующему:

1. При мелких порезах стеклом удалите осколки из раны, смойте кровь, продезинфицируйте раствором йода и перевяжите бинтом.

2. При ожоге рук или лица реактивом смойте реактив большим количеством воды, затем в случае ожога щелочью 1%-ным раствором уксусной кислотой, в случае ожога кислотой 3%-ным раствором гидрокарбоната натрия, а затем опять водой. Одежду, соприкасавшуюся с реактивами, следует снять.

3. При ожоге горячей жидкостью или горячим предметом обожженное место промойте проточной холодной водой в течение 5-10 мин. Затем следует немедленно доставить в ближайшее лечебное учреждение.

4. При попадании химического вещества в глаза их необходимо обильно промыть в течение 10 - 15 мин струей холодной воды (или используя глазную промывалку) так, чтобы она стекала от носа к виску. Веки пораженного глаза во время промывания должны быть осторожно развернуты. Контактные линзы перед промыванием следует снять. Затем в любом случае пострадавшего незамедлительно доставить в глазную клинику.

5. При попадании яда внутрь необходимо вызвать рвоту принятием теплого раствора поваренной соли (3-4 чайные ложки на стакан воды) и затем надавить пальцем на заднюю часть зева, давая пострадавшему пить большое количество теплой воды. Если пострадавший потерял сознание или же отравление вызвано проглатыванием растворителя, кислоты или щелочи, то рвоту вызывать нельзя. Пострадавшего перенести на свежий воздух и оставить в спокойном положении в тепле. Немедленно вызвать бригаду неотложной помощи.

6. При поражении электрическим током необходимо быстро освободить пострадавшего от действия тока путем отключения электроэнергии общим рубильником. Вынести пострадавшего на свежий воздух и при необходимости сделать ему искусственное дыхание и массаж сердца. Немедленно вызвать скорую помощь.

I. АППАРАТУРА И ОБЩИЕ ПРИЕМЫ РАБОТЫ

1. Сборка приборов

Сборка прибора, в котором проводится реакция, должна производиться с большой тщательностью. В тех случаях, когда реакция проводится при нагревании реакционной смеси до кипения, следует пользоваться круглодонными колбами, как более прочными и устойчивыми по отношению к температурным воздействиям и толчкам, сопровождающим кипение жидкости.

Колба должна быть такой емкости, чтобы жидкость занимала не более $\frac{2}{3}$ ее объема. Пробка должна быть хорошо подогнана к горлу колбы и обеспечивать плотное и надежное присоединение холодильника, термометра и других частей прибора. В тех случаях, когда пробка может подвергаться действию паров жидкостей, вызывающих набухание резины (эфир, бензол, галоидопроизводные углеводородов), следует пользоваться корковыми пробками.

Для сверления отверстий нужно пользоваться хорошо наточенным сверлом с диаметром, немного меньшим диаметра трубки, которая должна быть вставлена в пробку.

Чтобы трубка или термометр легче входили в отверстие, их рекомендуется слегка смазать глицерином или вазелином. Полезно также слегка обработать отверстие пробки круглым напильником.

Для придания пробкам большей устойчивости к действию разъедающих паров или газов (пары азотной кислоты, окислы азота, бром, хлор и т. п.) их надо подвергнуть следующей обработке. Корковые пробки сначала выдерживают 15-20 мин. в нагретом до 50° растворе, состоящем из 3 частей желатина, 5 частей глицерина и 100 частей воды; затем высушивают и пропитывают расплавленной смесью из 25 частей вазелина и 75 частей парафина. Для пропитывания резиновых пробок их кладут не более чем на 1 мин. в нагретый до 100° парафин. Такой же обработке подвергают резиновые трубки при работе с хлором.

Стеклянные трубки, применяемые для соединения частей прибора, должны быть изогнуты плавно, без складок или вмятин. Сгибание трубок лучше всего производить на обычной горелке с насадкой, дающей широкое пламя (так называемый ласточкин хвост). Трубку нагревают, поворачивая ее вокруг оси, до размягчения и, вынув из пламени, изгибают под нужным углом. Концы трубок должны быть обязательно оплавлены.

Когда в пробку вставляют трубку или термометр, их следует держать пальцами возможно ближе к тому концу, который вставляется в пробку; в противном случае легко сломать трубку и порезать руки.

Правильная, тщательная сборка прибора в значительной степени обеспечивает успех работы. При неплотных соединениях возможна не только потеря части вещества или растворителя, но и воспламенение паров летучих жидкостей, что может привести к **пожару** или **опасному взрыву**.

2. Нагревание

Скорость каждой химической реакции зависит от условий, в которых она проводится. Важнейшими из этих условий являются концентрация реагирующих веществ и температура. Зависимость скорости (v) бимолекулярных реакций от концентрации выражается уравнением закона действующих масс:

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

где: C_A - концентрация вещества А;

C_B - концентрация вещества В;

k - константа скорости, зависящая от природы реагирующих веществ и от температуры.

Приведенное уравнение показывает, что скорость бимолекулярных реакций при постоянной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам перед формулами веществ.

Реакции между органическими веществами (даже при высоких концентрациях) протекают при комнатной температуре обычно весьма медленно. Чтобы увеличить скорость таких реакций, повышают температуру, проводя реакции при нагревании. Скорость большинства химических реакций возрастает примерно в два раза при повышении температуры на каждые 10° (Правило Вант Гоффа). Поэтому, например, реакция, протекающая при комнатной температуре 10 ч., закончится при 100° в течение 2-3 мин.

Повышение скорости химических реакций при нагревании обусловлено: а) увеличением числа столкновений реагирующих молекул (в единицу времени) и б) увеличением числа активных молекул.

Вычисления, основанные на кинетической теории, показывают, что не все столкновения молекул друг с другом приводят к их химическому взаимодействию: столкновения, сопровождающиеся химической реакцией, составляют лишь небольшой процент от общего числа столкновений молекул. В настоящее время считают, что к химическому превращению способны только те молекулы, которые обладают повышенным по сравнению с прочими запасом энергии (энергия активации). Такие молекулы называют активными.

Активные молекулы образуются из нормальных путем перераспределения энергии между молекулами. При одной и той же температуре кинетическая энергия отдельных молекул, содержащихся в определенном объеме газа или раствора, не одинакова, а распределяется по закону, вытекающему из теории вероятности. Число молекул, обладающих определенным запасом кинетической энергии, будет тем меньше, чем больше величина из кинетической энергии отличается от средней.

При повышении температуры не только увеличивается средняя кинетическая энергия молекул, но и число молекул, обладающих энергией, достаточной для того, чтобы сделать химическое превращение возможным, т. е. число активных молекул. Отсюда вытекает значение нагревания как одного из наиболее существенных факторов, определяющих скорость химических реакций.

Повышение температуры с целью ускорения реакции не всегда допустимо: при повышенной температуре продукты реакции могут разлагаться, а также могут усиливаться побочные реакции. Кроме того, в случае обратимых реакций константа равновесия изменяется с температурой, что может привести к смещению равновесия в нежелательном направлении.

При проведении реакций не рекомендуется нагревать реакционный сосуд непосредственно пламенем горелки, так как стеклянная посуда при этом легко может лопнуть; кроме того, вследствие местного перегрева может произойти разложение части вещества. При нагревании до температуры 100° пользуются кипящей водяной баней; при нагревании до более низких температур сосуд погружают в налитую в баню воду (так, чтобы он не касался дна бани) и осторожным подогреванием поддерживают нужную температуру. Следует иметь в виду, что из-за неизбежных теплотерь температура жидкости в реакционном сосуде будет несколько ниже температуры бани.

Если нужно вести нагревание до температуры выше 100° , то нагревают реакционный сосуд на асбестовой сетке; для обеспечения большей равномерности нагревания применяют масляные или парафиновые бани (однако для температур не выше 250° , так как при более высоких температурах масло начинает сильно дымить). Для поддержания высоких температур удобно пользоваться банями, содержащими легкоплавкие сплавы. По окончании работы колбу нужно вынуть из сплава до того, как последний застынет; в противном случае колба может быть раздавлена.

При нагревании до температур, превышающих 100° , с успехом можно пользоваться также воздушными банями и электрическими колбонагревателями, снабженными реостатами для регулирования нагревания. При пользовании обычной плоской электрической плиткой колбу следует вставлять в круглое отверстие, вырезанное в куске асбестового картона, для защиты от перегрева стенок колбы, не покрытых жидкостью. Интенсивность нагревания регулируют, изменяя расстояние между дном колбы и поверхностью плитки.

Для проведения некоторых реакций требуется нагревание реагирующих веществ до температур, лежащих выше их температуры кипения. В таких случаях нагревание проводят в герметически замкнутых сосудах. При нагревании давление паров в сосуде повышается и одновременно повышается температура кипения жидкости. Этот прием называется *нагреванием под давлением*.

Если повышение давления незначительно, то нагревание можно проводить в толстостенных бутылках (например, из под шампанского), которые могут выдерживать давление в несколько атмосфер. Бутылку с реакционной смесью плотно закупоривают резиновой пробкой и крепко привязывают последнюю бечевкой или проволокой к горлу бутылки. Нагревание ведут в водяной бане, поместив на дно ее какую-либо подставку, чтобы устранить непосредственное соприкосновение бутылки с дном бани, нагреваемой горелкой; бутылку не сразу погружают в горячую воду, а ставят ее в холодную или теплую воду и лишь, затем нагревают до необходимой температуры. Так как не исключена возможность, что от неравномерного нагревания и развивающегося давления бутылка может лопнуть, то при работе необходимо соблюдать большую **осторожность**: нагревание нужно проводить в вытяжном шкафу, глаза обязательно защищать предохранительными очками, а руки - перчатками. По окончании реакции бутылку оставляют в бане до полного ее охлаждения; вынимая бутылку из бани, ее немедленно обертывают полотенцем. При работе с веществами, не действующими на металл, удобно пользоваться железными сварными колбами.

Для нагревания под давлением значительных количеств вещества пользуются *автоклавами* различного устройства. Нагревание автоклава всегда производят в масляной бане; для этой цели автоклавы обычно делают с двойными стенками, между которыми заливают масло. Реагирующие вещества помещают в фарфоровый стакан, который ставят в автоклав. В автоклаве нельзя нагревать вещества, которые выделяют пары, действующие на стенки и крышку автоклава. Автоклав открывают лишь после полного охлаждения; предварительно при помощи крана выпускают скопившиеся в автоклаве газы; крышку отвинчивают только после того, как давление внутри автоклава уравнивается с атмосферным. Необходимо тщательно следить за исправностью имеющегося при кажом автоклаве манометра.

3. Охлаждение

При проведении экзотермических реакций часто в результате выделения значительных количеств тепла может произойти перегрев реакционной смеси, связанный или с потерей летучих соединений, или с разложением вещества. В таких случаях приходится применять меры для отвода избыточного тепла. Простейшим способом является периодическое погружение сосуда с реагирующей смесью в холодную воду.

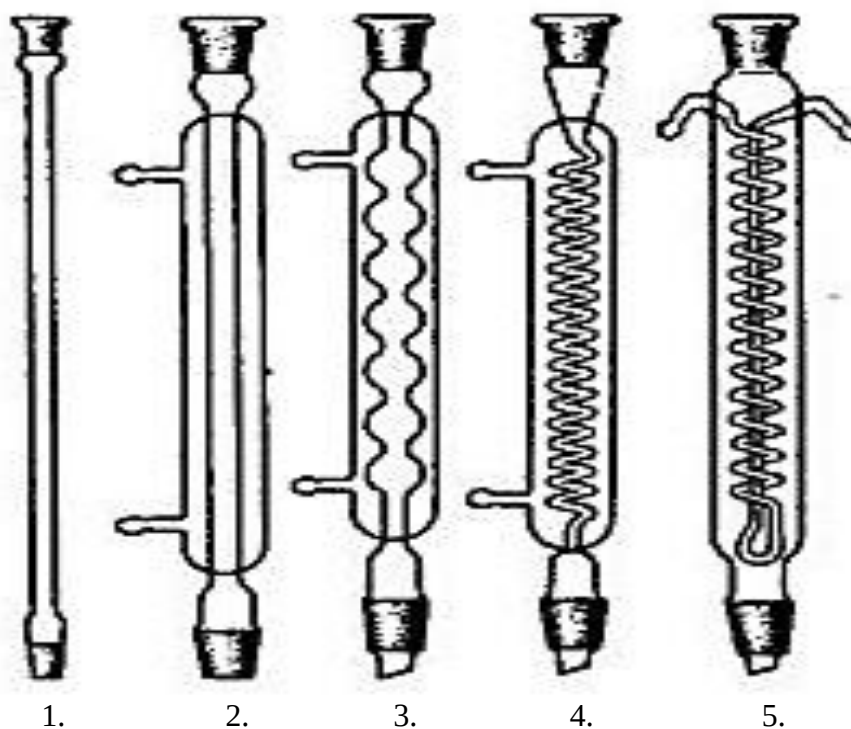
Перегрева можно избежать также, если вести реакцию в присутствии летучего растворителя. Выделяющееся в результате реакции тепло будет тратиться на испарение растворителя, пары которого, попадая в обратный холодильник, конденсируются, и растворитель возвращается в реакционный сосуд.

Некоторые реакции, как, например, diazotирование ароматических аминов, необходимо проводить при температуре ниже комнатной - около 0° . В этих случаях прибегают к охлаждению льдом или снегом. Следует заметить, что смесь воды со льдом оказывает более интенсивное охлаждающее действие, чем просто лед или снег, так как в случае смеси воды со льдом достигается лучший контакт со стенками сосуда. В тех случаях, когда присутствие воды не мешает реакции, целесообразно бросать лед непосредственно в реакционную смесь; таким приемом лучше всего обеспечивается поддержание низкой температуры.

Если нужно охладить реакционную смесь до температур ниже 0° , то применяют охлаждающие смеси, образуемых некоторыми солями со снегом (льдом).

Еще более низкие температуры (до -78°) дает смесь твердой углекислоты с эфиром или ацетоном. При отсутствии льда низкие температуры в пределах до -15° могут быть получены при растворении в воде хлористого или азотнокислого аммония (25 частей соли на 100 частей воды).

Для конденсации паров чаще всего пользуются *холодильником Либиха*, который может применяться как *прямой* так же как *обратный* холодильник.



1. Воздушный; 2. Либиха; 3. Шариковый; 4, 5. Спиральные

В качестве обратного холодильника более удобен *шариковый* холодильник, который при большой поверхности охлаждения имеет значительно меньшие размеры.

Для конденсации паров жидкостей, кипящих выше 130° , холодильники с водяным охлаждением применять нельзя, так как вследствие резкого перепада температур трубка холодильника может треснуть. В таких случаях пользуются воздушными холодильниками, представляющими собой не слишком узкую тонкостенную стеклянную трубку, длина которой определяется температурой кипения жидкости и скоростью перегонки.

Охлаждающие смеси		
Применяемые соли	Весовые части соли на 100 частей снега или толченого льда	Температура смеси
Хлористый натрий	33	-21°
Хлористый аммоний и азотнокислый натрий	13 37	-30°
Хлористый кальций $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	143	-55°

4. Перемешивание

В тех случаях, когда реакция идет в однородном растворе, в перемешивании обычно не бывает нужды, так как равномерное нагревание всей массы жидкости обеспечивается в достаточной степени возникающими конвекционными токами. Когда же одно из реагирующих веществ прибавляют постепенно, в процессе реакции, и местное повышение концентрации может изменить ход процесса, приходится тем или иным путем добиваться интенсивного перемешивания раствора. Хорошее перемешивание особенно важно в том случае, когда одно из реагирующих веществ нерастворимо (практически).

При работе с малыми количествами вещества часто оказывается достаточным перемешивание от руки или встряхивание реакционного сосуда. При работе с большими количествами и при реакциях, протекающих в течение длительного времени, приходится прибегать к механическому перемешиванию. Для этого пользуются магнитной мешалкой.

Магнит помещают в колбу с реакционной смесью, ставят на прибор и находят центр тяжести вращением ручки, тем самым устанавливается скорость размешивания.

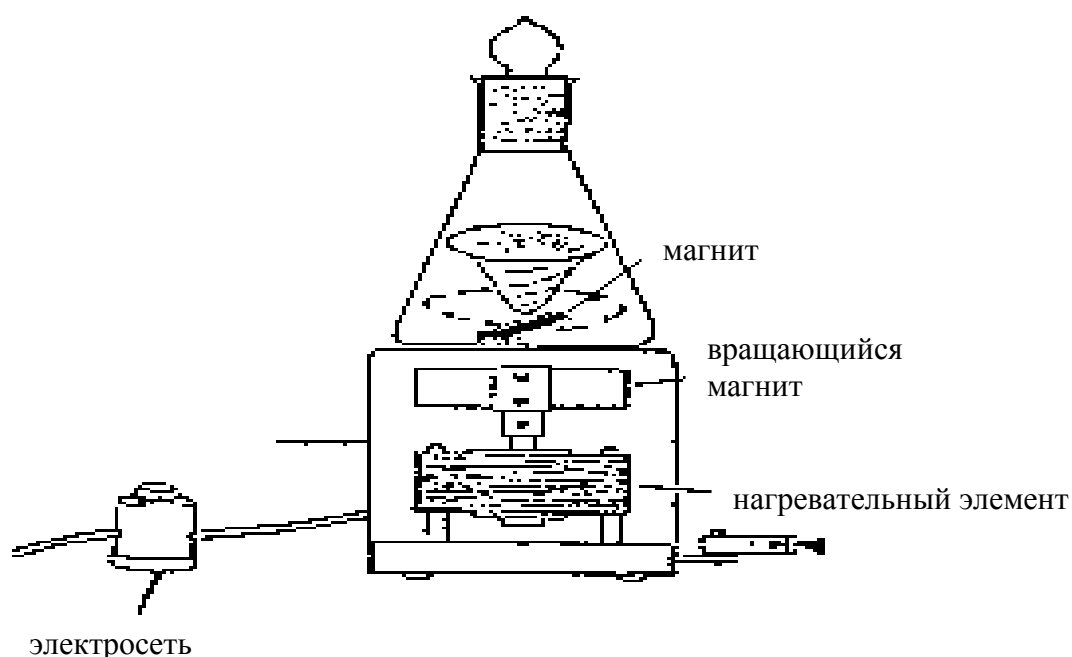


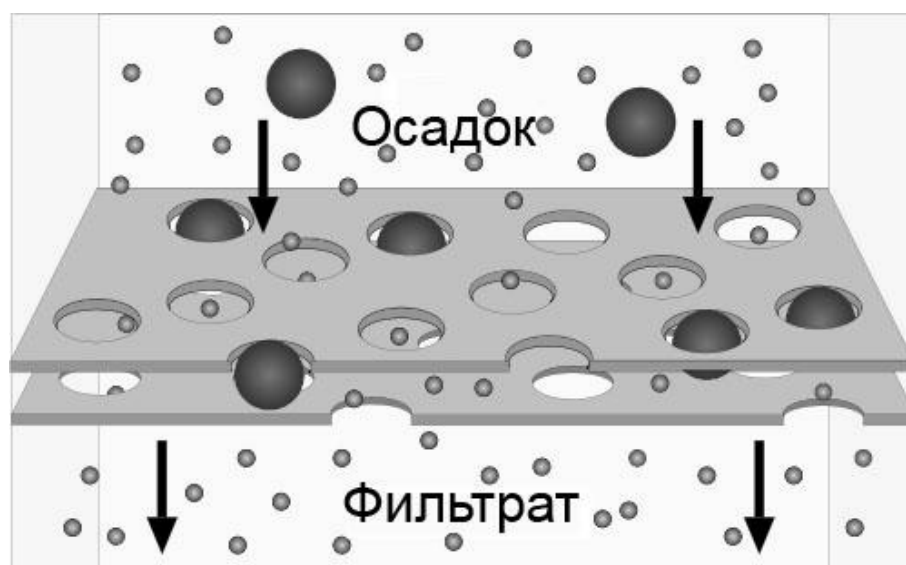
Схема электромешалки

5. Фильтрация

ФИЛЬТРОВАНИЕ (от лат. *filtrum* - войлок, англ., франц. *filtration*), разделение неоднородных систем жидкость - твердые частицы (суспензии) и газ - твердые частицы в спец. аппаратах - фильтрах, снабженных пористыми фильтровальными перегородками (ФП), которые пропускают жидкость или газ, но задерживают твердую фазу. Движущая сила процесса - разность давлений по обе стороны ФП.

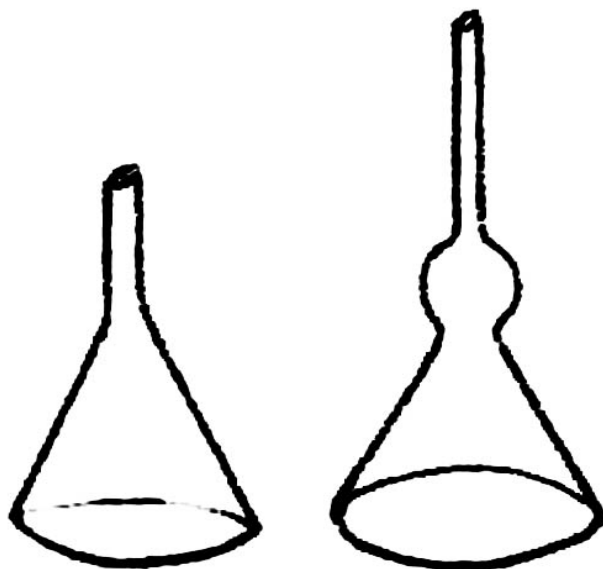
В качестве фильтрующего материала применяют специальные лабораторные фильтры из фильтровальной бумаги.

Фильтрация - механическая операция отделения твердого вещества от жидкого при помощи пропускания исходной смеси через пористую пластину, через которую может пройти только жидкость.

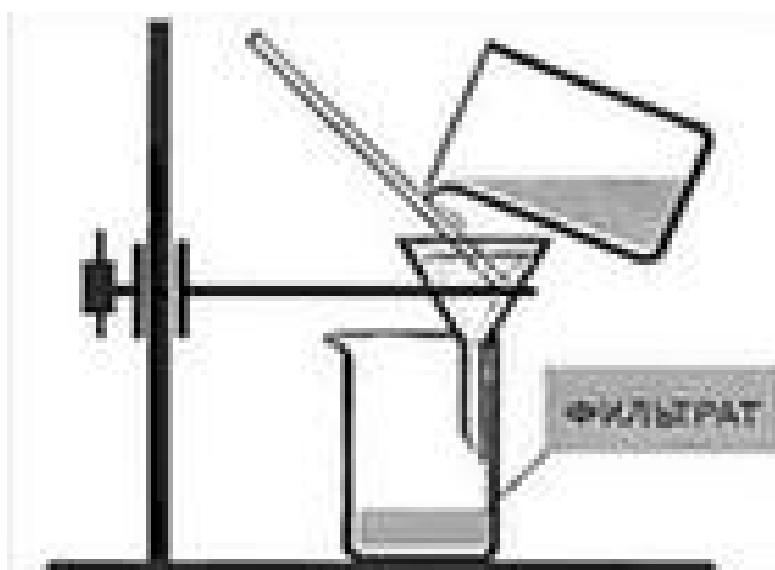


Способы фильтрации:

1. Фильтрация при атмосферном давлении:
 - Фильтрация через бумажный фильтр. В лабораторной практике фильтруют обычно через фильтровальную бумагу при помощи стеклянных или фарфоровых воронок.

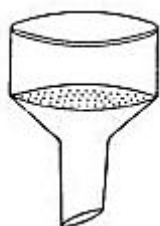


- Фильтрация через складчатый фильтр (горячее фильтрование)

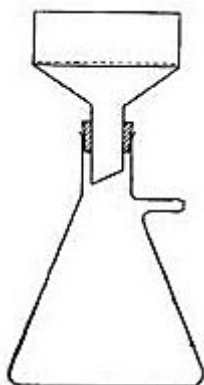


2. Фильтрация под вакуумом

- Фильтрация через фильтр Шотта или воронку Бюхнера.
- Фильтрацией под вакуумом (воронка Бюхнера (1), колба Бунзена (2) и насос Камовского (3)).



1.



2.



3.

II. ВЫДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Синтезируемое вещество, получаемое в результате какой-либо реакции, обычно находится в реакционной смеси совместно с другими веществами (другие продукты, получающиеся по основному уравнению реакции; побочные продукты реакции; растворитель, в котором проводилась реакция). Поэтому всегда возникает задача выделения нужного вещества из смеси. Иногда такое выделение удается не сразу; часто вначале вещество выделяют не вполне чистым и только в результате дальнейшей обработки получают чистый продукт.

Между методами выделения вещества из сложной реакционной смеси и методами его последующей очистки нет резкой разницы. Обычно и в том и в другом случаях используют различие в растворимости и в летучести веществ, имеющих в смеси. Кроме того, для очистки пользуются различной способностью разных веществ поглощаться адсорбентами, например активным углем.

Использование различия в растворимости органических веществ лежит в основе выделения и очистки их методами *перекристаллизации* и *экстракции*, а различия в летучести - в основе очистки *перегонкой*.

1. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Кристаллизацией называется метод разделения и очистки твердых веществ, основанный на процессе образования и роста кристаллов из пересыщенных растворов соответствующих веществ.

Вся процедура кристаллизации включает в себя шесть этапов:

- выбор растворителя для проведения кристаллизации;
- получение нагретого пересыщенного раствора вещества в подходящем растворителе;
- фильтрование горячего раствора от взвешенных нерастворимых частиц;
- медленное охлаждение раствора до комнатной температуры и ниже (снег, лед, охлаждающие смеси);
- отделение кристаллов от маточного раствора и их промывание;
- сушка кристаллов.

ВЫБОР РАСТВОРИТЕЛЯ ДЛЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Для процесса кристаллизации большое значение имеет правильный выбор растворителя. При выборе растворителя необходимо учитывать следующие требования:

- химическая инертность по отношению к очищаемому веществу;
- вещество должно хорошо растворяться при нагревании и плохо при охлаждении;
- температура кипения раствора должна быть не менее чем на 30 °С ниже температуры плавления кристаллизующегося вещества;
- растворимость основного вещества должна резко отличаться от растворимости загрязняющих примесей;
- растворитель должен легко удаляться с поверхности кристаллов.

При выборе растворителя часто руководствуются правилом «подобное растворяется в подобном». Так, например, фенолы, низшие карбоновые кислоты и спирты, а также другие вещества, содержащие гидроксильную группу, легко растворяются в воде; высшие эфиры - в низших, высшие спирты - в низших спиртах и т.д. Однако это правило верно, только для веществ, простого строения, для сложных соединений оно не

всегда соблюдается. Для хорошо изученных веществ растворитель можно подбирать по данным растворимости, которые находятся в справочниках.

Окончательный выбор растворителя для неизвестного вещества можно установить лишь опытным путем в пробирках с малыми количествами вещества, подвергаемого очистке. Для этого берут небольшие (0.1 г) равные количества вещества в отдельные пробирки и приливают к ним равные объемы исследуемых растворителей (0.5—1 мл). Если вещество растворяется уже при комнатной температуре, то данный растворитель не пригоден для кристаллизации. Растворитель, в котором вещество не растворяется и при кипении, также не пригоден для кристаллизации. Если после охлаждения из раствора выпадут кристаллы, то растворитель пригоден для проведения кристаллизации.

Признаком пригодности растворителя для кристаллизации вещества, температура плавления которого неизвестна, является постоянство его температуры плавления при повторных кристаллизациях.

В качестве растворителей при кристаллизации применяют воду, этанол, бензол, толуол, ацетон, диэтиловый эфир, ледяную уксусную кислоту, хлороформ, этилацетат и др. Легколетучие растворители неудобны в употреблении, так как они слишком легко улетучиваются с поверхности раствора или кристаллов.

При затруднении в выборе чистых растворителей обычно используют следующие комбинации: диэтиловый эфир - н-гексан, хлороформ - н-гексан, дихлорметан - н-гексан, бензол - петролейный эфир, ацетон - диэтиловый эфир, ацетон - вода, этанол - вода.

Применяя легковоспламеняющиеся растворители (диэтиловый эфир, петролейный эфир, этанол, ацетон и др.), растворение следует вести очень осторожно в колбе с обратным водяным холодильником, применяя водяную баню. Находящиеся поблизости спиртовки и электронагревательные приборы с открытым обогревом должны быть выключены.

ПРОВЕДЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

После подбора растворителя необходимое для проведения кристаллизации количество вещества взвешивают и помещают в круглодонную колбу (или стакан, если в качестве растворителя выбрана вода). Через обратный холодильник добавляют растворитель в количестве 30-50 мл на 1- 3 г вещества. При этом вещество не должно раствориться полностью.

Нагревают раствор до кипения. Если вещество не растворилось, то через холодильник добавляют небольшими порциями растворитель каждый раз, подогревая раствор до кипения. Эту операцию проводят до тех пор, пока все вещество полностью не растворится в кипящем растворителе (при этом могут остаться нерастворимые примеси).

Горячий раствор быстро фильтруют через складчатый фильтр, чтобы при охлаждении не выпали кристаллы. (Лучше всего фильтрование проводить через воронку для горячего фильтрования). Затем раствору дают медленно охладиться. Чаше всего кристаллизация не является самопроизвольной. Ее инициируют путем внесения затравочного кристалла (того же самого очищаемого вещества) или потиранием стеклянной палочкой о стенку сосуда. В результате из пересыщенного раствора обычно выкристалливается более чистое вещество. Температура эффективного образования центров кристаллизации должна быть примерно на 100 °С, а температура оптимального роста кристаллов - примерно на 50 °С ниже температуры плавления.

Фильтрованием под вакуумом (воронка Бюхнера и колба Бунзена) отделяют кристаллы от маточного раствора, промывают их небольшим количеством растворителя и сушат на фильтре, на воздухе или в вакуум-эксикаторе.

Определяют выход чистого вещества по разности исходной порции и конечной массы.

Повторная кристаллизация (перекристаллизация) позволяет увеличить степень очистки, но при этом происходит потеря вещества в маточном растворе. Из маточных растворов и промывных жидкостей можно извлечь добавочное количество вещества, если отогнать из них часть растворителя, охладить раствор и произвести кристаллизацию. Полученные при этом кристаллы обычно бывают менее чистыми, чем первая порция, их следует перекристаллизовать еще раз. Если перекристаллизация вещества велась из воды, то маточный раствор можно упаривать до половины в фарфоровой чашке, а затем охладить для кристаллизации.

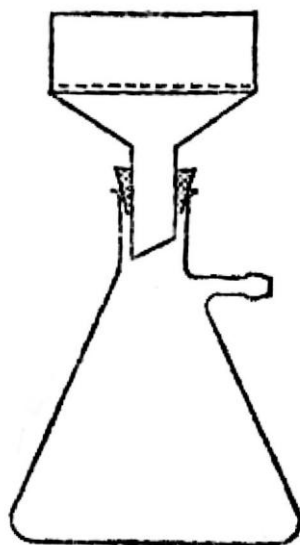
2. ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

При очистке органического вещества перекристаллизацией задача заключается в том, чтобы создать благоприятные условия для выделения данного вещества в кристаллическом состоянии из пересыщенного раствора и в то же время удержать в растворе сопутствующие примеси.

Из двух методов получения пересыщенных растворов - путем испарения части растворителя и путем охлаждения растворов, насыщенных при нагревании, - предпочитают пользоваться последним. При перекристаллизации через охлаждение пользуются такими растворителями, в которых растворимость кристаллизуемого вещества резко изменяется с температурой. Существенной является также способность растворителя растворять примеси; чем больше разница в величинах растворимости основного продукта и примесей, тем легче осуществляется очистка.

Самая перекристаллизация проводится следующим образом:

- а) смесь растворяют в выбранном растворителе;
- б) Полученный концентрированный раствор необходимо профильтровать (для удаления нерастворимых примесей, волокон фильтровальной бумаги и других загрязнений). Фильтрование ведут с отсасыванием через достаточно большую *воронку Бюхнера*, вставленную в толстостенную коническую *колбу для отсасывания (колба Бунзена)*.



Если вещество при охлаждении кристаллизуется очень легко, то в случае концентрированных растворов кристаллизация начинается в самой воронке, ее отверстия забиваются и фильтрование прекращается. Чтобы избежать этого, растворитель берут в избытке (небольшом), а воронку перед фильтрованием осторожно подогревают пламенем горелки.

Во избежание кристаллизации во время фильтрования можно также пользоваться *воронкой для горячего фильтрования*. Эта воронка имеет двойные стенки, между которыми наливается вода, подогреваемая горелкой. Внутри этой воронки вставляется обычная стеклянная воронка с фильтром.

в) Для получения хорошо образованных кристаллов необходимо охлаждать раствор медленно, при полном покое.

Для более полного выделения кристаллов из маточного раствора часто прибегают к его охлаждению при помощи охлаждающих смесей или же ставят сосуд с раствором в ледяную баню. Растворимость большинства веществ при низких температурах уменьшается, и поэтому путем охлаждения достигается большая полнота выделения кристаллизуемого вещества из раствора. Для удобства извлечения образовавшихся кристаллов рекомендуется проводить кристаллизацию в конических колбах или в стаканах, но не в обычных плоскодонных колбах.

г) Полученные кристаллы отделяют от маточного раствора фильтрованием с отсасыванием на воронке Бюхнера. Размеры воронки должны соответствовать количеству отсасываемого вещества; применение воронок слишком больших размеров приводит к ненужным потерям вещества.

Воронку вставляют колбу для отсасывания, и присоединяют к насосу Камовского. Фильтр, вкладываемый в воронку Бюхнера, должен быть несколько меньшего диаметра, чем воронка, и, полностью закрывая все отверстия дна воронки, не должен в то же время прилегать к ее стенкам.

Перед фильтрованием фильтр нужно смочить растворителем и затем включить насос. Кристаллы из сосуда, в котором производилась кристаллизация, переносят на фильтр с помощью стеклянной палочки. Кристаллы, приставшие к стенкам сосуда, смывают небольшими порциями отфильтрованного маточного раствора. Для более полного удаления маточного раствора часто бывает полезным отжать кристаллы на фильтре (не прекращая отсасывания) при помощи шпателя, пестика или стеклянной пробки.

После того как маточный раствор отфильтрован, не следует просасывать воздух через кристаллы, так как растворитель при этом испаряется и содержащиеся в нем примеси остаются на кристаллах. Для удаления маточного раствора, захваченного кристаллами, их необходимо промыть, возможно, малым количеством холодного растворителя. Для этого перекрывают отсасывание, смачивают осадок растворителем, дают немного постоять, чтобы осадок равномерно пропитался жидкостью, и отсасывают. Эту операцию повторяют еще раз или два (но не более).

д) Высушивание осадка. По окончании промывания осадок вместе с фильтром вынимают из воронки, кладут на сложенную в несколько раз фильтровальную бумагу, удаляют пинцетом фильтр и отжимают осадок между листьями фильтровальной бумаги. В большинстве случаев для окончательного удаления растворителя оказывается достаточным простое высушивание осадка на воздухе при комнатной температуре. С этой целью отжатый осадок рассыпают тонким слоем на листе фильтровальной бумаги, покрывают (для защиты от пыли) другим листом фильтровальной бумаги и оставляют до полного высыхания.

Иногда высушивание препарата можно ускорить, нагревая его в сушильном шкафу. Этот способ следует, однако, применять с осторожностью и только в случае вещества с высокой температурой плавления, так как небольшая примесь еще не удаленного растворителя может существенно снизить температуру плавления, и вещество может при нагревании расплавиться.

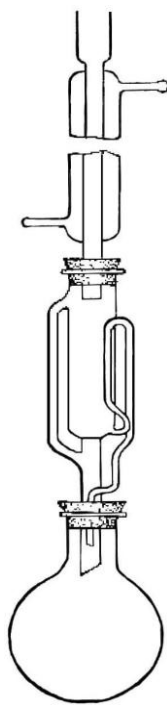
Вещества гигроскопические нужно сушить в эксикаторе. В качестве водуотнимающих средств в эксикатор помещают окись алюминия, хлористый кальций, концентрированную серную кислоту или фосфорный ангидрид. Следует особенно рекомендовать применение окиси алюминия и хлористого кальция.

3. ЭКСТРАКЦИЯ

Экстракция, так же как и кристаллизация, основана на использовании различия в растворимости выделяемого вещества и сопутствующих ему примесей. Выделяемое вещество можно экстрагировать как из смеси твердых веществ, так и из растворов.

Для экстракции легко растворимого продукта из смеси твердых веществ можно применить простое промывание смеси растворителем на фильтре. В случае малорастворимого продукта такой прием потребовал бы слишком большого расхода растворителя и значительной затраты времени. Поэтому в таких случаях пользуются специальными приборами – *экстракторами* – например, *аппаратом Сокслета*.

Один из наиболее употребительных экстракторов приведен на рисунке; он состоит из трех частей: колбы, экстрактора и обратного холодильника.

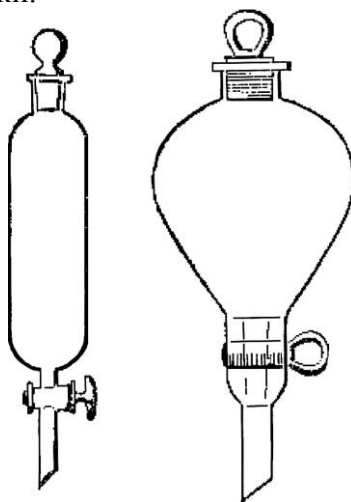


Аппарат Сокслета

Экстрагируемую смесь помещают в гильзу из фильтровальной бумаги. Такую гильзу получают, свертывая полоску бумаги в трубку и загибая края внутрь трубки. На образовавшееся дно гильзы кладут немного ваты, насыпают вещество, снова кладут немного ваты и загибают внутрь верхние края гильзы.

Гильзу вкладывают в эксикатор, в колбу наливают растворитель (обычно эфир) и соединяют части аппарата, обращая особое внимание на плотность всех соединений. Пропуская через холодильник воду, нагревают колбу на водяной бане. Пары растворителя конденсируются в холодильнике, растворитель стекает в эксикатор, наполняет его до определенного уровня и затем по сифонной трубке вместе с извлеченным веществом переливается в колбу. Жидкость в колбе поддерживают все время в состоянии кипения, так чтобы за час происходило 6-8 сливаний.

Для извлечения органических веществ находящихся в водном растворе, пользуются делительной воронкой, в которой взбалтывают раствор с органическим растворителем, не смешивающимся с водой, и после отстаивания отделяют разделившиеся слои. При этом сначала сливают нижний слой, а затем выливают оставшийся верхний слой через верхнее отверстие воронки.



Делительные воронки

Для экстракции пользуются легколетучими растворителями, последующее удаление которых путем отгонки не представляет затруднений (бензол, реже - хлороформ и амиловый спирт); чаще всего применяют бензол. В делительную воронку, плотно закрывающуюся пробкой, наливают жидкость, которую надо экстрагировать, прибавляют нужное количество эксрагента, закрывают пробкой и перевертывают воронку, после чего на короткое время приоткрывают кран, чтобы устранить избыточное давление, создающееся вследствие испарения эфира. Затем медленно перебалтывают содержимое воронки и снова приоткрывают кран. Перебалтывание повторяют несколько раз, после чего дают жидкости отстояться до полного разделения слоев; отделение их проводят, как было указано выше, и повторяют экстракцию новой порцией растворителя еще один-два раза.

Растворимость большинства органических веществ в воде значительно понижается в присутствии неорганических солей. Поэтому насыщение раствора поваренной солью или сернокислым аммонием существенно облегчает экстракцию и в то же время уменьшает потери эксрагента, так как растворимость последнего также снижается.

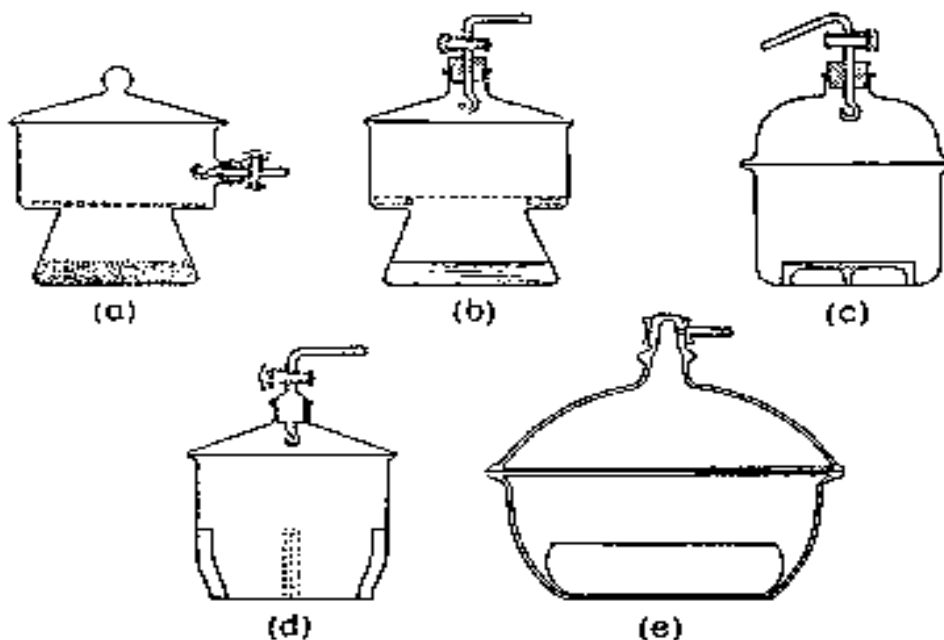
Иногда при встряхивании органического растворителя с водными растворами некоторых веществ образуются стойкие эмульсии, крайне затрудняющие или даже делающими невозможным разделение слоев. В таких случаях перебалтывание нужно вести очень осторожно, избегая резкого встряхивания. Насыщение водного раствора поваренной солью, и прибавление нескольких капель спирта обычно уменьшает стойкость эмульсии.

3. ВЫСУШИВАНИЕ ЖИДКОСТЕЙ

Перед тем как отгонять растворитель и подвергать дальнейшей очистке извлеченное вещество, необходимо освободить раствор от содержащейся в нем влаги. В качестве высушивающих средств чаще всего применяют хлористый кальций, металлический натрий, едкое кали, углекислый калий, и безводный сернокислый натрий.

Вещества для высушивания органических соединений	
Органические соединения	Высушивающие вещества
Углеводороды	Хлористый кальций, металлический натрий
Галоидопроизводные углеводородов	Хлористый кальций
Спирты	Углекислый калий, сернокислая медь, окись кальция
Простые эфиры	Хлористый кальций, металлический натрий
Альдегиды	Хлористый кальций
Кетоны	Углекислый калий, хлористый кальций (для высших кетонов)
Сложные эфиры	Сернокислый натрий, хлористый кальций
Нитросоединения	Хлористый кальций, сернокислый натрий
Кислоты	Сернокислый натрий
Амины	Едкое кали, углекислый калий
Фенолы	Сернокислый натрий

Высушивание жидкостей проводят в экскезителях.

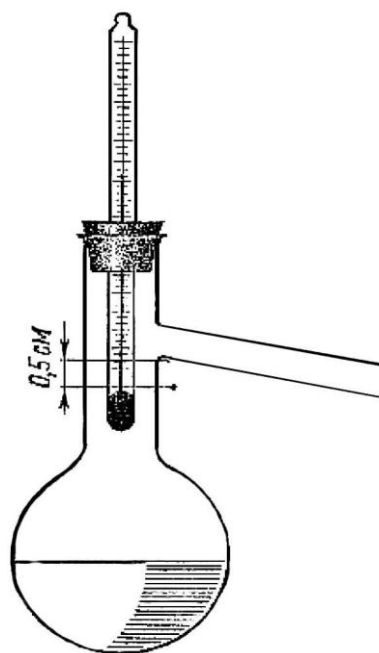


Экскезиторы

5. ПЕРЕГОНКА

Одним из наиболее часто используемых методов очистки и выделения органических веществ является перегонка. Если вещество не разлагается при температуре кипения, то перегонку ведут при обыкновенном давлении; для веществ, разлагающихся при нагревании до температуры кипения, применяют перегонку под уменьшенным давлением или перегонку с водяным паром.

Наиболее простым и удобным сосудом для перегонки является *перегонная колба Вюрца*. В шейке колбы при помощи пробки укрепляют термометр так, чтобы верхняя часть шарика термометра была на 0,5 см ниже края отверстия отводной трубки. Термометр помещают точно по оси шейки колбы.



Для того чтобы кипение было равномерным и не происходило перегрева жидкости, перед началом перегонки в колбу бросают несколько тонких, запаянных с одного конца стеклянных капилляров. Капилляры должны быть достаточно длинными; верхние (запаянные) концы их должны находиться в шейке колбы. Во время кипения жидкости из капилляров постепенно, мельчайшими пузырьками выходит воздух, обеспечивая равномерность кипения. Если перегонка длится долго, и капилляры перестают оказывать свое действие, то при внесении новых капилляров предварительно нужно несколько охладить жидкость; в противном случае может произойти бурное вскипание и часть жидкости будет выброшена из колбы. Вместо капилляров для равномерного кипения можно также бросить в колбу перед началом перегонки несколько кусочков обожженной неглазурованной глиняной тарелки.

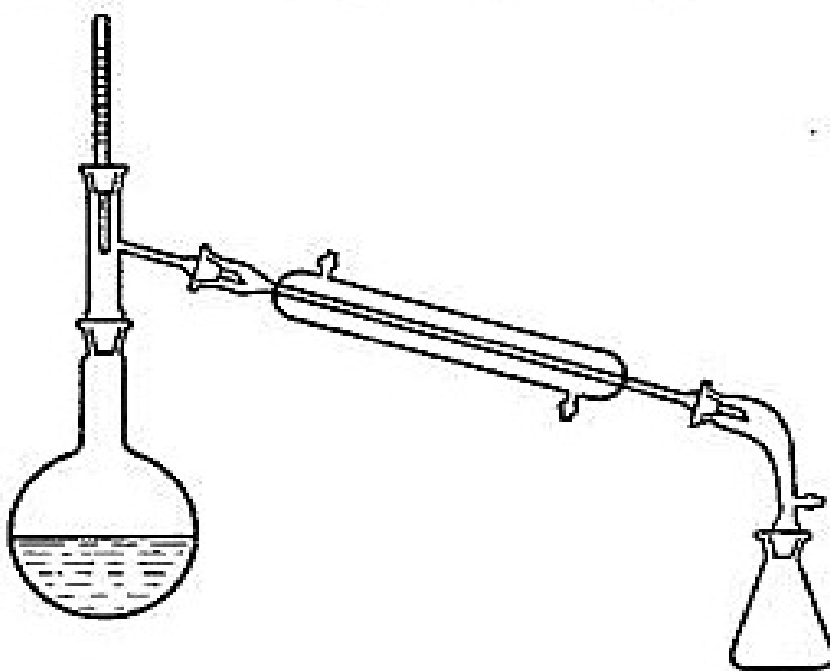
Боковая трубка перегонной колбы, служащая для отвода паров, бывает припаяна к шейке колбы на различной высоте. При перегонке легколетучих веществ пользуются колбами с высоко расположенной отводной трубкой; в случае перегонки высококипящих веществ применяют колбы с низко припаянной трубкой.

Колбу соединяют с холодильником (при помощи пробки) так, чтобы выступающий из пробки конец отводной трубки входил в холодильник не менее чем на 4-5 см. Размер холодильника выбирают в зависимости от скорости перегонки и температуры

кипения отгоняемой жидкости; во всяком случае, холодильник должен обеспечить полную конденсацию паров.

При перегонке веществ, имеющих высокую температуру кипения (выше 130°), не следует применять стеклянные холодильники с водяным охлаждением, так как ввиду резкого перепада температур холодильник может треснуть. В этих случаях пользуются воздушным холодильником, представляющим собой обычную стеклянную трубку с тонкими стенками диаметром 12-16 мм. В качестве воздушного холодильника можно использовать внутреннюю трубку холодильника.

В зависимости от температуры кипения перегоняемой жидкости колбу нагревают или на водяной бане (в случае веществ, кипящих не выше 80°), или на асбестовой сетке, или на воздушной бане. Перегонку высококипящих веществ, чувствительных к перегреванию производят на масляных или металлических банях. Температура бани должна быть на $20-25^{\circ}$ выше температуры кипения вещества.



Прибор для простой перегонки

Простой перегонкой можно разделить лишь такие вещества, температура кипения которых значительно (на несколько десятков градусов) отличаются друг от друга. При перегонке же смеси веществ, имеющих более близкие температуры кипения, в пары будут переходить одновременно оба вещества: низкокипящие в большом количестве, высококипящие - в меньшем. По мере отгонки более летучей составной части смеси температура кипения ее постепенно повышается, и концу перегонки в дистиллят будет переходить почти чистое высококипящее вещество. Таким образом, при простой перегонке нельзя добиться полного разделения смеси, а можно лишь выделить отдельные фракции: первую, - обогащенную более летучим веществом, и последнюю, - обогащенную высококипящим веществом. Средняя промежуточная фракция будет состоять из смеси обоих веществ. Чтобы добиться достаточно хорошего разделения смеси, применяют повторную перегонку этих фракций (*фракционированная перегонка*).

В лаборатории фракционированную перегонку проводят следующим образом. Предположим, что подлежащая разделению смесь состоит из двух веществ: одного, -

кипящего при 90° , и другого - с темп. кип. 135° . Интервал между температурами кипения делят на три равные части и при перегонке собирают следующие фракции: I - в пределах $90-105^{\circ}$, II - в пределах $105-120^{\circ}$, III - в пределах $120-135^{\circ}$. Фракцию I перегоняют вторично до тех пор, пока термометр не покажет 105° . Тогда перегонку прерывают, прибавляют к остатку в колбе фракцию II и снова нагревают до кипения. То, что перегонится до 105° , собирают в тот же приемник. Когда температура достигнет 105° , меняют приемник и отгоняют до 120° . Снова прерывают перегонку, прибавляют фракцию III, возобновляют нагревание и, когда температура дойдет до 120° , меняют приемник и собирают дистиллят, перегоняющийся при $120-135^{\circ}$. После вторичной разгонки оказывается, что количество в I и III фракциях увеличилось, а во II фракции - значительно уменьшилось.

Повторением такой фракционированной перегонки можно, в конце концов, добиться хорошего разделения смеси.

Недостатком фракционированной перегонки являются ее трудоемкость, длительность и неизбежность значительных потерь вещества вследствие испарения и размазывания при многочисленных переливаниях. Значительно более совершенное разделение смеси уже при однократной перегонке может быть достигнуто при применении *дефлегматоров* и *ректификационных колонок*.

В дефлегматоре за счет охлаждения наружным воздухом часть паров перегоняемой смеси конденсируется, причем конденсат (*флегма*) содержит преимущественно менее летучее вещество, пары же обогащены более летучей составной частью смеси. Когда стекающий вниз конденсат приходит в соприкосновение с парами, между ними происходит взаимодействие, приводящее к дополнительной конденсации высококипящего вещества и к испарению легколетучего.

Этот же процесс осуществляется в ректификационных колонках различного устройства и протекает тем более полно, чем больше поверхность соприкосновения между стекающим конденсатом и парами. Эффективность работы колонки зависит от ее высоты, характера наполняющей насадки, количества стекающей флегмы и качества тепловой изоляции (если тепловые потери в окружающую среду велики, то равновесие между парами и жидкостью не может установиться и разделение будет менее совершенным). С помощью хорошо действующих ректификационных колонок удастся разделить жидкости, температуры которых отличаются лишь на 2° .

Однако такие колонки весьма сложны, и для обычных работ пользуются менее совершенными, но зато более простыми фракционировочными колонками. В частности, достаточно хорошие результаты получаются при применении колонки, наполненной короткими обрезками стеклянной трубки или стеклянными бусами.

Разделение смеси будет тем более полным, чем выше колонка и чем меньше скорость перегонки.

При фракционировании малых количеств жидкости удобно пользоваться колонкой, представляет собой стеклянную трубку с вдавленностями, увеличивающими поверхность и заменяющими насадку.

Однако не всегда вещества, кипящие при различных температурах, могут быть разделены при помощи перегонки. Некоторые вещества при совместном присутствии образуют так называемые *нераздельно кипящие*, или *азеотропные* смеси. Примеры некоторых из них приведены в таблице.

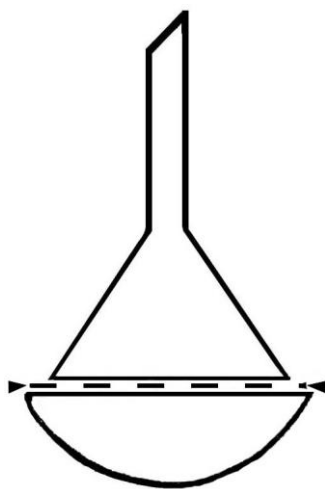
Для разделения азеотропной смеси обычно прибегают к химическому связыванию одного из образующих ее веществ.

Азеотропные смеси					
Вещества, образующие смесь				Состав смеси (%А)	Температура кипения смеси в °C
А	Температура кипения в °C	Б	Температура кипения в °C		
Этиловый спирт	78,3	Вода	100,0	95,57	78,15
		Бензол	80,2	32,37	68,24
		Толуол	110,6	68,0	76,7
		Бромистый этил	38,4	3,0	37,6
		Иодистый этил	72,3	13,0	63,0
		Хлороформ	61,2	7,0	59,4
		Этилацетат	77,2	31,0	71,8
Метиловый спирт	64,7	Бензол	80,2	39,55	58,34
		Иодистый метил	44,5	7,2	39,0
		Хлороформ	61,2	12,5	53,5
		Метилацетат	57,0	19,0	54,0

6. ВОЗГОНКА

Если вещество имеет достаточно высокое давление пара в твердом состоянии, то часто его можно перегонять без плавления; этот процесс называется *возгонкой* (или *сублимацией*). При возгонке твёрдое вещество переходит в пар, минуя жидкое состояние.

Для очистки небольших количеств вещества путем возгонки пользуются двумя часовыми стеклами одинаковой величины, шлифованными друг к другу. На нижнее стекло помещают возгоняемое вещество, а между стеклами зажимают продырявленный в нескольких местах кружок фильтровальной бумаги, назначение которого - препятствовать падению образующихся кристаллов на нижнее нагретое стекло. Нижнее стекло подогревают на песчаной бане или очень осторожно, маленьким пламенем, на асбестовой сетке; верхнее стекло охлаждают кусочком влажной фильтровальной бумаги. Возгонку так же можно проводить в следующем приборе:



В фарфоровую чашку помещают возгоняемое вещество, накрывают стеклянной воронкой, отводное отверстие которой закрыто ватой. Между чашкой и воронкой за-

жимают продырявленный в нескольких местах кружок фильтровальной бумаги. Фарфоровую чашку нагревают на электрической плитке; воронку охлаждают кусочком влажной фильтровальной бумаги или ткани.

6. ХРОМАТОГРАФИЯ

Современным методом разделения смесей на индивидуальные соединения является **хроматография**. Из имеющихся способов хроматографии наиболее распространена **адсорбционная (жидкостная) хроматография**, основанная на различной адсорбционной способности компонентов смесей на сорбентах (обычно оксид алюминия, силикагель, мел). Через колонку, наполненную сорбентом, пропускают раствор разделяемой смеси в растворителе (эфир, бензол и др.) или в смеси растворителей. При этом компоненты смеси, удерживаемые на сорбенте, будут вымываться с колонки с различной скоростью. При разделении смесей и идентификации соединений, а также в контроле протекания реакций часто используют **тонкослойную хроматографию** (ТСХ). В этих случаях сорбентом покрывают стеклянную пластинку, на которую наносят (около края пластины) раствор исследуемой смеси в растворителе, после чего на пластинку подается тем или иным способом растворитель (элюент), который самопроизвольно поднимается от края, где находится введенный раствор смеси, до определенного уровня. Пластину высушивают и проявляют (обычно парами йода), при этом появляются пятна на разных расстояниях (от точки внесения растворенной смеси), соответствующие пробежку каждого из компонентов. Более информативна **газожидкостная хроматография** (ГЖХ), позволяющая разделять смеси на составляющие компоненты, идентифицировать соединения, контролировать ход реакций, изучать кинетику процессов. Для проведения ГЖХ имеются специальные приборы, используемые в научных лабораториях и на промышленных предприятиях - хроматографы.

Хроматографические методы очистки веществ

Хроматография как метод разделения веществ была открыта русским ученым М.С. Цветом еще в 1903 г. В настоящее время этот метод широко применяется для выделения, очистки и идентификации веществ. Основой метода является различие в коэффициентах распределения веществ между двумя фазами. В зависимости от состава фаз природа этого явления может быть различной, поэтому хроматографию делят на три основных вида: адсорбционную, распределительную и ионообменную.

- **Адсорбционная хроматография**, основана на различной способности веществ удерживаться на твердой поверхности адсорбента (оксид алюминия, силикагель, алюмогель, активированный уголь и т. п.).

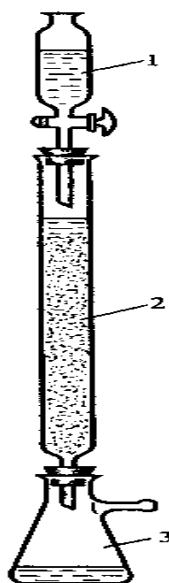
- **Распределительная, или абсорбционная, хроматография** заключается в многократном повторении процессов распределения веществ между двумя несмешивающимися жидкими фазами различной полярности (подвижной и неподвижной). Однако, поскольку одна из жидких фаз нанесена на твердый носитель (сорбент), здесь процессы адсорбции и десорбции играют значительную роль.

- В **ионообменной хроматографии** используются многократно повторяющиеся процессы обмена между ионами исследуемых веществ и ионами, входящими в состав ионообменных смол или адсорбированными ими. Из таких ионогенных групп следует отметить основные ($\text{—NH}_2\text{—NH—}$) у анионитов и кислотные ($\text{—COOH — SO}_3\text{H}$) у катионитов.

В зависимости от агрегатного состояния разделяемой смеси хроматографию делят на жидкостную, газовую и газожидкостную.

По аппаратному оформлению различают колоночную и плоскостную (бумажную и тонкослойную) хроматографию.

Для разделения и очистки твердых и жидких органических соединений чаще всего используют **колоночную адсорбционную хроматографию**. После пропускания раствора, содержащего смесь веществ, через колонку, заполненную адсорбентом, происходит их распределение по высоте. Если вещества окрашены, то можно разрезать колонку и из соответствующего слоя адсорбента экстрагировать отдельное вещество. Иногда можно проявить бесцветные вещества, добавляя определенные реагенты, вызывающие появление окраски.



Адсорбционная колонна

Разделение ведут *фронтальным, элюэнтным или вытеснительным методами*.

Фронтальный метод заключается в постоянном пропускании через колонку раствора, содержащего смесь веществ. По мере продвижения раствора по колонке происходит накапливание легко адсорбирующегося вещества в верхней части, а первая порция прошедшего раствора будет содержать только вещество с малой склонностью к адсорбции. Этот метод удобно применять для очистки вещества от небольшого количества примеси. Адсорбент подбирают экспериментально.

Элюэнтный метод заключается в пропускании раствора смеси веществ через колонку, в результате чего происходит их адсорбция, и последующем промывании колонки чистым растворителем (элюентом). При этом происходит разделение веществ по зонам в соответствии с их способностью к адсорбции. После осторожного выталкивания всего слоя адсорбента из колонки его разделяют по границам зон, если они видны, и экстрагируют индивидуальные вещества подходящим растворителем при нагревании. Если зоны не видны, то во многих случаях их можно проявить, подвергая обработке определенными реагентами или облучая ультрафиолетовым светом. При невозможности проявления весь слой адсорбента делят на несколько равных частей, из каждой экстрагируют вещество и опять хроматографируют. Иногда промывание проводят последовательно рядом растворителей или их смесей с постепенно повышающейся растворяющей способностью или полярностью, тогда разделение происходит более полно.

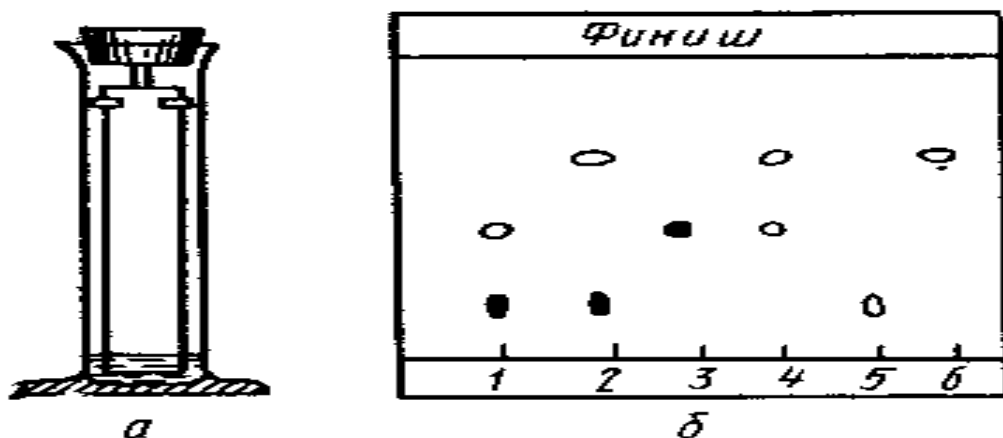
При применении полярного адсорбента, например оксида алюминия, растворитель необходимо выбирать в соответствии с так называемым «элюотропным рядом», где они располагаются в порядке возрастания их полярности:

петролейный эфир — бензин — сероуглерод — четыреххлористый углерод — бензол — хлористый метилен — хлороформ — диэтиловый эфир — этилацетат — ацетон — пропанол — метанол — вода — ледяная уксусная кислота — пиридин.

Для нанесения вещества на адсорбент следует брать растворитель, стоящий по возможности ближе к началу ряда, а для проявления и элюирования — повышать полярность путем постепенного примешивания следующего в данном ряду растворителя или полной замены первоначально взятого растворителя следующим. В случае неполярного адсорбента, например активированного угля, выбирать растворители следует в обратном порядке.

При вытеснительном методе предварительно адсорбированную смесь веществ промывают в колонке раствором другого вещества, которое адсорбируется легче всех остальных. Это приводит к последовательному вытеснению и разделению остальных веществ в соответствии с их способностью к адсорбции. Так, при вытеснении двух веществ третьим, собирая порции вытекающего из колонки раствора, получают сначала раствор трудно адсорбирующегося вещества, затем смесь обоих веществ с постепенным повышением концентрации второго.

Плоскостная хроматография — бумажная и тонкослойная — осуществляется на специальной хроматографической бумаге или в тонком слое адсорбента, нанесенном на пластинку. Здесь используется распределительный метод: в порах бумаги или адсорбента содержится растворитель определенного состава, а разделение проводится растворителем другой природы, свободно перемещающимся по бумаге или пластинке. После разделения веществ по площади пятен можно судить и о количестве каждого из них. Иногда такой вид хроматографии используют для накопления чистого вещества с целью количественного и функционального анализа. Однако этот процесс очень трудоемок и требует затраты очень большого количества материалов, в частности пластинок для тонкослойной хроматографии. Типичные плоские хроматограммы приведены на рисунке:



Плоскостная хроматография: а — установка для бумажной хроматографии;
б — тонкослойная хроматограмма

Газожидкостную и газовую хроматографию проводят на специальных приборах — хроматографах. В колонке с адсорбентом происходит разделение веществ при высокой температуре, а газ-носитель переносит поочередно индивидуальные вещества к детектору, с помощью которого фиксируется их выход в виде диаграммы, на которой каждое вещество имеет свое индивидуальное время удерживания. По площади пика можно установить относительное количество каждого компонента.



Вид газожидкостной хроматограммы смеси веществ

Адсорбционная хроматография.

В качестве адсорбентов используют как полярные вещества (оксиды алюминия, магния, кальция, железа (III), сульфат и карбонат магния, гидроксид кальция, углеводы и др.), так и неполярные (активированный уголь, некоторые смолы). Для разделения нейтральных и основных растворов чаще всего используют активированный оксид алюминия, а для хроматографии кислых растворов — силикагель.

Адсорбционная способность оксида алюминия уменьшается с возрастанием содержания воды. Чем выше полярность адсорбируемого вещества, тем прочнее оно связывается с полярным адсорбентом. Поэтому смесь полярных веществ следует вводить в малополярном растворителе, а промывать после этого колонку необходимо растворителем с высокой полярностью.

В качестве хроматографической колонки используют стеклянную трубку с оттянутым нижним концом или бюретку длиной 25—30 см и диаметром 8—12 мм. На дно колонки помещают кусочек ваты и насыпают просеянный мелкий порошок адсорбента в сухом виде или в виде суспензии в том растворителе, который будет использован для хроматографирования. Адсорбент должен образовать равномерно и плотно насыпанный столбик. Сверху его также покрывают стеклянной ватой. Растворитель должен стекать со скоростью 15...20 капель в минуту. Если скорость прохождения недостаточна, то создают разрежение снизу или, наоборот, в верхнюю часть колонки подают сжатый воздух.

Колонку заполняют растворителем когда уровень его достигнет верхней границы адсорбента, осторожно вводят раствор с таким расчетом, чтобы над поверхностью адсорбента всегда оставался небольшой слой жидкости. После прохождения через колонку всего раствора небольшими порциями наливают чистый элюент и следят за разделением веществ, если они окрашены. При разделении 40 бесцветных веществ отбирают последовательно равные объемы фракций, из которых отгоняют растворитель, а у полученных веществ определяют константы (температуры плавления или кипения, а также показатель преломления).

Тонкослойная хроматография.

В настоящее время для тонкослойной хроматографии все больше используются пластинки, выпускаемые промышленностью под названием «Силуфол», которые представляют собой алюминиевую фольгу, покрытую закрепленным слоем адсорбента и люминофора. Самодельные пластинки обычно вырезают из стекла. В качестве адсорбента для закрепленного слоя можно использовать оксиды алюминия, магния и кальция, силикагель и т. д. в смеси со связующими веществами (гипс, рисовый крахмал) и водой. Смесь в виде кашицы наносят на пластинку и специальным валиком равномерно раскатывают, создавая слой толщиной 2 мм. Затем пластинку высушивают при 110 °С...120 °С. Режим сушки должен быть таким, чтобы в слое адсорбента не образовалось трещин.

Для приготовления тонкого незакрепленного слоя используют оксид алюминия или силикагель, которые наносят на пластинку и - разравнивают валиком.

Для проведения хроматографии на подготовленной или стандартной пластинке проводят линию старта на расстоянии 1,5...2 см от нижнего края. На нее капилляром наносят по 2...3 капли растворов исследуемых веществ и раствора - «свидетеля» на расстоянии 1,5...2 см друг от друга. Растворителю дают испариться, затем устанавливают пластинку в вертикальном или наклонном положении в кювете, на дно которой налит элюент слоем 1 ...1,5 см. При незакрепленном слое угол наклона не может превышать 30°. Уровень элюента должен быть ниже стартовой линии. Поскольку в качестве элюента чаще всего используют смеси веществ, имеющих различную летучесть, в определенном объемном соотношении, кювету плотно закрывают, чтобы не нарушать состава элюента в процессе хроматографирования за счет испарения.

Когда растворитель дойдет почти до края пластинки, ее вынимают и отмечают фронт растворителя. Окрашенные вещества четко обозначаются в виде отдельных пятен. Бесцветные вещества можно проявить, обрызгивая поверхность подходящим реагентом либо помещая пластинку после высушивания в атмосферу легко адсорбирующегося окрашенного вещества (например, паров иода) на 5 ... 10 мин. После испарения на воздухе избытка иода ярко обозначаются контуры пятен разделенных веществ. На пластинках «Силуфол» проявление производится ультрафиолетовым излучением.

Положение пятен характеризуется отношением расстояния от точки старта до середины пятна к расстоянию, пройденному растворителем от линии старта. Это отношение (R_f) является индивидуальной характеристикой каждого вещества в данной системе.

Однако оно в большой степени зависит от температуры, качества сорбента и состава элюента. Поэтому, если это возможно, хроматографирование проводят в присутствии так называемого «свидетеля», т. е. чистого вещества, присутствие которого предполагается в исследуемом растворе. Раствор «свидетеля» наносится на ту же пластинку.

Бумажная хроматография.

Этот метод имеет много общего с тонкослойной хроматографией. В качестве носителя используется фильтровальная бумага, содержащая в порах адсорбированную воду. Однако в этом случае не происходит разделение между фазами, так как процесс проводят растворителями, смешивающимися с водой.

1—2 капли раствора наносят на стартовую линию в 3—4 см от нижнего края бумажной полосы, которую затем подвешивают вертикально, опустив нижний конец в органический растворитель (восходящая хроматография), содержащий воду и смешивающийся с водой в значительной степени, например бутанол, коллидии и т. п. Когда растворитель поднимается по полосе за счет капиллярных сил, вещества распределяются между стационарной водно-целлюлозной фазой и подвижной (обычно органической)

фазой. Расстояние, которое проходит вещество в строго контролируемых условиях (состав растворителя, температура, сорт бумаги, продолжительность процесса, герметичность сосуда, насыщенного парами растворителя), определяется, как и в случае тонкослойной хроматографии, величиной R_f , которая является такой же индивидуальной характеристикой каждого вещества, как температура плавления и удельное вращение. Однако в отличие от них величина R_f не зависит от примесей.

При восходящем методе растворитель против сил тяготения поднимается не более чем на 30 см, что может оказаться недостаточным для разделения веществ. Поэтому часто применяют нисходящий метод, помещая верхний конец полосы в подвешенную лодочку с растворителем.

Более совершенным является метод двумерной хроматографии на бумаге. Смесь наносят в угол квадратного листа фильтровальной бумаги и производят хроматографирование в одном направлении. Полученные пятна подвергают хроматографированию в другом растворителе, повернув лист на 90° . Поскольку вещества имеют разные R_f в различных растворителях, то происходит их дальнейшее разделение.

Для более быстрого разделения применяют метод круговой хроматографии, в котором анализируемую смесь помещают в центр круглого листа фильтровальной бумаги, вырезают тонкую полоску по радиусу и погружают ее в растворитель. При этом полоска работает как фитиль, по которому поступает растворитель. Вещества разделяются в виде концентрических кругов.

Газожидкостная хроматография.

Если неподвижная фаза в хроматографических системах должна быть либо твердой, либо жидкой, то подвижная фаза может быть и газообразной. В соответствии с этим существует две системы: газовая хроматография на твердой фазе и газожидкостная хроматография.

При газожидкостной хроматографии образец вводят в установку, откуда вещества в виде паров выносятся инертным газом (азот, гелий, аргон) и проходят через стационарную жидкую фазу, нанесенную на твердый носитель (кизельгур, цеолит). Распределение происходит между жидкой и газовой фазами, и компоненты смеси передвигаются только за счет движения газовой фазы. При постоянных условиях опыта (давление, температура, носитель, стационарная фаза, скорость потока) время от момента введения образца до выхода вещества из колонки, называемое *временем удерживания*, является характерным для каждого индивидуального вещества. Мерой количества вышедшего соединения служит площадь пика на хроматограмме, которая на современных хроматографах записывается автоматически. В качестве детектора для определения количества выходящего газа применяются приборы, измеряющие теплопроводность смесей элюата и газа-носителя.

Газожидкостная хроматография обладает двумя преимуществами по сравнению с плоскостной распределительной хроматографией. Во-первых, скорость распределения вещества между подвижной газовой фазой и стационарной жидкой фазой (в виде пленки) намного выше, чем в случае жидкой подвижной фазы. Во-вторых, этот способ дает возможность разработать чувствительные и точные методы детектирования и автоматической регистрации фракций газового элюата. Однако применение метода ограничено устойчивостью разделяемых веществ при температурах, необходимых: для создания достаточного давления пара, а также сложностью аппаратуры.

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

АНАЛИЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Исследование органического вещества начинается с его очистки перегонкой, перекристаллизацией или хроматографированием. Очищенное органическое вещество подвергается качественному и количественному анализу с целью установления его строения (если вещество впервые получено) или анализам для идентификации, то есть установления тождества между синтезированным неизвестным веществом и известным, описанным в литературе.

ВНЕШНИЙ ВИД ВЕЩЕСТВА

Цвет. Большинство чистых веществ бесцветно, поэтому сначала выявляют, сохраняется ли окраска вещества после перегонки либо перекристаллизации или же она вызвана загрязнениями.

Запах. Характерным запахом обладают определенные группы соединений:

- третичные спирты (терпеновый запах),
- низшие жирные кислоты (резкий и, начиная с пропионовой, неприятный),
- галогенпроизводные углеводороды (одурманивающее сладкий),
- фенол (“карболовый”),
- ароматические нитросоединения (запах горького миндаля),
- сложные эфиры алифатических спиртов (фруктовый запах) и т.д.

Никогда не следует прибегать к пробе вещества на вкус.

Каждый препарат, полученный при выполнении описанных ниже синтезов, должен быть охарактеризован в отношении чистоты.

О чистоте органических веществ обычно судят на основании их физических констант. Физические константы имеют большое значение и для выяснения строения вещества. Наиболее важными для характеристики чистоты вещества константами являются температура плавления, температура кипения, плотность и показатель преломления.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

ПЛАВЛЕНИЕ - переход вещества из кристаллического твёрдого состояния в жидкое. Плавление происходит с поглощением тепла как фазовый переход 1-го рода, оно состоит в позиционном разупорядочении системы: регулярное пространственное расположение атомов (молекул) сменяется нерегулярным при незначительном изменении средних расстояний между ними.

Температура плавления (Тпл), температура равновесного фазового перехода кристаллического (твёрдого) тела в жидкое при постоянном внешнем давлении. При подведении дополнительного тепла вещество перейдёт в жидкое состояние, а температура не будет меняться, пока всё вещество в рассматриваемой системе не расплавится.

Температурой плавления считают интервал температур с момента появления жидкой фазы до момента полного исчезновения твердой фазы. Чем вещество чище, тем меньше интервал температуры плавления (как правило, не более 0,5 °С). Незначительные количества примеси приводят к сильному снижению температуры плавления. Расхождение определяемой температуры плавления и справочной величины для чистого соединения должны совпадать.

Наиболее удобно (и обычно принято) определять температуру плавления в капилляре. Для приготовления капилляров берут широкую (диаметром около 10 мм) тонкостенную стеклянную трубку, тщательно моют ее дистиллированной водой и высушивают. Высушенную трубку нагревают (непрерывно вращая ее) на пламени паяльной горелки до размягчения, затем быстро вынимают из огня и вытягивают до получения капилляра около 1 мм.

По охлаждении полученную капиллярную трубку нарезают острым напильником на отрезки 40-50 мм. С одного, более узкого конца эти капилляры запаивают, для чего их вводят направленным вверх концом в пламя горелки и, вращая, нагревают в течение непродолжительного времени.

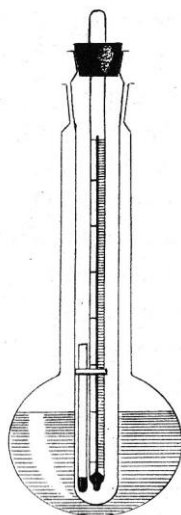
Для заполнения капилляра его вводят открытым концом в исследуемое вещество; при этом некоторое количество последнего падает в капилляр. Вещество перемещают на дно капилляра следующим образом. Берут тонкую стеклянную трубку (длиною 20-30 см) и ставят ее в вертикальном положении на стол. В верхний конец трубки вносят капилляр и отпускают его. Падая, капилляр ударяется о крышку стола, в результате чего вещество спадает на дно и уплотняется там. Такой прием повторяют несколько раз. Для определения температуры плавления вещество должно заполнять капилляр слоем высотой в 2-3 мм.

Капилляр прикрепляют к термометру при помощи отрезка резиновой трубки шириной в 1 мм. Столбик вещества должен находиться на уровне середины шарика термометра; резиновое кольцо должно охватывать верхний конец капилляра.

Термометр с капилляром при помощи пробки укрепляют в пробирке, имеющей расширение в верхней части; эту пробирку вставляют в небольшую колбу. В колбу наливают глицерин. В случае необходимости вести нагревание до температуры выше 140° берут концентрированную серную кислоту. Так как горячая серная кислота может причинить тяжелые ожоги, то при работе с ней надо соблюдать осторожность (**предохранительные очки!**).

Прибор нагревают на песчаной бане так, чтобы температура повышалась медленно (не более чем на 1° в минуту).

Температурой плавления считается та температура, при которой замечается первое появление жидкой фазы (вещество отстает от стенки). Если вещество чистое, то оно полностью плавится в пределах $0,5-1,0^{\circ}$.



Прибор для определения температуры плавления

Термометр, при помощи которого определяют температуру плавления, должен быть предварительно проверен, так как периодическое нагревание и охлаждение термометра приводит к смещению нулевой точки. Нулевую точку устанавливают, погружая термометр в смесь воды со льдом (полученным замораживанием дистиллированной воды). Точку, отвечающую температуре 100° , проверяют, помещая термометр в пары кипящей воды. Если атмосферное давление при этом отличается от 760 мм, то на каждые 10 мм вводят поправку в $0,37^{\circ}$. Точки вблизи 200° могут быть проверены помещением термометра в пары кипящего анилина ($184,4^{\circ}$) или нафталина (218°). Поправка на колебание атмосферного давления в случае анилина равна $0,51^{\circ}$, в случае нафталина $0,58^{\circ}$ на каждые 10 мм.

Термометр дает правильные показания лишь в том случае, если весь столбик ртути нагрет до измеряемой температуры. В описанном выше приборе для определения температуры плавления это условие не соблюдается: ртутный столбик, находящийся над поверхностью жидкости, будет иметь более низкую температуру. Поэтому для установления истинной температуры плавления приходится вводить поправку в показания термометра.

Эту поправку находят по формуле

$$\Delta t = kn(t_1 - t_2),$$

где Δt - температурная поправка в $^{\circ}\text{C}$;

k - дифференциальный коэффициент расширения ртути в стекле;

n - длина выступающая над жидкостью столбика ртути, выраженная числом градусов;

t_1 - температура жидкости;

t_2 - средняя температура выступающего столбика (определяется при помощи вспомогательного термометра, шарик которого прикладывают к середине выступающего ртутного столбика).

Величина k в пределах от 0° до 150° равна 0,000158, в пределах от 150 до 250° - 0,000160 и при 300° - 0,000164.

Пример. Исследуемое вещество плавится при 230° . Длина выступающего столбика ртути равна 180° , его средняя температура равна 100° . Тогда поправка составляет $0,00016 \cdot 180(230 - 100) = 3,7^{\circ}$, или (округленно) 4° . Следовательно, истинная температура плавления будет равна $230 + 4 = 234^{\circ}$. Она обозначается так: 234° (испр.).

Серная кислота в приборе для определения температуры плавления со временем темнеет вследствие попадания органических загрязнений. Это потемнение легко устранить прибавлением небольшого кристаллика селитры. Во избежание загрязнения серной кислоты нужно следить, чтобы она не смачивала резиновое колечко, прикрепляющее капилляр к термометру.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ

КИПЕНИЕ - процесс парообразования в жидкости, включающий рождение пузырьков пара, их рост, движение и взаимодействие. При определенной температуре, давление насыщенного пара внутри пузырька становится равным наружному давлению. В этот момент пузырек отрывается от стенки, и жидкость начинает кипеть. Таким образом, если испарение происходит при любой температуре, то кипение — при одной, определенной для текущего давления.

Температурой кипения жидкости называется температура, при которой давление пара жидкости в каждой точке над ее поверхностью равно атмосферному давлению, т.е.

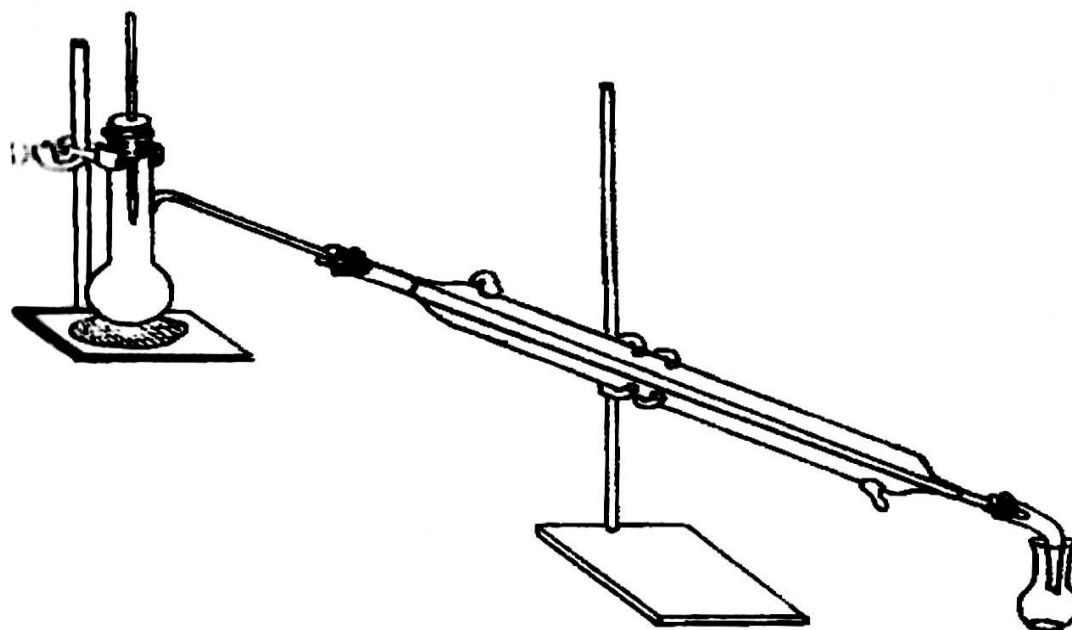
давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости становится равным внешнему давлению.

Когда процесс кипения начался, то, несмотря на продолжающийся подвод тепла температура жидкости изменяется незначительно, пока вся жидкость не превратится в пар. При этих условиях температура жидкости больше не повышается.

Определение температуры кипения обычно производят при перегонке вещества в процессе его очистки. Для получения более точных данных исследуемое вещество перегоняют из перегонной колбочки, применяя проверенный термометр.

Наполнить колбу Вюрца не более чем на $\frac{2}{3}$ объема исследуемой жидкостью. Закрывать колбу пробкой с вставленным термометром. Ртутный шарик термометра должен находиться примерно на 0,5 см ниже отверстия отводной трубки колбы Вюрца. В этом случае ртутный шарик термометра хорошо омывается парами жидкости. Соединить колбу Вюрца с нисходящим холодильником Либиха, аллонжем и приёмником. Нагревая колбу Вюрца на водяной бане, определить температуру кипения исследуемой жидкости.

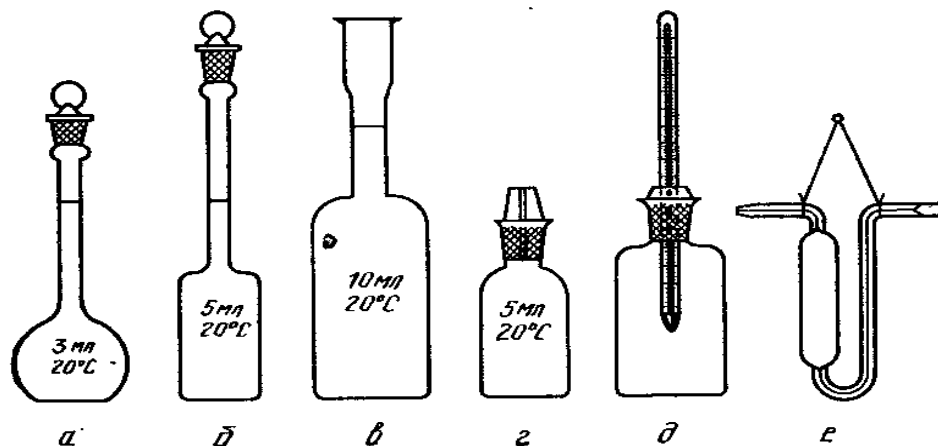
Определение температуры кипения малого количества жидкости удобно проводить микрометодом Сиволобова. Каплю жидкости помещают в запаянную с одного конца тонкостенную стеклянную трубку диаметром 2,5-3 мм. В трубку опускают запаянный с верхнего конца капилляр, прикрепляют трубку к термометру и нагревают в приборе для определения температуры плавления. Как только исследуемая жидкость в капилляре нагреется до температуры чуть выше температуры ее кипения (перегрев!), из капилляра непрерывной струей начнут выходить пузырьки (капилляр при этом содрогается). Для точного установления температуры кипения дальнейшее нагревание прекращают и отмечают ту температуру, при которой перестанут выделяться пузырьки.



Установка для определения температуры кипения

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ

Относительную плотность определяют наиболее точно при помощи пикнометра. Емкость резервуара пикнометра может быть различной; обычно пользуются пикнометрами от 1 до 5 мл.



Пикнометры для определения относительной плотности жидкостей:
а, б — Рейшауэра; в — Ренье; г — с капиллярной пробкой; д — Менделеева;
е — Оствальда

Сначала на аналитических весах определяют вес пустого пикнометра. Затем при помощи маленькой воронки с оттянутым в капилляр концом (такую воронку легко сделать самому из битой пробирки) или шприца пикнометр наполняют свежеперегнанной дистиллированной водой и помещают в водяную баню, имеющую температуру 20°. Температуру воды поддерживают постоянной, приливая небольшими порциями теплую (или холодную, в зависимости от температуры помещения) воду и хорошо ее перемешивая.

Для измерения температуры пользуются выверенным термометром с делениями на 0,2°. По истечении 20-30 мин. вода в пикнометре приобретает температуру воды в сосуде; тогда устанавливают уровень воды в пикнометре точно по метке, удаляя ее избыток при помощи капиллярной пипетки. Капли воды, приставшие к стенкам горла пикнометра, удаляют при помощи фильтровальной бумаги.

Пикнометр закрывают пробкой, вынимают из бани, тщательно обтирают снаружи фильтровальной бумагой и взвешивают. Вес пикнометра с водой определяют дважды и из полученных величин берут среднее значение. Вычитая из найденного веса вес пустого пикнометра, узнают вес воды, содержащейся в пикнометре при 20°.

Затем удаляют из пикнометра воду, высушивают его, споласкивая последовательно спиртом или эфиром (сушить пикнометр путем нагревания нельзя), удаляют остатки эфира просасыванием воздуха и наполняют пикнометр исследуемой жидкостью. Пикнометр с жидкостью снова выдерживают 20-30 мин. в водяной бане при 20°, доводят уровень жидкости до метки и взвешивают. Из полученной величины вычитают вес пустого пикнометра и находят вес жидкости, содержащейся в пикнометре при 20°.

Отношение найденного веса жидкости к весу воды, содержащейся в пикнометре при 20°, дает относительную плотность данного вещества при 20° по отношению к воде при 20°.

В научных исследованиях обычно принято вычислять относительную плотность вещества по отношению к весу воды при 4° так как плотность воды при 20° равна

0,9982 г/см³, то ранее найденную относительную плотность нужно умножить на эту величину.

Обозначая относительную плотность жидкости при 20° по отношению к воде при 4° символом d , получим:

$$d = \frac{m - m_p}{B},$$

где B - водное число пикнометра; m - масса пикнометра с веществом;

m_p - масса пустого пикнометра;

Водное число пикнометра находим по формуле

$$B = \frac{P - P_B}{0,9970},$$

где P - масса пикнометра с водой; P_B - масса пустого (с воздухом) пикнометра; 0,9970 г/см³ - это разность между плотностями воды (0,9982 г/см³) и воздуха (0,0012 г/см³)

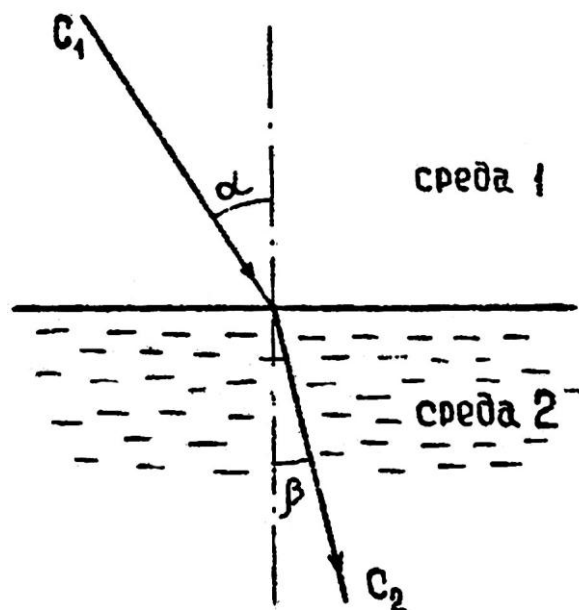
Не обязательно, чтобы температура бани была равна 20°; важно лишь, чтобы во время опыта она поддерживалась постоянной. Так как плотность воды при различных температурах хорошо известна (см. таблицу), то простым пересчетом можно найти вес соответствующего объема воды при 20° (или при 4°). Желательно все же, чтобы температура воды не отличалась сильно от 20°, так как в противном случае необходимо вводить поправку на расширение стекла пикнометра.

Плотность воды при различных температурах					
Температура в °С	Плотность в г/мл	Температура в °С	Плотность в г/мл	Температура в °С	Плотность в г/мл
0	0,99987	14	0,9993	20	0,9982
4	1,00000	15	0,9991	21	0,9980
10	0,9997	16	0,9990	22	0,9978
11	0,9996	17	0,9988	23	0,9976
12	0,9995	18	0,9986	24	0,9973
13	0,9994	19	0,9984	25	0,9971

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Показатель преломления (n) относится к важнейшим физическим константам вещества и используется для идентификации жидких веществ и проверки их чистоты.

Показатель преломления - постоянная величина для данного вещества, не зависящая от угла падения света на поверхность раздела двух сред. Обычно показатель преломления находят по отношению к воздуху. Отношение синуса угла падения (α) луча к синусу угла преломления (β) при переходе луча из среды 1 в среду 2 называется относительным показателем преломления для этой пары сред: $n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$.



Показатель преломления сильно зависит от температуры. У органических жидкостей с ростом температуры он падает, кроме того, он сильно меняется в зависимости от длины волны света. Обычно показатель преломления дается для спектральной линии желтого натриевого пламени (2-линия 0,589 нм). Температуру и спектральную линию (длину волны)

отмечают при значении показателя преломления индексами, например: n_D^{20} .

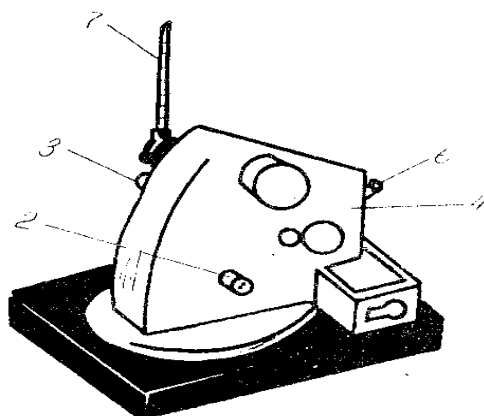
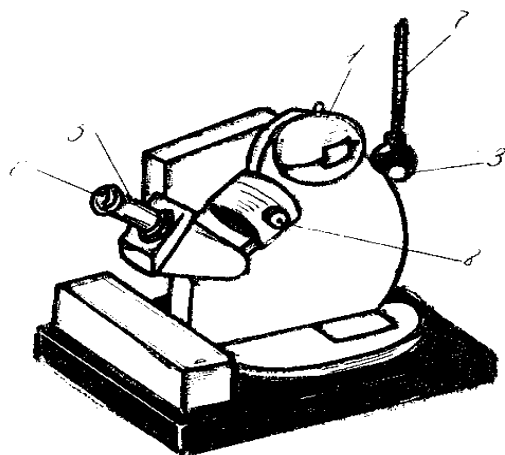
Показатели преломления определяют с помощью рефрактометров.

Рефрактометр ИРФ-22:

1-измерительная головка; 2-маховик; 3-осветительное зеркало; 4-зеркало и окошко для освещения шкалы; 6-зрительная труба.

Работа с рефрактометром ИРФ-22

Прежде всего открывают полушарие измерительной головки I и протирают ватой, смоченной спиртом, плоскости призмы для удаления с них посторонних примесей. Затем плоскости призмы с помощью маховика 2 ставят в горизонтальное положение. На поверхность наносят каплю исследуемой жидкости с помощью стеклянной палочки или



капилляра, не касаясь палочкой поверхности призм. Затем закрывают верхнее полушарие и осветительное зеркало устанавливают в таком положении, чтобы свет попадал через окошко головки в осветительную призму и равномерно освещал все поле. вращая маховик и наблюдая в окуляр находят границу раздела света и тени. Если контуры границы размыты и окрашены, тогда поворотом маховика 8 устраняют окрашенность границы. Затем поворотом маховика 2 точно совмещают границу раздела света и тени с пересечением сетки и снимают отсчет по шкале показателей преломления. Если необходимо, фокусируют окуляр и устанавливают зеркало 4 так, чтобы проходящий через окошко 4 свет хорошо освещал шкалу отсчета. Показатель преломления измеряют с точностью до четвертого знака после запятой.

IV. ЗАПИСЬ РАБОТЫ

Все работы, проделанные при прохождении практикума, должны быть записаны в отдельной тетради-журнале. Запись на отдельных листках недопустима.

Перед выполнением какой-либо работы необходимо выписать уравнение основной реакции и уравнения побочных реакций, если они имеют место. Далее, необходимо дать схематический чертеж прибора, в котором будет проводиться работа, и выписать необходимые количества основных и вспомогательных реактивов.

При проведении работы записывают количество отвешенных или отмеренных реактивов и подробно описывают весь ход работы, отмечая все данные и наблюдения, относящиеся к ходу реакции и к другим операциям (продолжительность реакции, количество растворителя, взятого для экстракции или перекристаллизации, и т. д.), а также вопросы, которые могут возникнуть в процессе работы. Приемники, в которые собирают перегоняемую жидкость, должны быть предварительно взвешены и вес их (тара) записан.

После того как найден вес полученного продукта, определяют выход продукта в процентах от теоретического возможного, который вычисляют на основании уравнения реакции.

Привести соответствующий вывод.

ОБЩАЯ СТРУКТУРА ОФОРМЛЕНИЯ ОТЧЕТА В РАБОЧЕМ ЖУРНАЛЕ

(подпись преподавателя о допуске к работе)

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №

Тема:

Цель работы:

Реактивы и материалы:

Оборудование:

Опыт 1: (название)

Краткое описание опыта Реакция(и) и наблюдения:

Опыт 2: и т.д.

Выводы:

Дата сдачи отчета:

Подпись лаборанта:

Подпись преподавателя:

Часть II

МАЛЫЙ ПРАКТИКУМ

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.

Лабораторная работа № 1

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

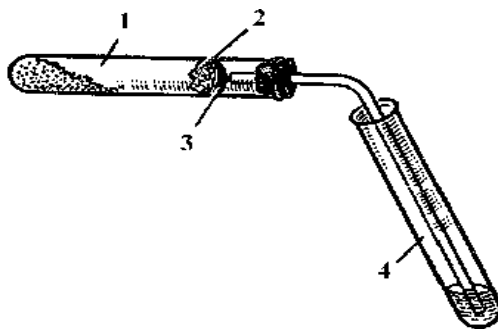
ЦЕЛЬ РАБОТЫ: определить качественный состав органического вещества.

Реактивы и материалы: неизвестное органическое вещество; оксид меди (II); безводный сульфат меди (II); известковая (или баритовая) вода; металлический натрий; 10%-ный раствор нитрата свинца; 2н раствор гидроксида натрия; 0,5н раствор нитропруссиды натрия ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$); сульфат железа (II); 1%-ный раствор хлорида (или сульфата) железа (III); концентрированная азотная кислота; 0,2н раствор нитрата серебра; хлороформ; 1%-ный раствор перманганата калия; соляная кислота (1:3).

Оборудование: часовое стекло, пробирки, пробиркодержатель, газоотводная трубка с пробкой, кусочек ваты, спиртовка, стеклянная лопатка, скальпель, фильтровальная бумага, стеклянная воронка, фарфоровая ступка, пестик, медная проволока.

Опыт 1. Определение углерода и водорода

Получите у лаборанта вещество для анализа, запишите в рабочий журнал номер образца.



Прибор для определения качественного элементного состава (углерод, водород) органического соединения: 1 - смесь органического вещества с оксидом меди (II); 2 - вата; 3 - безводный сульфат меди (II); 4 - приемная пробирка с известковой водой.

Около 100 мг (две стеклянные лопатки) испытуемого твердого или 10-12 капель жидкого вещества хорошо перемешивают с 200 мг (четыре стеклянные лопатки) порошка оксида меди (II) на часовом стекле и помещают в сухую пробирку. Помещают в пробирку вату и насыпают на нее немного безводного сульфата меди. Закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Проверяют прибор на герметичность.

Пробирку (1) закрепляют в пробиркодержателе в горизонтальном положении, а конец газоотводной трубки вводят до дна в другую пробирку (4), содержащую 2-3 мл (высота 2-3 см) известковой (или баритовой) воды.

Смесь нагревают сначала осторожно, затем сильнее в течение 3-5 минут.

После завершения опыта сначала вынимают конец газоотводной трубки из пробирки (4) и прекращают нагревание.

Вопросы и задания

Опишите наблюдения.

Как проверить прибор на герметичность?

Во что превращается оксид меди (II) и какие наблюдения это подтверждают? Напишите уравнение реакции. Почему для окисления веществ, содержащих углерод и водород, в качестве окислителя используется CuO, а не оксид другого металла?

Почему изменяется цвет сульфата меди? О содержании какого элемента в исследуемом веществе это свидетельствует? Напишите уравнение реакции.

Что происходит с известковой (или баритовой) водой? Наличие какого элемента в исследуемом веществе это доказывает? Почему при продолжительном пропускании оксида углерода (IV) через известковую воду образовавшийся осадок растворяется? Напишите уравнения реакций.

В качестве примера оформления опыта можно предложить следующую запись в рабочем журнале:

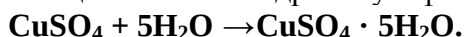
Опыт 1. Определение углерода и водорода

Две стеклянные лопатки испытуемого твердого вещества хорошо перемешали с четырьмя лопатками порошка оксида меди (II) на часовом стекле и поместили в сухую пробирку. В пробирку поместили кусочек ваты и насыпали на нее немного безводного сульфата меди (II). Закрыли пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Конец газоотводной трубки опустили в пробирку с известковой водой. Смесь нагревали, держа пробирку горизонтально в пробиркодержателе.

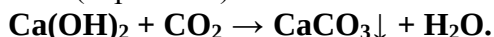
На стенках пробирки образуются капельки воды и слой восстановленной меди (красный налет):



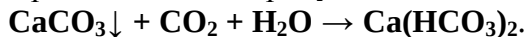
Наличие воды также подтверждается образованием через 3 мин кристаллогидрата голубого цвета - пентагидрата сульфата меди:



При пропускании продуктов окисления через известковую воду происходит помутнение (через 15 с):



При дальнейшем пропускании оксида углерода (IV) осадок растворяется:



Таким образом, данные наблюдения указывают на присутствие углерода и водорода в выданном веществе.

Опыт 2. Определение азота, серы и галогенов

Опыт проводят в вытяжном шкафу! Несколько кристаллов или капель исследуемого вещества помещают в сухую пробирку, держа ее наклонно, почти горизонтально, и кладут на середину пробирки кусочек очищенного от корки и высушенного фильтровальной бумагой металлического натрия величиной с четверть горошины.

Держа пробирку в пробиркодержателе, сначала нагревают натрий до его расплавления, затем поворачивают пробирку вертикально, чтобы капля горячего натрия скатилась на вещество (*Осторожно, вспышка!*). После чего нагревают смесь до красного ка-

ления. Конец горячей пробирки резко опускают в фарфоровую ступку с 3 мл дистиллированной воды, так чтобы она растрескалась и разбилась и ее содержимое перешло в воду (*Осторожно, может быть вспышка или легкий взрыв от не до конца прореагировавшего металлического натрия, поэтому эту операцию следует проводить в вытяжном шкафу с опущенной створкой или же работать в защитных очках или маске!*).

Черные кусочки плава хорошо измельчают пестиком, переливают содержимое ступки в пробирку, нагревают до кипения, отфильтровывают щелочную жидкость от кусочков угля и стекла через маленький складчатый фильтр. Фильтрат делят на три части для дальнейшего определения серы, азота и галогенов. Жидкость при этом должна быть бесцветной, желтая или коричневая ее окраска указывает на неполноту разрушения исходного вещества. В этом случае опыт надо повторять с новой порцией вещества.

Вопросы и задания

Какие продукты могут получиться при сплавлении органического вещества с металлическим натрием? Составьте схему реакции.

Пробы на серу

а) К 1 мл раствора нитрата свинца приливают раствор гидроксида натрия по каплям до растворения первоначально образующегося гидроксида свинца и затем добавляют несколько капель из первой части фильтрата (щелочной жидкости, полученной в первом опыте). Появление темно-коричневой окраски или образование черного осадка, ускоряющееся при нагревании, указывает на то, что исследуемое вещество содержало серу.

б) Для подтверждения вывода, сделанного после первой части опыта, проводят реакцию с нитропруссидом натрия. Для этого к 1 мл фильтрата добавляют 1-2 капли раствора нитропрусида натрия. При наличии иона S^{2-} смесь сразу или постепенно приобретает ярко-фиолетовую окраску.

Вопросы и задания

О чем свидетельствует выпадение осадка (какого?) при взаимодействии с нитратом свинца? Напишите ионное уравнение реакции.

Что показывает реакция с нитропруссидом натрия?

Проба на азот

Ко второй части фильтрата добавляют маленький кристаллик сульфата железа (II), кипятят смесь в течение 1-2 мин. Вносят каплю раствора $FeCl_3$, охлаждают, дают постоять 3-5 минут и подкисляют разбавленной соляной кислотой (5-6 капель). Образование синего осадка "берлинской лазури" указывает, что исходное вещество содержит азот. Если азота мало, то раствор после подкисления окрашивается в зеленый цвет, а синий осадок выделяется лишь спустя некоторое время.

Вопросы и задания

При положительной пробе на азот напишите ионное уравнение реакции образования "берлинской лазури".

Проба на галогены

Третью часть фильтрата подкисляют концентрированной азотной кислотой. В случае наличия серы или азота этот кислый раствор кипятят в течение нескольких минут в вытяжном шкафу для окисления и удаления сероводорода и синильной кислоты, которые мешают последующей реакции. Остывший раствор делят на две части.

К одной части добавляют несколько капель раствора нитрата серебра. Образование тяжелого хлопьевидного осадка указывает на присутствие галогена. Хлорид серебра - белый (затем темнеющий на свету), бромид - желтоватый, а иодид - желтый осадок.

Для уточнения, присутствуют ли ионы брома или йода, к оставшейся части кислого раствора добавляют 1 мл хлороформа (или бензола) и затем при встряхивании 2-3 капли раствора перманганата калия. Когда смесь отстоится, отмечают окраску органического слоя. Фиолетовая окраска указывает на присутствие йода, оранжевая или желтая - брома. Однако избыток перманганата калия может обусловить фиолетовую окраску водного слоя, что не следует принимать за положительную реакцию на присутствие йода.

Вопросы и задания

Напишите ионное уравнение реакции образования галогенида серебра.

Проба Бейльштейна на галогены

Медную проволоку диаметром 1-2 мм с петлей на конце прокаливают в бесцветной части пламени спиртовки до прекращения окрашивания пламени. По охлаждении проволоки петлю опускают в раствор или набирают несколько крупинок исследуемого вещества и вносят в пламя спиртовки. В присутствии галогенов появляется окраска пламени вследствие образования летучих галогенидов меди.

Для очистки проволоку смачивают соляной кислотой и снова прокаливают. Следует сделать контрольный опыт, опуская проволоку в заведомо не содержащую галоген жидкость (дистиллированная вода, спирт).

Вопросы и задания

Почему при прокаливании медная проволока темнеет?

О присутствии какого элемента свидетельствует окраска пламени (какая?)

По окончании работы полученные результаты проверьте у инженера. В **выводе** укажите, в чем заключается принцип проведения качественного анализа органических соединений. На основании каких проб вы делаете вывод о элементном составе выданного вещества?

Лабораторная работа № 2

АЛКАНЫ, АЛКЕНЫ И АЛКИНЫ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: познакомиться с лабораторными способами получения некоторых представителей гомологических рядов предельных, этиленовых и ацетиленовых углеводородов и изучить их свойства. Сравнить реакционную способность алканов, алкенов и алкинов.

Реактивы и материалы: обезвоженный ацетат натрия; натронная известь (смесь порошков оксида кальция с гидроксидом натрия, 3:1); насыщенный раствор бромной воды; 1%-ный раствор перманганата калия; 5%-ный раствор брома в четыреххлористом углероде; концентрированные кислоты: соляная, серная, азотная; концентрированный раствор аммиака; 1 н раствор карбоната натрия; 0,2 н раствор нитрата серебра; аммиачный раствор хлорида меди (I); 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина; лакмусовая бумага синяя; пентан (гексан, гептан); жидкий непредельный углеводород; керосин; жидкий ацетиленовый углеводород (фенилацетилен); песок.

Оборудование: ступка, пестик, газоотводная трубка с пробкой, стеклянная лопатка, набор пробирок в штативе, спиртовка.

Опыт 1. Получение и изучение свойств метана

В ступке тщательно растирают обезвоженный ацетат натрия с натронной известью (весовое соотношение 1:2). Смесь помещают в пробирку (высота слоя 6-8 мм), закрывают пробкой с газоотводной трубкой и закрепляют в пробиркодержателе.

В одну пробирку наливают 2-3 мл раствора перманганата калия и подкисляют 1-2 каплями концентрированной серной кислоты, в другую пробирку - 2 мл бромной воды.

Смесь в пробирке нагревают в пламени спиртовки, и конец газоотводной трубки поочередно вносят в растворы перманганата калия и бромной воды. Пропускание газа проводят в течение 20-30 с. После этого газоотводную трубку переворачивают вверх и поджигают газ у конца газоотводной трубки.

После охлаждения пробирки к содержимому добавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты.

Вопросы и задания

Почему используется безводный ацетат натрия? Зачем необходима натронная известь? Составьте уравнение реакции получения метана.

Как изменяется окраска растворами перманганата калия и бромной водой при пропускании через них метана? К какому гомологическому ряду относится метан?

Каков цвет пламени при горении метана? Почему? Напишите уравнение реакции горения.

Для чего делают последний опыт? Опишите наблюдаемые явления и составьте уравнение реакции.

Опыт 2. Получение и изучение свойств этилена

В сухую пробирку помещают две стеклянные лопатки сухого песка, наливают 1 мл этанола и осторожно 3 мл концентрированной серной кислоты, закрывают пробкой с газоотводной трубкой. Смесь осторожно нагревают, не допуская сильных толчков реакционной смеси. Так же, как в опыте 1, изучают взаимодействие газа с раствором перманганата калия и бромной водой, горение этилена на воздухе.

Вопросы и задания

В качестве чего при получении этилена используется песок?

Какова роль концентрированной серной кислоты в реакции получения этилена? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

Как изменяется окраска растворов перманганата калия и бромной водой при пропускании через них этилена? К какому гомологическому ряду относится этилен? Напишите уравнения проведенных реакций.

Каков цвет пламени при горении этилена? Почему? Напишите уравнение реакции горения.

Опыт 3. Получение и изучение свойств ацетилена

Ацетилен получают в пробирке с газоотводной трубкой действием на кусочек карбида кальция водой. Полученный ацетилен пропускают через заранее приготовленные растворы: подкисленного серной кислотой раствора перманганата калия, бромной воды, аммиачного раствора хлорида меди (I) и раствора гидроксида диамминсеребра (I). Для приготовления последнего в пробирку вносят 2 капли раствора нитрата серебра и несколько капель концентрированного раствора аммиака (до исчезновения вначале образующегося осадка оксида серебра (I)). Так же, как и в предыдущих опытах, изучают горение ацетилена на воздухе.

После проведения опыта в пробирку, в которой получали ацетилен, добавляют каплю фенолфталеина.

Вопросы и задания

Составьте уравнение реакции получения ацетилена с использованием структурных формул.

Объясните обесцвечивание раствора перманганата калия при пропускании ацетилена. Составьте и уравняйте методом электронного баланса (или методом полуреакций) уравнение окислительно-восстановительной реакции, принимая, что конечными продуктами являются оксид углерода (IV), сульфат марганца (II), сульфат калия и вода.

Объясните, почему происходит обесцвечивание бромной воды при пропускании ацетилена. Напишите уравнение реакции.

Отметьте изменения, происходящие при взаимодействии ацетилена с аммиачными растворами хлорида меди (I) и гидроксидом диамминсеребра (I). Какие алкины не могут вступать в реакции с данными реагентами? Как еще называют раствор гидроксида диамминсеребра (I)?

Что вы наблюдаете при горении ацетилена? Объясните. Напишите уравнение реакции горения ацетилена на воздухе.

Какие наблюдения вы отметили после добавления в пробирку для получения ацетилена индикатора? Почему?

Опыт 4. Изучение действия концентрированных серной и азотной кислот на предельные и этиленовые углеводороды

По 1 мл в одну пробирку наливают алкан, в другую - алкен. Параллельно проводят опыты сравнения: добавляют по 4 капли концентрированной кислоты (серной или азотной) в каждую пробирку. Смесь встряхивают в течение 1-2 мин. О протекании реакции судят по следующим признакам: разогревание смеси, исчезновение слоя углеводорода, изменение окраски.

Вопросы и задания

Напишите соответствующие уравнения реакций. Отметьте скорость протекания реакции алкена с концентрированной серной кислотой.

Опыт 5. Изучение действия брома на жидкие алканы и алкены

В сухую пробирку наливают 1 мл алкана и добавляют 1-2 капли раствора брома в четыреххлористом углероде. Содержимое пробирки встряхивают в течение 1 мин. Если изменений не происходит, осторожно нагревают пробирку до исчезновения окраски (*опыт проводят в вытяжном шкафу!*). После этого к отверстию пробирки подносят стеклянную палочку, смоченную концентрированным раствором аммиака, или влажную синюю лакмусовую бумажку.

Аналогично проводят опыт с жидким алкеном.

Вопросы и задания

Отметьте происходящие изменения, напишите соответствующие уравнения реакций. Для чего используют концентрированный раствор аммиака (или индикатор)? Напишите уравнение реакции.

Опыт 6. Отношение жидких алканов и алкенов

К 1 мл жидкого алкана добавляют 0,5 мл раствора перманганата калия. Содержимое пробирки встряхивают в течение минуты. То же проделывают с жидким алкеном.

Вопросы и задания

Отметьте наблюдаемые изменения. Напишите соответствующие уравнения реакций.

В **выводе** отразите ответы на следующие вопросы:

Как изменяется агрегатное состояние алканов и алкенов в гомологическом ряду?

Какие из изученных классов соединений химически более активны?

Какие реакции характерны для предельных и непредельных углеводородов?

Расположите в ряд С-Н-кислотности алканы, алкены и алкины.

Почему в ряду соединений метан, этен, этин при их горении пламя становится более коптящим?

Сделайте выводы об отношении углеводородов к концентрированным кислотам.

Охарактеризуйте отношение алканов и алкенов к бром и окислителям.

Лабораторная работа № 3

АРЕНЫ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: познакомиться с лабораторным способом получения бензола. Изучить некоторые физические и химические свойства бензола и его гомологов. Сравнить реакционную способность бензола и толуола. Познакомиться со свойствами полиядерных ароматических соединений на примере нафталина.

Реактивы и материалы: бензол (марки "хч"); специально очищенные толуол, ксилол, нафталин, хлорбензол, хлористый бензил; концентрированные кислоты: серная ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ и $\rho = 1,15 \text{ г/см}^3$), азотная ($\rho = 1,35 \text{ г/см}^3$ и $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$), соляная ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$); 10%-ный раствор брома в четыреххлористом углероде; бромная вода; 1%-ный раствор перманганата калия; 0,2 н раствор нитрата серебра; натронная известь; восстановленное железо, лед или снег, синяя лакмусовая бумага.

Оборудование: газоотводная трубка, набор пробирок, фарфоровая чашечка, 3 стакана объемом 100 мл, спиртовка.

Опыт 1. Получение бензола из бензойной кислоты и изучение его свойств

В ступке готовят тонко измельченную смесь из 2 г бензойной кислоты и 4 г натронной извести. Полученную смесь пересыпают в пробирку и закрывают пробкой с газоотводной трубкой. Конец газоотводной трубки опускают в сухую пробирку, охлаждаемую водой со льдом (или снегом). Пробирку со смесью тщательно прогревают в пламени спиртовки до образования прозрачного раствора. При дальнейшем нагревании в приемной пробирке образуется бензол, который обычно кристаллизуется. Он имеет характерный запах.

К исходной смеси добавляют 1-2 капли концентрированной соляной кислоты. Опишите наблюдаемые явления.

Полученный бензол разделяют на три пробирки. В первую добавляют 1 мл воды, во вторую - 1 мл этанола, в третью - 1 мл диэтилового эфира. Взбалтывают содержимое пробирок и наблюдают растворимость в данных растворителях.

Помещают в фарфоровую чашечку 1 каплю бензола и поджигают его (*опыт проводят в вытяжном шкафу!*).

В две пробирки наливают по 0,5 мл очищенного бензола. В первую добавляют 1 мл бромной воды, во вторую - 1 мл раствора перманганата калия и одну каплю раствора серной кислоты и смеси энергично встряхивают и дают отстояться (*опыт проводят в вытяжном шкафу!*).

Вопросы и задания

Напишите уравнение реакции получения бензола.

Какое агрегатное состояние имеет бензол? Сделайте вывод о растворимости бензола в воде и органических растворителях.

Опишите наблюдаемое явление при взаимодействии с соляной кислотой продуктов реакции в пробирке, в которой получали бензол. Напишите уравнение реакции.

Составьте уравнение горения бензола на воздухе. Отметьте характер горения и сравните с горением метана.

Сделайте вывод о растворимости брома в воде и бензоле. Почему? С чем можно сравнить химическое отношение бензола к бромю - с алканами или с алкенами?

Происходит ли на холоду реакция бензола с раствором перманганата калия? Объясните разное отношение к окислителям ациклических и ароматических углеводов.

Опыт 2. Сульфирование ароматических соединений

В две пробирки помещают по 3 капли бензола и толуола, в третью - несколько кристаллов нафталина. В каждую пробирку приливают по 4-5 капель концентрированной серной кислоты и нагревают на кипящей водяной бане при постоянном встряхивании. Нафталин частично возгоняется и кристаллизуется на стенках пробирки выше уровня жидкости, его необходимо повторно расплавить, прогревая всю пробирку. Для каждого углеводорода отмечают время, необходимое для получения однородного раствора.

После этого пробирки охлаждают в холодной воде и добавляют в них по 0,5 мл воды. Если сульфирование прошло полностью, образуется прозрачный раствор, так как сульфокислоты хорошо растворимы в воде.

Вопросы и задания

Напишите уравнения сульфирования аренов. Какие производные получаются? В какое положение идет замещение на сульфогруппу в толуоле и нафталине?

Расположите в ряд по увеличению реакционной способности в реакции сульфирования бензол, толуол и нафталин.

Почему сульфопроизводные аренов растворимы в воде? По какому признаку можно судить о полном сульфировании продуктов?

Опыт 3. Нитрование бензола и толуола

В плоскодонной колбочке (или стакане) осторожно при охлаждении в холодной бане смешивают 2 мл концентрированной азотной кислоты с 3 мл концентрированной серной кислоты (*опыт проводят в вытяжном шкафу!*). Охлажденную смесь делят на две пробирки и постепенно отдельными каплями добавляют по 1,5 мл в одну бензол, в другую - толуол, постоянно встряхивая. При этом следят, чтобы температура реакционной смеси не превышала 50 - 60 °С. После добавления арена смесь встряхивают 3-5 минут и выливают в стаканчик, содержащий 20 мл воды. Нитросоединения оседают в виде тяжелых маслянистых капель и имеют характерный запах.

Нитросоединения ядовиты, поэтому после опыта их необходимо слить в специальные склянки.

Вопросы и задания

Напишите уравнения нитрования аренов и назовите продукты реакций.

В какое положение идет замещение на нитрогруппу в толуоле?

Сравните время образования нитропроизводных бензола и толуола и отметьте их цвет.

Опыт 4. Нитрование нафталина

В пробирку с 0,3 г нафталина добавляют 2 мл концентрированной азотной кислоты ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$). Смесь размешивают стеклянной палочкой и нагревают 5 минут на кипящей водяной бане. Далее горячий раствор выливают в стакан с холодной водой. При охлаждении нитронафталин кристаллизуется.

Вопросы и задания

Напишите уравнение нитрования нафталина. В какое положение идет замещение на нитрогруппу в нафталине? Отметьте цвет полученного продукта.

Опыт 5. Бромирование бензола, толуола и нафталина

В три сухие пробирки помещают по 1 мл бензола, толуола и 0,1 г нафталина. (*Опыт проводят в вытяжном шкафу!*). В каждую пробирку добавляют по 1 мл раствора брома в четыреххлористом углероде. Пробирки осторожно нагревают в пламени спиртовки до слабого кипения.

После охлаждения в пробирку с бензолом добавляют несколько крупинок порошка восстановленного железа и снова осторожно подогревают смесь 2-3 минуты. Затем содержимое пробирки выливают в пробирку с 2 мл воды.

Аналогично проводят опыт и с толуолом.

Вопросы и задания

Возможно ли протекание реакции бензола, толуола и нафталина с раствором брома в четыреххлористом углероде? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Зачем добавляют восстановленное железо? Сделайте выводы о бромировании аренов с присутствием железа без него. Какой из них бромруется легче, почему? Напишите уравнения бромирования бензола и толуола в присутствии железа и без него.

Сравните химическое отношение бензола к бромю с алканами или алкенами?

Опыт 6. Окисление гомологов бензола

В две пробирки наливают по 0,5 мл толуола и *p*-ксилола. В каждую пробирку добавляют равное количество раствора перманганата калия, подкисленного каплей раствора серной кислоты. Содержимое пробирок встряхивают в течение 1-2 минут.

Вопросы и задания

Опишите наблюдаемые явления и составьте уравнения окисления гомологов бензола. Какие продукты образуются в результате реакций?

Оцените способность к окислению в ряду аренов: бензол, толуол, *n*-ксилол.

Опыт 7. Изучение подвижности галогена в бензольном ядре и боковой цепи

В две пробирки помещают по 0,5 мл хлорбензола и хлористого бензила, добавляют пятикратное количество воды и нагревают до кипения. К горячим растворам приливают по капле раствора нитрата серебра.

Вопросы и задания

Объясните наблюдаемые явления.

Напишите уравнения реакции с нитратом серебра.

В общем **выводе** о работе ответьте на следующие вопросы:

Какова реакционная способность аренов в реакциях замещения и присоединения по сравнению с алканами, алкенами, алкинами? Какие реакции наиболее характерны для аренов?

Сравните реакционную способность нафталина и бензола в реакциях электрофильного замещения.

Сделайте вывод об отношении бензола и его гомологов к окислителям.

Лабораторная работа № 4

СПИРТЫ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: изучить некоторые физические и химические свойства предельных одноатомных спиртов. Отметить качественную реакцию на многоатомные спирты.

Реактивы и материалы: спирты: этиловый, пропиловый, изопропиловый, изоамиловый; глицерин, этиленгликоль; безводный и 2 н раствор сульфата меди (II); оксид меди (II); концентрированный и 2 н раствор серной кислоты; концентрированная уксусная кислота; концентрированный раствор аммиака; 0,2 н раствор нитрата серебра; 1 % раствора перманганата калия; 0,5 н раствор бихромата калия; 2 н раствор гидроксида натрия; раствор йода в йодистом калии; 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина; медная проволока; песок.

Оборудование: набор пробирок, пробка с газоотводной трубкой, стаканчик (100 мл), пипетка, спиртовка.

Опыт 1. Растворимость спиртов в воде и их кислотный характер

В сухую пробирку наливают 1 мл этанола. По каплям добавляют к спирту 1 мл воды.

Раствор этанола разделяют на две пробирки и добавляют в первую - 1-2 капли раствора лакмуса, во вторую - столько же раствора фенолфталеина.

Опыт повторяют с изоамиловым спиртом.

Вопросы и задания

На основании проведенных наблюдений сделайте вывод о растворимости в воде предложенных спиртов. Объясните причину.

Изменяется ли окраска индикаторов? Сделайте вывод о кислотном характере водного раствора этанола.

Опыт 2. Обнаружение воды в спиртах и обезвоживание спиртов

В две пробирки помещают по 0,5 г безводного сульфата меди (II) и добавляют по 1 мл этилового и изопропилового спиртов. Содержимое пробирок взбалтывают и дают отстояться.

Обезвоженные спирты используют для следующего опыта.

Вопросы и задания

Объясните наблюдаемые явления. Напишите соответствующее уравнение реакции.

Для чего можно использовать данную реакцию? Какие еще реагенты можно для этого применять? Как их называют? Можно ли для обезвоживания использовать концентрированную серную кислоту?

Можно ли обнаружить воду в спирте-ректификате?

Опыт 3. Отношение спиртов к активным металлам

В пробирку с 1 мл обезвоженного спирта бросают небольшой кусочек металлического натрия, очищенный и высушенный фильтровальной бумагой. *(Если разогревание приводит к вскипанию спирта, то смесь охлаждают в стакане с холодной водой)*. Пробирку закрывают пробкой со стеклянной трубкой. Выделяющийся газ поджигают. Если натрий прореагировал не полностью, то добавляют избыток спирта, доводя реакцию до конца.

После того как весь натрий прореагирует, пробирку охлаждают и добавляют 3-4 капли воды и 1 каплю фенолфталеина.

Вопросы и задания

Напишите уравнение реакции. Какой газ выделяется при взаимодействии натрия со спиртом? Как это доказать?

Какое вещество кристаллизуется?

Почему спирт должен быть обезвоженным и зачем необходимо, чтобы натрий прореагировал со спиртом полностью?

Напишите уравнение реакции полученного продукта с водой. Что показывает индикатор? Оцените кислотность спирта.

Опыт 4. Получение диэтилового эфира

В сухую пробирку вносят по 0,5 мл этанола и концентрированной серной кислоты. Смесь осторожно подогревают до образования бурого раствора и к еще горячей смеси очень осторожно приливают еще 0,5 мл этилового спирта.

Вопросы и задания

Напишите уравнение реакции и укажите тип реакции. По какому признаку можно определить диэтиловый эфир?

Через какие промежуточные стадии протекает реакция?

Почему реакцию проводят при незначительном нагревании? Какие побочные продукты могут образоваться в данной реакции?

Имеет ли влияние на состав продуктов реакции соотношение этанола и серной кислоты?

Опыт 5. Образование сложного эфира

В пробирку наливают по 0,5 мл изоамилового спирта и концентрированной уксусной кислоты, затем добавляют 2 капли концентрированной серной кислоты. Смесь осторожно подогревают и выливают в стакан с водой.

Вопросы и задания

Напишите уравнение реакции, назовите продукты. Укажите тип реакции. По какому признаку можно определить образующийся сложный эфир?

Отметьте растворимость сложного эфира в воде.

Опыт 6. Окисление этанола оксидом меди (II)

В пламени спиртовки сильно прокаливают медную проволоку, имеющую на конце петлю. Затем опускают ее в пробирку с 1 мл этанола.

Вопросы и задания

Какого цвета становится медная проволока после прокаливания? Почему? Напишите уравнение реакции.

Какого цвета становится проволока после ее опускания в этанол? Появляется ли запах? Какому веществу он соответствует? Свои рассуждения подтвердите уравнениями реакций.

Как еще можно доказать основной продукт окисления этанола? Проведите дополнительный качественный анализ.

Опыт 7. Окисление этилового спирта сильными окислителями

В пробирку наливают 2-3 капли раствора серной кислоты, 0,5 мл раствора перманганата калия (или бихромата калия) и столько же этилового спирта. Содержимое пробирок осторожно нагревают в пламени спиртовки до изменения окраски.

Вопросы и задания

Составьте уравнение реакции.

Что происходит с окраской раствора? Отметьте характерный запах образующегося вещества (какого?)

Опыт 8. Образование йодоформа из спирта

В пробирке смешивают 0,5 мл этанола, 3-4 капли раствора йода в йодистом калии и столько же раствора щелочи. Смесь чуть подогревают (можно даже рукой), появляется белая взвесь со стойким характерным запахом йодоформа. Если взвесь исчезает, добавляют к еще теплomu раствору 2-3 капли раствора йода. Через несколько минут при охлаждении выпадают кристаллы.

Аналогично проводят реакцию с пропанолом-1.

Вопросы и задания

Напишите уравнение реакции. Каков цвет выпавших в осадок кристаллов?

Сравните отношение к этой реакции различных спиртов. Можно ли данную реакцию назвать качественной реакцией на спирты?

Опыт 9. Взаимодействие многоатомных спиртов с гидроксидом меди (II)

В две пробирки помещают по 1 мл раствора сульфата меди (II) и по 1 мл раствора гидроксида натрия. В первую пробирку добавляют 0,5 мл этанола, во вторую - столько же глицерина и встряхивают. Нагревают содержимое пробирок.

Вопросы и задания

Опишите наблюдаемые явления и составьте соответствующие уравнения реакций. Отметьте цвет образующихся продуктов реакций.

Как называется образующееся термически устойчивое соединение?

На основании полученных наблюдений сделайте вывод о подвижности атома водорода в функциональной группе в одно- и многоатомных спиртах. С каким эффектом это связано?

Можно ли данную реакцию считать качественной на многоатомные спирты?

В общем **выводе** о работе ответьте на следующие вопросы:

Чем определяются свойства, характерные для спиртов? Какие это свойства?

Какие реакции характерны для алифатических спиртов?

Какие вещества образуются в результате окисления первичных, вторичных и третичных спиртов?

Какие качественные реакции на одноатомные и многоатомные спирты Вы изучили?

Какие спирты более реакционноспособны: одно- или многоатомные? Как это подтвердить?

Лабораторная работа № 5

ФЕНОЛЫ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: изучить некоторые физические и химические свойства фенолов. Оценить взаимное влияние гидроксильной группы и бензольного ядра. Получить лабораторным способом салициловую кислоту. Отметить качественные реакции на фенолы.

Реактивы и материалы: фенол, пирокатехин, резорцин; гидрохинон, пирогаллол, β -нафтол; ацетилсалициловая кислота; концентрированные кислоты: азотная, хлороводородная и серная; 2 н раствор гидроксида натрия; 10%-ный раствор брома в четыреххлористом углероде; бромная вода; 40%-ный раствор формальдегида; 1%-ный раствор хлорида железа (III); 5%-ный раствор бромата калия; этанол; 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина; синяя лакмусовая бумага.

Оборудование: набор пробирок, пробка с газоотводной трубкой, спиртовка, водяная баня, предметное стекло, фарфоровая чашка.

Обратите внимание! При работе с фенолом нельзя допускать его попадания на кожу, он вызывает ожоги. Если это случилось, необходимо промыть пораженное место обильно теплой водой. После выполнения опытов содержимое всех пробирок выливают только в специальный слив. Хорошо промойте пробирки.

Опыт 1. Растворимость фенола в воде, образование и разложение фенолята натрия

В пробирку помещают несколько кристаллов фенола и 2 мл воды. Пробирку закрывают пробкой и энергично встряхивают.

Осторожно нагревают содержимое пробирки, а затем снова охлаждают.

В пробирку вносят 2-3 капли раствора гидроксида натрия и каплю фенолфталеина. К содержимому пробирки добавляют при встряхивании по каплям раствор фенола до исчезновения окраски. Полученный раствор разделяют на две части и к одной из них (для сравнения) добавляют 2 капли раствора соляной кислоты.

Аналогичные опыты проводят с другими фенолами: β -нафтолом, резорцином.

Вопросы и задания

Сделайте вывод о зависимости растворимости фенола в воде от температуры.

Что при расслоении представляют собой верхний и нижний слои?

Объясните наблюдаемые явления при добавлении растворов щелочи и соляной кислоты. Напишите уравнения реакций.

Охарактеризуйте кислотные свойства фенолов в ряду: фенол, β -нафтол, резорцин.

Сравните отношение фенолов и спиртов к щелочам? В чем отличие? Почему?

Опыт 2. Бромирование фенола

В сухую пробирку помещают несколько кристаллов фенола и приливают 0,5 мл раствора брома в четыреххлористом углероде. К отверстию пробирки подносят влажную лакмусовую бумагу.

В пробирку помещают несколько кристаллов фенола и 2 мл воды и добавляют к эмульсии несколько капель бромной воды при постоянном встряхивании до образования осадка.

Вопросы и задания

Опишите наблюдаемые явления при взаимодействии фенола с раствором Br_2 в CCl_4 . Составьте уравнение реакции.

Что за вещество образуется в виде дыма? Что показывает индикатор?

Сравните условия бромирования фенола с бензолом, толуолом.

Какое вещество выпадает в осадок (какого цвета?) при взаимодействии раствора фенола с бромной водой? Напишите соответствующее уравнение реакции. Можно ли считать эту реакцию качественной на фенолы?

Опыт 3. Сульфирование фенола

В двух пробирках смешивают несколько кристаллов фенола с 2-3 каплями концентрированной серной кислоты и встряхивают их до растворения. Одну из пробирок нагревают на кипящей водяной бане 2-3 минуты. Содержимое пробирок выливают в пробирки с 2 мл холодной воды (осторожно!).

Вопросы и задания

Опишите наблюдаемые явления. Объясните происходящее. Составьте уравнение реакции.

В какое положение идет замещение на сульфогруппу? К какому типу относится данная реакция?

Опыт 4. Нитрование фенола

Готовят нитрующий реагент, смешивая 0,5 мл концентрированной азотной кислоты с таким же объемом воды. В другой пробирке растворяют несколько кристаллов фенола в 0,5 мл воды. Разбавленную азотную кислоту по каплям при встряхивании и охлаждении приливают к раствору фенола.

Добавляют в пробирку еще 0,5 мл воды и закрывают ее пробкой с газоотводной трубкой. Осторожно нагревая содержимое пробирки до кипения, перегоняют часть жидкости с *o*-нитрофенолом в сухую чистую пробирку (*не допускайте перебрасывания жидкости!*). *o*-нитрофенол при охлаждении образует желтые кристаллы с характерным запахом горького миндаля. В реакционной пробирке остается *p*-изомер.

Вопросы и задания

Составьте уравнение реакции нитрования фенола.

Почему возможно разделение изомеров нитрофенолов? Чем это объясняется?

Сравните условия нитрования фенола и бензола.

Опыт 5. Получение фенолоформальдегидных смол

В пробирку помещают несколько кристаллов фенола и 1 мл раствора формальдегида. Смесь нагревают до растворения фенола.

Через 3 минуты к раствору добавляют 5 капель концентрированной соляной кислоты и продолжают нагревание до расслоения смеси.

Пробирку помещают в стакан с холодной водой. После образования четкой границы между слоями сливают воду и быстро выливают смолу на предметное стекло.

Испытывают образовавшуюся смолу на растворимость в спирте. Небольшое количество смолы нагревают в фарфоровой чашке до затвердевания. Испытывают растворимость в спирте затвердевшей смолы.

Вопросы и задания

Какое строение полимера - линейное или сетчатое - имеет смола? Как называется полученная смола? Напишите схему ее образования.

Какой тип реакции лежит в основе получения смолы?

Какова растворимость в спирте полученной смолы до и после затвердевания?

Опыт 6. Получение п-хинона

В пробирку наливают 2 мл раствора бромата калия, прибавляют 12 капли раствора серной кислоты и 2 стеклянные лопатки гидрохинона. Содержимое пробирки нагревают до 50 °С, при этом гидрохинон переходит в раствор. Температура самопроизвольно повышается до 70-75 °С, реакционная смесь темнеет. Через 10-15 минут цвет массы изменяется, после чего ее охлаждают холодной водой.

Вопросы и задания

Составьте уравнение реакции. Укажите тип реакции. Какого цвета полученный продукт?

Опыт 7. Реакции фенолов с хлоридом железа (III)

В пробирку с 0,5 мл раствора фенола добавляют 2-3 капли раствора хлорида железа (III).

Аналогичные опыты приводят с водными растворами пирокатехина, резорцина, гидрохинона, пирогаллола.

Вопросы и задания

Отметьте окраски полученных растворов.

Может ли указанная реакция быть качественной на фенолы?

Опыт 8. Гидролиз ацетилсалициловой кислоты

В двух пробирках растворяют несколько кристаллов ацетилсалициловой кислоты в 1 мл воды. Одну из них осторожно доводят до кипения и кипятят в течение 1-2 минут.

К растворам в обеих пробирках добавляют 2-3 капли раствора хлорида железа (III).

Вопросы и задания

Объясните изменения окраски при добавлении раствора хлорида железа (III).
Напишите уравнение реакции. К какому типу относится данная реакция?

В общем **выводе** о работе ответьте на следующие вопросы:

Сравните химические свойства и реакционную способность спиртов и фенолов.

Какие типы реакций характерны для фенолов? Каково взаимное влияние групп в феноле?

Каково отношение фенолов к окислителям?

Какие реакции можно считать качественными на фенолы?

Лабораторная работа № 6

АМИНЫ. ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: изучить некоторые физические и химические свойства алифатических и ароматических аминов. Отметить их характерные свойства. Получить диазосоединения и оценить область их применения.

Реактивы и материалы: ацетамид; ангидрид уксусной кислоты; нитробензол; анилин; β-нафтол; бромная вода; концентрированная соляная кислота; 2 н раствор серной кислоты; концентрированный и 2 н раствор гидроксида натрия; хромовая смесь; олово; 20%-ный раствор нитрита натрия; 1%-ный раствор хлорида железа (III); красная лакмусовая бумага; йодкрахмальная бумага; 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина; лед.

Оборудование: набор пробирок, пробка с газоотводной трубкой, стеклянная палочка, спиртовка, водяная баня, плитка.

Опыт 1. Получение метиламина из ацетамида и изучение его некоторых свойств

В пробирку помещают шпатель ацетамида и 0,5 мл бромной воды (*Опыт проводят в вытяжном шкафу!*). После охлаждения водой к смеси приливают по каплям концентрированный раствор гидроксида натрия до обесцвечивания брома и добавляют еще 2-3 капли разбавленного раствора щелочи. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой, помещенной в охлаждаемую льдом пробирку с водой. Нагревают содержимое на пламени спиртовки.

К отверстию газоотводной трубки подносят стеклянную палочку, смоченную концентрированной соляной кислотой.

С помощью красной лакмусовой бумаги (или раствора фенолфталеина) проверяют реакцию среды в полученном водном растворе метиламина.

Вопросы и задания

По каким признакам можно доказать наличие полученного метиламина? Составьте уравнение реакции.

Что наблюдаете при поднесении соляной кислоты к отверстию газоотводной трубки? Какое вещество образуется? Напишите уравнение реакции.

Напишите реакцию взаимодействия метиламина с водой. Какова среда полученного раствора?

Опыт 2. Получение анилина из нитробензола

В пробирку помещают маленький кусочек олова, 0,5 мл концентрированной соляной кислоты и каплю нитробензола. Бурно протекающая реакция ослабевает через несколько минут. Если реакция замедляется, то смесь подогревают на пламени спиртовки. Реакцию ведут до тех пор, пока все олово не прореагирует. Для этого может понадобиться еще 2-3 капли соляной кислоты.

После охлаждения 0,5 мл полученного раствора приливают в пробирку с 2-3 каплями бромной воды.

Вопросы и задания

Является ли данная реакция окислительно-восстановительной? Составьте уравнения реакций. Чем является в этой реакции нитробензол? Кто впервые осуществил эту реакцию?

Укажите признак реакции анилина с бромной водой. Напишите уравнение реакции. К какому типу относится данная реакция? Можно ли эту реакцию использовать как качественную на анилин?

Сравните условия бромирования бензола и анилина и объясните эти факты.

Опыт 3. Получение солей анилина

В пробирке смешивают 1 каплю анилина с 1 мл воды. Смесь взбалтывают. Красной лакмусовой бумажкой и раствором фенолфталеина проверяют реакцию среды в полученной эмульсии. Эмульсию разделяют на две части.

К первой части эмульсии добавляют по каплям 0,5 мл раствора серной кислоты.

К другой части эмульсии приливают по каплям концентрированную соляную кислоту до образования прозрачного раствора, после чего к полученному раствору приливают по каплям концентрированный раствор гидроксида натрия.

Вопросы и задания

Каким свойством обладает анилин? Объясните различное отношение к индикаторам растворов метиламина и анилина.

Что наблюдаете при добавлении серной и соляной кислот? Напишите уравнения реакций и назовите продукты. К какому типу относится данная реакция?

Возможна ли реакция со слабыми кислотами? Почему?

Что наблюдаете при прибавлении к соли раствора щелочи? Напишите реакцию разложения соли анилина.

Опыт 4. Получение ацетанилида

(Опыт проводят в вытяжном шкафу!) В пробирку наливают 0,5 мл анилина и добавляют по каплям столько же уксусного ангидрида. Содержимое пробирки тщательно встряхивают и охлаждают.

Вопросы и задания

По каким признакам судят о протекании реакции. Напишите уравнение реакции. К какому типу относится данная реакция?

Опыт 5. Окисление анилина

В пробирку наливают 1 мл анилина и прибавляют 1 мл хромовой смеси. Образование «черного анилина» является результатом глубокого окисления анилина.

Задание

Опишите наблюдаемые явления.

Опыт 6. Диазотирование анилина

В пробирку наливают 1 мл анилина, 0,5 мл концентрированной соляной кислоты и кусочек льда. Кроме этого, пробирку помещают в воду со льдом. В полученный раствор при встряхивании по каплям добавляют 5 мл охлажденного раствора нитрита натрия.

Полноту диазотирования анилина проверяют йодкрахмальной бумажкой: если анилин продиазотирован полностью, то на бумаге появляется голубое или синее окрашивание, указывающее на присутствие в растворе свободной азотистой кислоты. Пробу производят через 2-3 минуты после прибавления нитрита натрия. Если йодкрахмальная бумажка не синее, добавляют еще 1-2 капли раствора нитрита натрия и вновь повторяют пробу.

Полученный раствор диазосоединения оставляют для следующих опытов в охлажденной смеси (снег, лед) и делят на три части.

Вопросы и задания

Напишите уравнения соответствующих реакций. Назовите полученные продукты. Почему диазосоединения получают при температуре около 0 °С?

Опыт 7. Разложение солей фенилдиазония

Третью часть раствора хлорида фенилдиазония, полученного в опыте 6, помещают в горячую водяную баню (50 - 60 °С) и нагревают до прекращения выделения пузырьков азота. На поверхности жидкости образуется темное маслянистое пятно с характерным запахом фенола. Для доказательства образования фенола добавляют каплю раствора хлорида железа (III).

Вопросы и задания

Составьте реакцию получения фенола. Оцените отношение солей диазония к нагреванию.

Опыт 8. Получение п-гидроксиазобензола

В пробирку помещают несколько кристаллов фенола, добавляют 2 мл раствора гидроксида натрия до полного растворения фенола. Полученный раствор приливают к 1/3 части раствора бензолдиазоний хлорида, полученного в опыте 6.

Вопросы и задания

Отметьте появившуюся окраску. Напишите схему реакции взаимодействия бензолдиазонийхлорида с феноксом натрия. К какому типу относится данная реакция?

В какой среде протекает реакция азосочетания с фенолами?

Опыт 9. Получение кислотного азокрасителя (судан I)

В пробирке растворяют несколько кристаллов β-нафтола в 3 каплях раствора гидроксида натрия. К полученному раствору приливают 2-3 капли ранее полученного хлорида фенилдиазония.

Вопросы и задания

Опишите наблюдаемые явления. Составьте уравнение реакции. К какому типу относится данная реакция?

В общем **выводе** о работе ответьте на следующие вопросы:

Почему амины обладают основными свойствами?

Какие амины - алифатические или ароматические - обладают более основными свойствами?

Сравните основность алифатических и ароматических аминов с основностью аммиака. Чем это обусловлено?

Какую реакцию можно считать качественной на анилин?

С какими группами соединений могут вступать соли диазония в реакции азосочетания? Какова область применения diazosоединений?

Почему азосоединения окрашены? Какие функциональные группы могут служить в качестве auxochrome и chromophore?

Лабораторная работа № 7

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: получить лабораторным способом ацетальдегид и ацетон. Изучить некоторые физические и химические свойства алифатических и ароматических альдегидов, ацетона. Сравнить восстановительную способность альдегидов и кетонов. Познакомиться с характерными реакциями на альдегиды и кетоны.

Реактивы и материалы: карбид кальция; 25%-ный раствор серной кислоты; концентрированная соляная кислота; концентрированный раствор аммиака; 10%-ный раствор гидроксида натрия; 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина; 1%-ный раствор сульфата меди (II); 0,2 н раствор нитрата серебра; насыщенный раствор гидросульфита натрия; оксид ртути (II); 40%-ный водный раствор формальдегида; бензальдегид; фуксинсернистая кислота; ацетон; диэтилкетон; циклогексанон; обезвоженный ацетат натрия; солянокислый 2,4-динитрофенил-гидразин; 1%-ный раствор йода в йодистом калии.

Оборудование: набор пробирок, пробка с газоотводной трубкой, стакан, спиртовка, пробиркодержатель, предметное стекло.

Опыт 1. Реакция с фуксинсернистой кислотой

В пять пробирок помещают по 0,5 мл свежеприготовленного бесцветного раствора фуксинсернистой кислоты и добавляют по 2 капли в одну - раствора формальдегида, во вторую - бензальдегида, в третью - ацетона, в четвертую - циклогексанона, в пятую - диэтилкетона. Встряхивают. Через несколько минут появляется окрашивание.

Вопросы и задания

Отметьте окрашивание раствора. Напишите схему протекания реакций.

Является ли реакция с образованием оснований Шиффа качественной на все альдегиды и кетоны?

Опыт 2. Получение ацетальдегида из ацетилена

В пробирку помещают несколько кусочков карбида кальция, немного (на кончике шпателя) оксида ртути (II) и наливают 2 мл раствора серной кислоты. Пробирку быстро закрывают пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опускают в другую пробирку с 2 мл воды так, чтобы газоотводная трубка была погружена в воду. Приемную пробирку охлаждают в стакане воды со льдом. Пробирку с карбидом кальция нагревают 3-4 минуты, пропуская газ через воду.

Наличие ацетальдегида в пробирке с водой обнаруживают по характерному запаху и по реакции с 2 каплями фуксинсернистой кислоты.

Вопросы и задания

Напишите уравнения реакций, приводящих к получению уксусного альдегида. Кто впервые осуществил данный синтез?

Отметьте характерный запах ацетальдегида.

Опыт 3. Реакция альдегидов и кетонов с гидроксидом диамминсеребра (I)

В три чистые обезжиренные пробирки вносят по 2 капли раствора нитрата серебра и по 3-4 капли концентрированного раствора аммиака (до полного растворения осадка оксида серебра(1)). После этого добавляют по 2 капли в первую пробирку - раствора формальдегида, во вторую - бензальдегида, в третью - ацетона. Содержимое пробирок осторожно нагревают в пламени спиртовки.

Внимание! Раствор гидроксида диамминсеребра после реакции сдать инженеру и промыть пробирки.

Вопросы и задания

Какое комплексное соединение серебра образуется при взаимодействии нитрата серебра с избытком аммиака? Как называется этот реактив?

Отметьте изменения, происходящие в пробирках. Объясните происходящие процессы. Является ли данная реакция качественной на альдегиды и кетоны? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Как еще называют данную реакцию?

Опыт 4. Окисление альдегидов гидроксидом меди (II)

В две пробирки помещают по 0,5 мл раствора гидроксида натрия, добавляют по 0,5 мл воды и 2-3 капли раствора сульфата меди (II). В первую пробирку приливают 2 капли раствора формальдегида, во вторую - 2 капли бензальдегида. Верхнюю часть пробирок прогревают в пламени спиртовки и наблюдают изменение окраски раствора в процессе нагрева.

Вопросы и задания

Опишите наблюдаемые процессы и составьте соответствующие уравнения реакций.

Что общего между реакциями взаимодействия альдегидов с гидроксидом меди (II) и раствором гидроксида диамминсеребра (I)?

Опыт 5. Окисление бензальдегида кислородом воздуха

На предметное стекло наносят каплю бензальдегида и оставляют на воздухе. Через некоторое время появляются кристаллы.

Вопросы и задания

Что представляют собой образующиеся кристаллы? Напишите уравнение реакции окисления бензойного альдегида кислородом.

Отметьте изменение запаха в процессе окисления?

Опыт 6. Получение и гидролиз уротропина

В пробирку помещают каплю раствора фенолфталеина и по 0,5 мл раствора формальдегида и раствора аммиака. Добавляют еще несколько капель раствора аммиака до образования не исчезающего малинового окрашивания (избыток аммиака). Несколько капель раствора переносят на предметное стекло и осторожно упаривают в пламени спиртовки до появления кристаллов уротропина (гексаметиленetetрамина).

Раствор уротропина делят на две пробирки. В одну пробирку добавляют при встряхивании 1-2 капли раствора гидроксида натрия, в другую - каплю соляной кислоты (при кипячении). Продукты гидролиза можно обнаружить по запаху или реакцией с фуксинсернистой кислотой.

Вопросы и задания

Напишите уравнения синтеза уротропина. Какого цвета кристаллы полученного продукта? Кто впервые получил уротропин?

Какова реакция среды водного раствора уротропина?

Почему упаривание необходимо проводить осторожно?

Составьте уравнение гидролиза уротропина.

Опыт 7. Реакция бензальдегида и ацетона с гидросульфитом натрия

В две пробирки наливают по 0,5 мл насыщенного раствора гидросульфита натрия. В первую добавляют 3 капли бензальдегида, во вторую - 3 капли ацетона. Смеси в пробирках энергично встряхивают и наблюдают выпадение кристаллов соответствующих веществ.

К полученным кристаллам добавляют разбавленный раствор соляной (или серной) кислоты.

Вопросы и задания

Напишите уравнения синтеза и распада гидросульфитов бензальдегида и ацетона.

К какому типу относится данная реакция? Является ли данная реакция качественной на карбонильную группу?

Опыт 8. Получение 2,4-динитрофенилгидразона бензальдегида

В пробирку помещают несколько кристаллов солянокислого 2,4-динитрофенилгидразина, ацетата натрия и добавляют 1 мл воды. Содержимое пробирки встряхивают до полного растворения веществ. К раствору приливают 3-4 капли бензальдегида и встряхивают до выпадения кристаллов.

Вопросы и задания

Напишите уравнение реакции.

Можно ли данную реакцию отнести к качественным реакциям на альдегиды и кетоны? Почему?

Опыт 9. Реакция с солянокислым гидроксиламином

В две пробирки помещают по 2 капли соответственно ацетальдегида и ацетона и прибавляют 1 мл раствора солянокислого гидроксиламина. Смеси нагревают на водяной бане и добавляют в каждую пробирку по 1 капле метилового оранжевого.

Вопросы и задания

Напишите соответствующие уравнения реакций.

Объясните, почему данную реакцию можно использовать для количественного определения альдегидов?

Опыт 10. Получение ацетона из ацетата натрия

В сухую пробирку насыпают обезвоженный ацетат натрия (высота слоя 8-10 мм) и закрывают пробкой с газоотводной трубкой. Конец трубки помещают в пробирку с 1 мл воды. Приемную пробирку охлаждают в стаканчике с холодной водой. Соль нагревают на пламени спиртовки. Водный раствор ацетона используют для следующего опыта.

Вопросы и задания

Напишите уравнение получения ацетона. К какому типу относится данная реакция?

По каким характерным признакам можно доказать образование ацетона?

Какова растворимость ацетона в воде?

Опыт 11. Йодоформная реакция кетонов

В две пробирки приливают по 3 капли раствора йода в йодистом калии и по 0,5 мл раствора гидроксида натрия. К обесцвеченным растворам добавляют в одну - 2 капли раствора ацетона (полученного в предыдущем опыте), в другую - 2 капли диэтилкетона.

Вопросы и задания

По каким признакам можно судить об образовании йодоформа? Напишите уравнения реакций.

Характерна ли йодоформная реакция для всех кетонов?

В общем **выводе** о работе ответьте на следующие вопросы:

Почему низкомолекулярные альдегиды и кетоны хорошо растворяются в воде?

Какими еще лабораторными способами можно получить альдегиды?

Какие продукты реакции характерны при окислении альдегидов?

Охарактеризуйте способность альдегидов к окислению и объясните ее, исходя из структурных особенностей альдегидной группы. Почему окисление бензальдегида протекает даже на воздухе?

Почему кетоны подвергаются окислению в более жестких условиях, чем альдегиды?

Для каких классов соединений характерна галоформная реакция?

Какую (какие) реакцию (реакции) можно считать качественной на альдегиды? На кетоны?

Лабораторная работа № 8

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: изучить некоторые физические и химические свойства одно- и многоосновных карбоновых кислот и их функциональных производных: ангидридов кислот, сложных эфиров. Синтезировать индикаторы: фенолфталеин и флюоресцеин.

Реактивы и материалы: уксусная, муравьиная, бензойная, щавелевая кислоты; концентрированные и 2 н растворы соляной и серной кислот; 1%-ные растворы сульфата меди (II), хлорида кальция, ацетата (нитрата) свинца, хлорида железа (III), перманганата калия; карбонат натрия; безводный ацетат натрия; формиат натрия; насыщенный раствор хлорида натрия; 2 н водный раствор и 15%-ный спиртовой раствор гидроксида натрия; насыщенный раствор гидроксида кальция (или бария); этиловый и изоамиловый спирты; твердый жир; растительное масло; растворы индикаторов: лакмус, метиловый оранжевый, фенолфталеин; уксусный и фталевый ангидриды; резорцин; фенол; бромная вода; магний (стружка).

Оборудование: набор пробирок, пробка с газоотводной трубкой, широкая пробирка, три стаканчика (100 мл), стеклянная палочка, пробиркодержатель, спиртовка, водяная баня, кипятильники, вата.

Опыт 1. Получение уксусной кислоты и изучение ее свойств

В пробирку помещают 1 г ацетата натрия, приливают 1 мл раствора серной кислоты и добавляют кипятильники для равномерного кипения. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой. Конец газоотводной трубки погружают до дна в пробирку-приемник, прикрыв ее влажным ватным тампоном. Смесь осторожно нагревают до ее вспенивания. В приемник постепенно собирают около 1 мл уксусной кислоты. Отделяют приемник от прибора и прекращают нагревание.

Полученную кислоту разбавляют 2 мл воды, и раствор разливают поровну в три пробирки.

В первую пробирку вносят 1 каплю лакмуса и нейтрализуют кислоту раствором гидроксида натрия. Добавляют 2-3 капли раствора хлорида железа (III). Затем раствор нагревают до кипения.

Во вторую добавляют немного магниевой стружки. Выделяющийся газ осторожно поджигают горячей лучиной (*опыт проводится в защитных очках!*).

В третью помещают немного порошка карбоната натрия. К отверстию пробирки подносят горящую лучину.

Вопросы и задания

Напишите уравнение реакции нейтрализации. В качестве чего используется реактив хлорид железа (III)?

Составьте уравнение реакций взаимодействия уксусной кислоты с: а) магнием; б) карбонатом натрия. Какие газы при этом выделяются и как это доказать?

Где реакция с карбонатом натрия может быть использована в лабораторной практике?

Опыт 2. Кислотные свойства карбоновых кислот

В три пробирки приливают по 0,5 мл водных растворов карбоновых кислот: муравьиной, уксусной, щавелевой. В первую пробирку добавляют каплю метилового оранжевого, во вторую - каплю лакмуса, в третью - каплю фенолфталеина.

В пробирку помещают несколько кристаллов бензойной кислоты и прибавляют 0,5 мл раствора гидроксида натрия. Содержимое пробирки встряхивают до растворения кристаллов. К полученному раствору добавляют по каплям раствор соляной кислоты до выпадения осадка.

Вопросы и задания

Как меняется окраска различных индикаторов в растворах кислот?

Опишите наблюдаемые явления при взаимодействии бензойной кислоты с гидроксидом натрия и последующей обработкой соляной кислотой соответствующими уравнениями реакций. К какому типу относится данная реакция?

Опыт 3. Изучение отношения кислот к нагреванию

В пробирку помещают несколько кристаллов щавелевой кислоты и нагревают пробирку. В верхнюю часть пробирки вносят стеклянную палочку, смоченную в известковой (или баритовой) воде.

Аналогично испытывают отношение к нагреванию уксусной и бензойной кислот.

Вопросы и задания

Напишите уравнение разложения щавелевой кислоты. Что показывает взаимодействие известковой (баритовой) воды с продуктами разложения? Напишите уравнение реакции.

Есть ли различия при нагревании кислот: щавелевой, уксусной и бензойной? Объясните наблюдаемые явления. Напишите соответствующие уравнения реакций.

Опыт 4. Изучение отношения карбоновых кислот к окислителю

В пробирку помещают немного формиата натрия, добавляют две капли раствора перманганата калия и 2-3 капли раствора серной кислоты. Содержимое пробирки нагревают и испытывают выделяющийся газ известковой (или баритовой) водой (так же, как в опыте 3).

Аналогичные опыты проводят с уксусной и щавелевой кислотами.

Вопросы и задания

Опишите наблюдаемые явления. Какой газ выделяется? Как еще нагляднее можно доказать образование газа? Напишите соответствующие уравнения реакций.

Есть ли разница в отношении к окислителю кислот: муравьиной, уксусной и щавелевой?

Опыт 5. Получение сложных эфиров карбоновых кислот

В сухую пробирку помещают немного порошка обезвоженного ацетата натрия (высота слоя 1-2 мм), 3 капли этилового спирта и 2 капли концентрированной серной кислоты. Осторожно нагревают содержимое пробирки.

Аналогично проводят опыт с изоамиловым спиртом. Для лучшего распознавания запаха эфира содержимое пробирки выливают в стакан с водой, при этом примеси растворяются. Укусноизоамиловый эфир распределяется на поверхности воды.

Смешивают в сухой пробирке несколько кристаллов бензойной кислоты, 4 капли этилового спирта и 2 капли концентрированной серной кислоты. Осторожно нагревают до кипения. Полученную бесцветную жидкость выливают в стаканчик с водой. Часть бензойной кислоты, не вступившая в реакцию, выпадает в осадок.

Вопросы и задания

Отметьте характерные запахи эфиров. Какова растворимость полученных эфиров в воде?

Напишите уравнения синтезов эфиров. Как называется данная реакция? К какому классу органических веществ относятся продукты реакций? Назовите их по систематической номенклатуре.

В качестве чего используется кислота в этих реакциях?

Опыт 6. Гидролиз жиров в водно-спиртовом растворе

В пробирку помещают немного твердого жира и 3 мл спиртового раствора гидроксида натрия. Смесь перемешивают стеклянной палочкой, помещают в кипящую водяную баню и нагревают в течение 4-5 мин до образования однородной жидкости. Реакцию можно считать законченной, если взятая стеклянной палочкой капля реакционной массы полностью растворится в 4-5 мл воды (на поверхности не образуются капельки жира) с образованием обильной пены при встряхивании.

После этого к полученной густой жидкости добавляют 3-4 мл насыщенного раствора хлорида натрия.

После расслоения жидкости смесь охлаждают и отделяют затвердевший кусочек мыла. Его используют для следующих опытов.

Вопросы и задания

Составьте уравнение гидролиза жира. Как доказать, что образуется мыло? Почему используется спиртовой раствор щелочи?

Зачем используется насыщенный раствор хлорида натрия? Какой вид мыла образуется?

Опыт 7. Выделение свободных жирных кислот из мыла и изучение их свойств

В пробирке смешивают 0,5 мл насыщенного раствора мыла с 2 каплями раствора серной кислоты и полученную смесь нагревают в пламени спиртовки.

К полученной смеси приливают 2-3 капли бромной воды и встряхивают пробирку.

Вопросы и задания

Что образуется при взаимодействии мыла с серной кислотой? Напишите уравнение реакции.

Что происходит при добавлении бромной воды? Напишите уравнение реакции. Какие кислоты входят в состав жиров и мыла?

Опыт 8. Образование нерастворимых солей жирных кислот

В две пробирки наливают по 0,5 мл раствора мыла и добавляют по 2-3 капли в одну пробирку - раствор хлорида кальция, в другую - раствор нитрата (ацетата) свинца.

К 0,5 мл раствора мыла приливают 2 мл раствора сульфата меди (II). Раствор с голубым осадком нагревают до кипения.

Вопросы и задания

Что образуется при добавлении растворов солей кальция и свинца к раствору мыла? Напишите уравнения образования нерастворимых солей жирных кислот и назовите их.

Что образуется при взаимодействии мыла с сульфатом меди (II)? Напишите уравнение реакции.

Укажите тип протекаемых реакций.

Опыт 9. Эмульгирующее действие мыла

Вносят в пробирку каплю растительного масла, 5 капель дистиллированной воды и энергично встряхивают. Образуется эмульсия - мутная жидкость, где во взвешенном состоянии находятся мелкие капельки масла.

К эмульсии добавляют 5 капель раствора мыла и снова энергично встряхивают.

Вопросы и задания

Устойчива ли водно-масляная эмульсия?

Как изменяется устойчивость эмульсии при добавлении мыла? Почему?

Опыт 10. Изучение свойств ангидрида уксусной кислоты

В пробирку помещают 0,5 мл воды, 2 капли уксусного ангидрида и встряхивают. После отстаивания смесь расслаивается. Осторожно нагревают в пламени спиртовки содержимое пробирки.

В пробирке смешивают 0,5 мл воды, 2 капли уксусного ангидрида и 2 капли раствора гидроксида натрия. Содержимое пробирки встряхивают.

В пробирку приливают 0,5 мл этанола и, добавляя 0,5 мл уксусного ангидрида, постепенно встряхивают. Затем охлаждают и приливают равный объем воды. Добавляют каплю лакмуса и осторожно по каплям нейтрализуют смесь раствором гидроксида натрия.

Вопросы и задания

Что происходит с жидкостью после нагревания и охлаждения? Напишите уравнение реакции.

Что образуется при взаимодействии уксусного ангидрида с гидроксидом натрия? Напишите уравнение реакции.

Что получается при взаимодействии спирта с уксусным ангидридом? По какому признаку можно это определить? Напишите уравнение реакции.

Опыт 11. Получение фенолфталеина

В сухой пробирке смешивают несколько кристаллов фталевого ангидрида с двукратным количеством фенола. К смеси прибавляют 1 каплю концентрированной серной кислоты. Содержимое пробирки осторожно оплавливают в пламени спиртовки.

После охлаждения смеси к ней добавляют 0,5 мл воды. Полученным раствором смачивают фильтровальную бумагу и наносят в центр влажного пятна каплю раствора щелочи. Появляется малиновая окраска. Часть малинового пятна смачивается раствором соляной кислоты - окраска исчезает.

Вопросы и задания

Составьте уравнение реакции.

Чем обусловлено изменение окраски индикатора?

Опыт 12. Получение флюоресцеина

В сухой пробирке смешивают несколько кристаллов фталевого ангидрида с примерно двукратным количеством кристаллов резорцина и 1 каплей концентрированной серной кислоты. Смесь сплавляют.

При охлаждении растворяют содержимое пробирки в 0,5 мл воды. Одну-две капли полученного раствора разбавляют 10 мл воды и добавляют 2 капли раствора гидроксида натрия. Наблюдают желто-зеленую флюоресценцию раствора. После этого добавляют 2 капли раствора соляной кислоты, флюоресценция исчезает. После этого повторно добавляют раствор гидроксида натрия.

Вопросы и задания

Напишите уравнения реакций.

Объясните результаты опыта.

В общем **выводе** о работе ответьте на следующие вопросы: 1. Почему карбоновые кислоты обладают кислотными свойствами?

Сравните отношение карбоновых и неорганических кислот к активным металлам и гидроксидам металлов.

Сравните взаимодействие солей карбоновых и слабых неорганических кислот с сильными кислотами.

Как можно обнаружить функциональные производные карбоновых кислот?

Что означает термин гидролиз? Как этот процесс можно еще назвать?

Лабораторная работа № 9

УГЛЕВОДЫ. ПОЛИСАХАРИДЫ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: доказать строение альдоз и кетоз - провести качественные реакции. Изучить кислотный гидролиз ди- и полисахаридов.

Реактивы и материалы: 5%-ные растворы глюкозы, фруктозы, лактозы и сахарозы; концентрированные и 2 н растворы соляной и серной кислот; 10%-ный раствор гидроксида натрия; концентрированный раствор аммиака; 0,2 н раствор нитрата серебра; 10%-ные растворы хлорида кальция и сульфата меди (II); 1%-ный раствор крахмала; раствор йода в йодистом калии; вата (или фильтровальная бумага).

Оборудование: фарфоровая ступка с пестиком, набор пробирок, 2 стакана (100 мл); асбестовая сетка, спиртовка, плитка.

Опыт 1. Доказательство наличия гидроксильных групп в моно- и дисахаридах

К 1 мл раствора хлорида кальция добавляют 0,5 мл раствора гидроксида натрия и приливают раствор глюкозы до растворения первоначально образовавшегося осадка. Содержимое пробирки взбалтывают.

В пробирке смешивают 1 мл раствора глюкозы, 1 мл раствора гидроксида натрия и 2 капли раствора сульфата меди (II). Содержимое пробирки взбалтывают.

Аналогичные опыты проводят с раствором фруктозы, сахарозы и лактозы.

Полученные растворы сахаратов меди оставляют для следующего опыта.

Вопросы и задания

Составьте уравнение образования сахарата кальция.

Что наблюдаете при взаимодействии гидроксида меди (II) с сахарами? Напишите соответствующие уравнения реакций.

Можно ли данные реакции отнести к качественным на сахар?

Опыт 2. Окисление моно- и дисахаридов

К полученным в опыте 1 щелочным растворам сахаратов меди добавляют по 0,5 мл воды, встряхивают содержимое пробирок и осторожно нагревают верхнюю часть пробирок не доводя до кипячения.

Помещают в чистую обезжиренную пробирку 1 каплю раствора нитрата серебра, добавляют в нее 2 капли раствора гидроксида натрия и по каплям (3-4 капли) раствора аммиака до растворения образующегося осадка оксида серебра (I). В полученный раствор вносят 1 каплю раствора глюкозы и осторожно нагревают пробирку без кипячения до начала побурения раствора.

Аналогичные опыты с гидроксидом диаминсеребра (I) проводят и с другими углеводами: фруктозой, сахарозой и лактозой.

Вопросы и задания

Что происходит при нагревании сахаратов меди? Напишите уравнения реакций. У каких растворов изменений не наблюдается? Почему?

У каких углеводов отсутствует положительная реакция "серебряного зеркала" и почему?

Какие из углеводов можно назвать восстанавливающими, а какие невосстанавливающими? Какую функциональную группу определяют данной реакцией?

Опыт 3. Реакция Селиванова на фруктозу

В пробирку помещают крупинку сухого резорцина, 2 капли концентрированной соляной кислоты и 1 мл раствора фруктозы. Жидкость осторожно нагревают до начала кипения. Постепенно появляется красное окрашивание.

При длительном кипячении проводят данную реакцию с глюкозой и сахарозой.

Вопросы и задания

Что образуется при взаимодействии реактива Селиванова с фруктозой?

Можно ли данную реакцию использовать как качественную на кетозы?

Почему при длительном кипячении возможна слабая положительная реакция с глюкозой и сахарозой?

Опыт 4. Изучение гидролиза сахарозы

В пробирке смешивают 0,5 мл раствора сахарозы, 2 капли раствора соляной кислоты и 0,5 мл воды. Смесь осторожно нагревают в пламени спиртовки в течение 30 секунд, не допуская выброса раствора из пробирки. Смесь делят на две пробирки.

Первую часть раствора нейтрализуют по каплям раствором гидроксида натрия и добавляют 0,5 мл раствора сульфата меди (II). Верхнюю часть пробирки осторожно нагревают до кипения.

Ко второй части гидролизата добавляют крупинку резорцина и 2-3 капли концентрированной соляной кислоты. Нагревают до кипения.

Для сравнения проводят холостой опыт. Водный раствор сахарозы кипятят без добавления соляной кислоты и проводят реакцию с гидроксидом меди (II) и Селиванова.

Вопросы и задания

Что доказывает реакция с гидроксидом меди (II)? Положительна ли реакция Селиванова?

Объясните результаты проведения опыта без добавления соляной кислоты.

Опыт 5. Кислотный гидролиз крахмала

В пробирку наливают 2 мл крахмального клейстера и добавляют 2 мл раствора серной кислоты. Смесь нагревают до кипения и через равные промежутки времени (2 минуты) пипеткой отбирают пробы раствора (по 0,5 мл) в 5-6 пробирок. В охлажденные пробы добавляют по 1-2 капли раствора йода в йодистом калии. Нагревание

раствора прекращают, когда проба раствора с йодом становится слабо-желтой (не изменяет цвета).

После охлаждения с гидролизатом проводят качественную реакцию на глюкозу так же, как в опыте 4.

Вопросы и задания

Что образуется при добавлении йода к крахмалу? Составьте схему взаимодействия.

По какой схеме гидролизуется крахмал? Изменяют продукты гидролиза окраску раствора йода?

Приведите формулу мальтозы и уравнение ее гидролиза. Обладает ли мальтоза восстанавливающими свойствами?

Опыт 6. Гидролиз целлюлозы

В фарфоровую ступку помещают небольшой кусочек ваты (или фильтровальной бумаги), приливают 0,5 мл концентрированной серной кислоты и растирают вату (бумагу) пестиком до получения густой кашицы. Если необходимо, добавляют еще несколько капель кислоты.

В ступку наливают 10-15 мл воды, растворяют в ней кашицу и выливают раствор в стаканчик. Полученный раствор кипятят около 10 минут.

Гидролизат проверяют на присутствие глюкозы - реакция с гидроксидом меди (II).

Вопросы и задания

Приведите строение целлюлозы и составьте схему гидролиза целлюлозы.

Обладает ли целлюлоза восстанавливающими свойствами?

В общем **выводе** о работе ответьте на следующие вопросы:

Почему возникло название класса «углеводы»? На какие группы они делятся?

Какие функциональные группы входят в состав углеводов? Как это доказать?

Какими свойствами отличаются моно-, ди- и полисахариды?

Какие продукты обнаруживаются при гидролизе сахарозы? крахмала? целлюлозы? Какой вывод можно сделать о строении данных соединений?

Лабораторная работа № 10

АМИНОКИСЛОТЫ. БЕЛКИ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: познакомиться с основными химическими свойствами аминокислот. Изучить качественные реакции на белок.

Реактивы и материалы: 1%-ный раствор глицина; 0,2%-ный раствор метилового красного; оксид меди (II); 0,2 н раствор гидроксид натрия; 2 н раствор соляной кислоты; водный раствор белка; концентрированный раствор гидроксида натрия; азотная кислота ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$); кристаллический и 10%-ный раствор сульфата меди (II); ацетат натрия; 1%-ный раствор хлорида железа (III); 40%-ный раствор формальдегида; этанол; 10%-ный раствор ацетата свинца; белая шерсть.

Оборудование: набор пробирок, спиртовка.

Опыт 1. Амфотерные свойства глицина

В пробирку помещают 0,5 мл раствора глицина и добавляют 1 каплю метилового красного.

В пробирку добавляют 2 капли раствора формальдегида.

Вопросы и задания

Что такое амфотерность?

Почему это явление проявляется у аминокислот?

Какой цвет индикатора метилового красного при добавлении его к глицину? Почему?

Напишите схему реакции взаимодействия глицина с формальдегидом. Почему изменилась окраска индикатора?

Опыт 2. Свертывание белков

В четыре пробирки помещают по 0,5 мл раствора яичного белка. Содержимое первой пробирки нагревают до кипения, охлаждают и растворяют в воде.

В остальные пробирки добавляют соответственно раствор формальдегида, этанол и уксусную кислоту.

Вопросы и задания

Какие изменения происходят в структуре белка при нагревании? Меняется ли его первичная структура? Как называется процесс свертывания белков? Почему свернувшийся белок не растворяется в воде?

Что происходит с белком при добавлении формальдегида? Какое действие формальдегида иллюстрирует опыт? Где данная реакция находит применение в быту?

Что наблюдаете при добавлении к белку спирта и кислоты?

Опыт 3. Реакция аминокислот с хлоридом железа (III)

К 1 мл раствора глицина добавляют 2 капли раствора хлорида железа (III).

Вопросы и задания

Что доказывает данная реакция? Напишите уравнение реакции.

Опыт 4. Реакция с солями меди

В пробирку наливают 1 мл раствора глицина и вносят по кристаллику медного купороса и ацетата натрия.

Вопросы и задания

Опишите наблюдаемое явление. Объясните возможность протекания данной реакции. Напишите уравнение реакции.

Зачем необходим ацетат натрия?

Опыт 5. Осаждение белка солями тяжелых металлов

Берут две пробирки и помещают в них по 1 мл раствора яичного белка. В первую пробирку добавляют 1 каплю раствора сульфата меди (II), во вторую - 1 каплю раствора ацетата свинца.

Вопросы и задания

Наличие каких функциональных групп обуславливает взаимодействие белка с солями тяжелых металлов?

Составьте схемы реакций, лежащих в основе процесса осаждения белка солями тяжелых металлов.

Опыт 6. Биуретовая реакция на белки

В пробирку помещают 1 мл раствора яичного белка, 1 мл раствора гидроксида натрия и 1-2 капли раствора сульфата меди.

Вопросы и задания

Напишите схему реакции биурета с гидроксидом меди (II). Наличие какого структурного фрагмента в молекуле необходимо для положительной биуретовой реакции?

Можно ли считать данную реакцию качественной на белок?

Опыт 7. Ксантопротеиновая реакция

В пробирку вводят 1 мл водного раствора белка и 0,5 мл концентрированной азотной кислоты. Смесь осторожно нагревают. После охлаждения добавляют к реакционной смеси по каплям концентрированный раствор аммиака.

Вопросы и задания

Какие аминокислоты можно обнаружить с помощью данной реакции? На примере соответствующей аминокислоты напишите реакцию ее взаимодействия с азотной кислотой.

Чем объясняется изменение окраски (какой?) после добавления раствора аммиака? Можно ли считать данную реакцию качественной на белки?

Опыт 8. Реакция на серу

В пробирку помещают комочек белой шерстяной пряжи, 0,5 мл раствора гидроксида натрия, 3-4 капли раствора ацетата свинца и нагревают содержимое пробирки в пламени спиртовки.

Вопросы и задания

Опишите наблюдаемое явление. Напишите уравнение реакции.
Какие белки дают качественную реакцию на серу?

В общем **выводе** о работе ответьте на следующие вопросы:

В чем проявляется двойственность химических функций аминокислот? Как это можно доказать?

Что такое денатурация белка?

Какие качественные реакции на белки Вы изучили? Какие структурные фрагменты белков они позволяют обнаружить?

ЧАСТЬ III

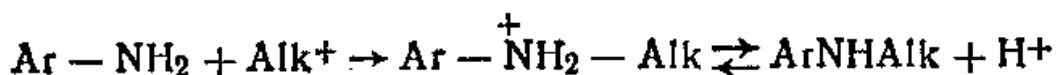
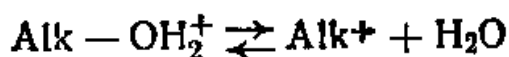
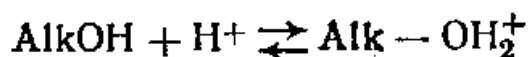
ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

I. РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ

Алкилированием называют реакции, приводящие к замещению водорода гидроксильной, карбоксильной или аминогруппы на алкильную группу. В зависимости от того, при каком атоме в молекуле происходит замещение водорода, различают N-, O- и C-алкилирование.

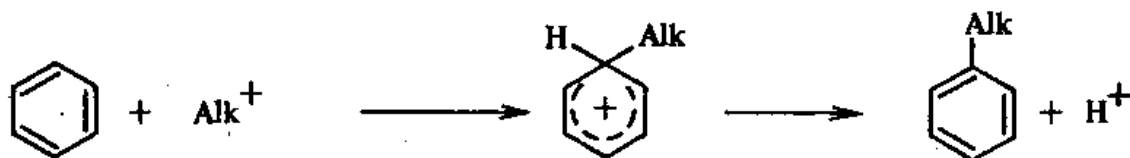
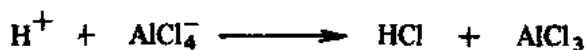
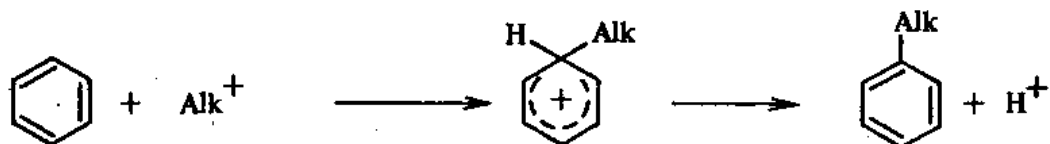
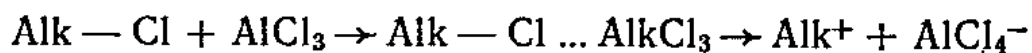
МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Независимо от природы реакционного центра субстрата и его строения, а также от строения алкилирующего агента во всех случаях процессы протекают по электрофильному механизму. На примере алкилирования аминов спиртами (в присутствии сильной минеральной кислоты) схема выглядит так:



По аналогичному механизму протекает алкилирование гидроксипроизводных с образованием соответствующих алкиловых эфиров.

Механизм C-алкилирования ароматического ядра включает участие катализаторов, способствующих образованию карбокатионов:



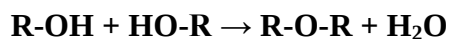
АЛКИЛИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ

В синтезе алкилпроизводных широко используются одно-, двух- и многоатомные спирты алифатического ряда, а также жирно-ароматические спирты и фенолы. Не меньшее значение приобрели галогеналкилы и галогенарилы.

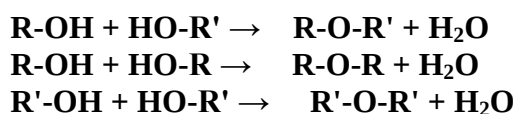
В случае малой реакционной способности субстратов применяют диалкилсульфаты — алкиловые эфиры серной кислоты $(\text{Alk})_2\text{SO}_4$. Более удобны в работе по сравнению с диалкилсульфатами метиловые эфиры бензол- и толуолсульфокислот ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OCH}_3$ и $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_3$), которые совершенно безвредны. В качестве мягкого алкилирующего средства используют диазометан. Его преимущество в том, что побочный продукт реакции — азот — легко удаляется из реакционной смеси. Для получения С-алкилпроизводных применяются также и неперелазные углеводороды.

Реакции алкилирования гидроксильной группы.

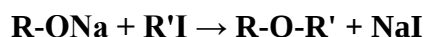
Приводят к образованию простых эфиров. Простые эфиры могут быть получены в результате отщепления молекулы воды от двух молекул спирта путем нагревания его с концентрированной серной кислотой:



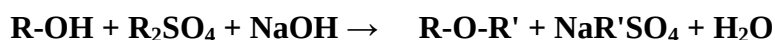
Данный способ на является, однако, общепринятым. Концентрированная серная кислота при нагревании может разрушать многие органические вещества или вступать с ними в реакцию с образованием сульфокислот и других продуктов. Кроме того, этот способ мало пригоден для получения смешанных эфиров, так как при нагревании с серной кислотой смеси двух спиртов образуется смесь трех эфиров:



Более общим способом превращения гидроксильных соединений в простые эфиры является взаимодействие алколюлятов с галоидными алкилами:



Замещение водорода гидроксильной группы на алкильную группу легко может быть произведено также действием диалкилсульфата в присутствии щелочи:



УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ

Алкилирование аминов

Реакция алкилирования спиртами в обычных условиях протекает очень медленно. Поэтому процесс проводят при нагревании и повышенном давлении. В зависимости от природы алкилируемого субстрата и катализатора, время и температура, при которых осуществляется алкилирование, могут быть разными. Существенное влияние оказывает катализатор — галогеноводородные кислоты. Так, с бромоводородной кислотой скорость реакции выше, чем с хлороводородной. В присутствии иодоводородной кислоты она возрастает еще больше.

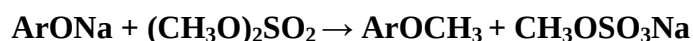
Значительное влияние на ход реакции оказывает соотношение амина и кислоты, которое может меняться от 20:1 до 1:1. Хлороводород вводят в реакцию в виде гидрохлорида амина. При использовании серной кислоты ее количество составляет 0,05...0,3 моль на моль амина. Выделяющуюся в процессе реакции воду удаляют азеотропной отгонкой или водоотнимающими средствами.

Алкилирование аминогруппы может быть достигнуто также обработкой амина галогеналкилами. Их применение представляет интерес для введения таких алкильных групп, галогенопроизводные которых более доступны и легче вступают во взаимодействие с аминами, чем соответствующие спирты. Применение простейших галогеналкилов, например, хлористого этила, реализуется в тех случаях, когда амины не могут быть алкилированы спиртами.

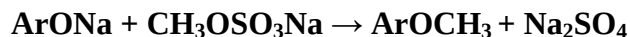
Выделяющийся в процессе реакции галогеноводород иногда связывают избытком амина, но чаще всего добавлением к реакционной массе гидроксидов щелочных и щелочно-земельных металлов, карбонатов натрия и кальция. Температура реакции обычно не превышает 100 °С, поэтому синтезы проводят в колбе с обратным холодильником.

С низкокипящими галогеналкилами реакции проводят в автоклавах.

Алкилирование спиртов и фенолов. Алкилирование гидроксигруппы действием спирта и минеральной кислоты имеет ограниченное применение, преимущественно для соединений нафталинового и антраценового рядов. В бензольном ряду спиртом в кислой среде могут быть алкилированы резорцин и особенно легко флороглюцин. Для алкилирования и, в частности, для метилирования гидроксисоединений широко используют диметилсульфат и метиловые эфиры бензол- и п-толуолсульфокислот. Процесс проводят, как правило, с избытком щелочи:



Образующаяся сначала натриевая соль монометилового эфира серной кислоты при длительном нагревании до 100...110 °С метилирует вторую молекулу гидроксипроизводного:



Перспективными алкилирующими агентами, особенно для фенолов, оказались галогеналкилы. В этом случае лучше всего для реакции использовать феноляты натрия или калия.

Алкилирование ароматических углеводов. Для алкилирования этих соединений используются те же реагенты, что и для аминов и спиртов. В случае применения в качестве алкилирующих агентов спиртов реакция протекает лишь с участием кислот. Хорошие результаты достигаются в синтезах с высшими алифатическими спиртами, главным образом с третичными. В процессе реакции происходит изомеризация радикала спирта, поэтому таким способом нельзя ввести в ядро заместители с нормальной цепью. Первичные спирты изомеризуются во вторичные, а вторичные — в третичные.

Как правило, при алкилировании ароматических углеводов спиртами в присутствии серной кислоты последнюю нагревают до 70...80 °С и к ней при перемешивании медленно, в течение 3...5 ч, приливают смесь ароматического углеводорода и спирта.

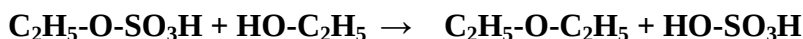
Меры предосторожности. Особое внимание при проведении реакции алкилирования обращают на правила работы с диметилсульфатом. Последний, являясь ядовитым продуктом, требует проведения синтеза в вытяжном шкафу с приспущенной дверцей и использования резиновых перчаток для защиты рук. Работу с галогеноводородами также проводят в вытяжном шкафу, соблюдая все правила работы с кислотами.

1. Диэтиловый эфир

При взаимодействии этилового спирта с серной кислотой образуется этилсерная кислота и вода:



При температуре 140-150° этилсерная кислота вступает в реакцию с избытком спирта, в результате чего образуется диэтиловый эфир и серная кислота:



Легколетучий диэтиловый эфир отгоняется, увлекая с собой и воду, выделяющуюся при образовании этилсерной кислоты. Поэтому серная кислота не разбавляется водой и сохраняет способность вступать во взаимодействие с новыми количествами спирта, выполняя роль катализатора.

При более высокой температуре (170°) этилсерная кислота разлагается с образованием этилена:



Теоретически, при соблюдении надлежащей температуры реакции, можно было бы данным количеством серной кислоты превратить в эфир неограниченное количество спирта. Однако на практике невозможно избежать небольшой затраты серной кислоты на окислительные процессы, сопровождающиеся образованием сернистого газа.

Реактивы:

Спирт 95%-ный.....150 мл (около 2,5 моля);

Серная кислота; едкий натр; хлористый кальций.

В перегонную колбу емкостью 200 мл берут 30 мл спирта и осторожно, хорошо перемешивая, приливают 30 мл концентрированной серной кислоты. Колбу закрывают пробкой, в которую вставлены капиллярная воронка и термометр, шарик термометра должен быть погружен в жидкость. К ножке капельной воронки при помощи кусочка резиновой трубки присоединяют стеклянную трубку с оттянутым и загнутым вверх концом, также погруженным в жидкость. Колбу соединяют с длинным, хорошо действующим холодильником, к которому в качестве приемника присоединяют колбу для отсасывания. На боковой тубус последней надевают длинную резиновую трубку для отвода в сторону (под тягу) легко воспламеняющихся паров эфира. Приемник охлаждают водой со льдом.

В капельную воронку наливают спирт (120 мл) и нагревают колбу горелкой через асбестовую сетку. Когда температура смеси достигнет 140°, начинают понемногу приливать спирт, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 150°. Спирт приливают с той же скоростью, с какой отгоняется эфир. Через 45-60 мин. прибавление спирта заканчивают, нагревают смесь еще 5 мин., затем гасят горелку и отъединяют приемник.

Дистиллят, кроме эфира, содержит воду, спирт и сернистую кислоту. Его взбалтывают в делительной воронке с 10%-ным раствором едкого натра, взятым в количестве 1/3 объема полученного дистиллята (для удаления сернистой кислоты). Отделив раствор едкого натра, эфир (для удаления спирта) обрабатывают насыщенным раствором хлористого кальция; раствор последнего берут в количестве, равным половине объема дистиллята.

Тщательно отделив водный слой, переливают эфир в сухую склянку и сушат хлористым кальцием (около 10 г), оставляя стоять не менее 4-5 час. Затем перегоняют эфир из перегонной колбы, собирая фракцию, кипящую в пределах 33-38°.

Выход около 40 г.

Ткип. чистого эфира 35,6°;

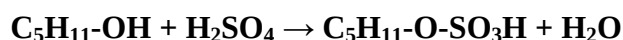
Относительная плотность: $d = 0,7197$;

Показатель преломления: $n = 1,3538$.

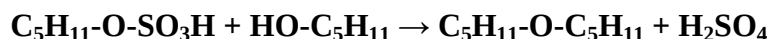
При работе с **эфиром** нужно соблюдать **большую осторожность**, помня, что эфир сильно летуч и легко воспламеняется. При перегонке эфира следует пользоваться баней с горячей водой; баню нагревают в стороне от прибора и горелку под колбой не зажигают; для поддержания нужной температуры в баню добавляют горячую воду.

2. Изоамиловый эфир

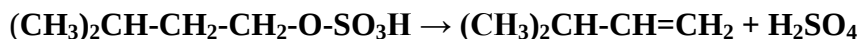
Реакция образования изоамилового эфира при нагревании изоамилового спирта с концентрированной серной кислотой идет аналогично описанной выше реакции получения этилового эфира. Сначала образуется изоамилсерная кислота:



Изоамилсерная кислота реагирует с другой молекулой спирта образуя эфир:



Изоамиловый эфир кипит при температуре, значительно превышающей ту, которая необходима для нормального хода реакции. Таким образом, удастся избежать разбавления серной кислоты водой и добиться вступления в реакцию большей части взятого спирта. Довести реакцию до конца все же не удастся, так как по мере накопления изоамилового эфира температура кипения смеси повышается и усиливаются побочные реакции, в частности разложение изоамилсерной кислоты с образованием изоамилена:



Реактивы:

Изоамиловый спирт.....100 г (1,13 моля);

серная кислота;

углекислый калий;

амид натрия;

хлористый кальций;

металлический натрий

В круглодонной колбе (с не слишком длинным горлом) емкостью 200-250 мл смешивают свежеперегнанный изоамиловый спирт, кипящий в пределах 128-132°, с 4 мл концентрированной серной кислоты. При помощи корковых пробок колбу соединяют с насадкой для отделения воды и обратным холодильником. Смесь нагревают до кипения и слабо кипятят в течение нескольких часов до тех пор, пока в водоотделителе не соберется 9 мл (0,5 моля) воды.

Вначале перегонку ведут медленно. После отгонки небольшого количества амилен (кипящего при 21°) температура повышается и при 128° начинает отгоняться не

вошедший в реакцию изоамиловый спирт. Когда термометр покажет 165°, меняют приемник, усиливают нагревание и в пределах 165-172° отгоняют изоамиловый эфир.

Выход около 50 г.

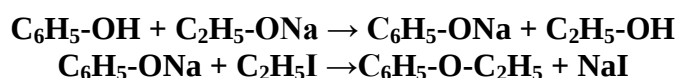
Продукт получается не вполне чистым. Для получения чистого эфира его кипятят с 1 г амида натрия, отгоняют, взбалтывают с разбавленной серной кислотой, сушат хлористым кальцием и перегоняют над металлическим натрием.

T_{кип.} 172°;

Относительная плотность: d = 0,7807.

3. Фенетол

Примером реакции получения простого эфира при действии галоидных алкилов на алкоголяты или феноляты может служить получение фенетола (фенилэтилового эфира):



Реакцию ведут в спиртовом растворе; спирт хорошо растворяет и фенолят натрия и иодистый этил, обеспечивая тем самым однородность среды и легкое протекание реакции.

Реактивы:

Фенол.....9,4 г (0,1 моля);

натрий металлический.....2,3 г (0,1 грамматома);

иодистый этил.....20 г (0,13 моля);

спирт; эфир;

едкий натр;

хлористый кальций.

В круглодонной колбе емкостью 100 мл, снабженной двугорлой насадкой и обратным холодильником, растворяют 2,3 г натрия в 30 мл спирта. Натрий вносят небольшими кусочками.

По охлаждении раствора к нему прибавляют фенол и иодистый этил и смесь нагревают на водяной бане до тех пор, пока спиртовой раствор не перестанет показывать щелочную реакцию. Затем колбу соединяют с нисходящим холодильником, отгоняют возможно полно спирт и прибавляют к остатку небольшое количество воды для растворения образовавшегося при реакции иодистого натрия.

Фенетол извлекают эфиром, эфирный раствор отделяют при помощи делительной воронки, взбалтывают с разбавленным раствором едкого натра для удаления не вступившего в реакцию фенола и сушат хлористым кальцием. Отгоняют эфир, заменяют водяной холодильник небольшим воздушным и при 167-172° перегоняют фенетол.

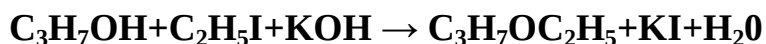
Выход около 9 г.

Фенетол - бесцветная жидкость с характерным запахом;

T_{кип.} 172°;

Относительная плотность: d = 0,9702.

4. Этилпропиловый эфир



Реактивы:

н-пропиловый спирт — 25 г (31 мл);

иодистый этил — 52,5 г (27 мл);

гидроксид калия — 22,5 г;

натрий металлический.

Посуда и оборудование: колба трехгорлая вместимостью 100 мл; мешалка; холодильник водяной; капельная воронка; прибор для перегонки с дефлегматором.

В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, растворяют при нагревании на водяной бане 22,5 г растертого в ступке гидроксида калия (Осторожно! Работать в защитных очках!) в 31 мл н-пропилового спирта.

Затем колбу охлаждают до комнатной температуры и постепенно, в течение 1 ч при перемешивании добавляют по каплям 27 мл йодистого этила, допуская лишь незначительный разогрев реакционной массы (30...40 °С). После введения всего иодистого этила капельную воронку заменяют термометром и нагревание с перемешиванием на водяной бане при 30...40 °С ведут еще в течение 1 ч.

Наблюдается выпадение осадка иодида калия. По окончании реакции термометр и мешалку удаляют, два отверстия колбы закрывают пробками, обратный холодильник заменяют нисходящим и, нагревая колбу на горелке с асбестовой сеткой, отгоняют этилпропиловый эфир и не вступивший в реакцию н-пропиловый спирт. Затем дистиллят переносят в круглодонную колбу, вводят небольшой кусочек металлического натрия и осторожно кипятят с обратным холодильником до тех пор, пока блестящая поверхность вновь добавляемых кусочков натрия не перестанет изменяться. После этого собирают прибор для перегонки с небольшим дефлегматором и перегоняют этилпропиловый эфир над металлическим натрием. Отбирают фракцию с т. кип. 60...65 °С.

Выход 12,5 г (42 % от теоретического).

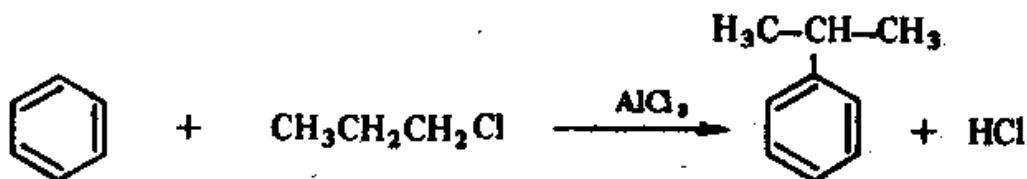
Этилпропиловый эфир (1-этоксипропан) — бесцветная жидкость. Смешивается с этиловым спиртом и эфиром, в воде нерастворим.

Ткип. 61...64 °С,

d = 0,7386,

n = 1,36948.

5. Изопропилбензол



Реактивы:

*Бензол — 100 мл;
хлористый пропилен — 8,9 г (10 мл);
хлорид алюминия (безводный) — 2 г;
гидроксид натрия, 10%-ный раствор;
соляная кислота, 10%-ная;
хлорид кальция (безводный);
лед.*

Посуда и оборудование: колба круглодонная вместимостью 300 мл; стакан вместимостью 200 мл; форштос двурогий; капельная воронка; делительная воронка; колба Вюрца вместимостью 100 мл; прямой и обратный водяные холодильники; прямой воздушный холодильник; хлоркальциевая трубка (2 шт.); термометр; баня водяная. (Работу проводить в вытяжном шкафу!)

Круглодонную колбу соединяют при помощи двурогого форштоса с капельной воронкой и обратным холодильником. Капельную воронку и холодильник закрывают хлоркальциевыми трубками. К наружному концу хлоркальциевой трубки, закрывающей холодильник, присоединяют стеклянную трубку, опущенную в колбу или стакан с водой для поглощения хлороводорода. Конец трубки должен находиться на расстоянии 1 см от поверхности воды. В колбу вносят 80 мл сухого бензола, 2 г безводного измельченного хлорида алюминия и нагревают, содержимое на водяной бане до 80 °С (термометр в бане). Все операции с безводным хлоридом алюминия необходимо проводить по возможности быстро, так как он чрезвычайно гигроскопичен, с водой реагирует со взрывом!

В капельную воронку наливают 10 мл хлористого пропилена, 20 мл бензола, перемешивают и по каплям вносят этот раствор в нагретую реакционную массу. После прибавления всего количества хлористого пропилена колбу выдерживают в бане при 80 °С до прекращения выделения хлороводорода (контроль по смоченной в воде индикаторной бумаге). Затем реакционную смесь выливают в стакан со льдом и 10%-ным раствором соляной кислоты, переносят в делительную воронку, отделяют верхний слой, представляющий собой раствор изопропилбензола в бензоле, промывают его 10%-ным раствором гидроксида натрия, потом водой до нейтральной реакции и сушат прокаленным хлоридом кальция. Высушенный раствор перегоняют из колбы Вюрца, отгоняя сначала бензол с водяным холодильником, а затем изопропилбензол с воздушным холодильником, собирая фракцию с т. кип. 151... 153 °С.

Выход 10 г (73,5 % от теоретического).

Изопропилбензол (кумол) — бесцветная жидкость, смешивается с эфиром, этиловым спиртом, ацетоном, хлороформом, бензолом.

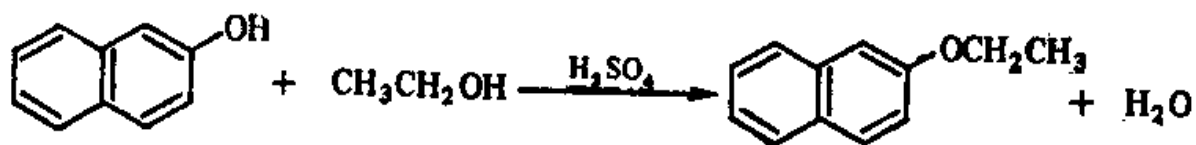
Температура кипения его 152,4 °С,

$d = 0,8618$,

$n = 1,4913$,

Легко воспламеняется, т. всп. 38 °С.

6. Этиловый эфир β-нафтола



Реактивы:

β-нафтол — 6,2 г;
этиловый спирт (абсолютный) — 5,5 г (7 мл);
серная кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) — 1,4 мл;
гидроксид натрия, 5%-ный раствор;
этиловый спирт для перекристаллизации.

Посуда и оборудование: колба круглодонная вместимостью 50 мл; холодильник водяной; баня водяная.

В круглодонную колбу, снабженную обратным водяным холодильником, вносят 7 мл абсолютного этилового спирта и 6,2 г β-нафтола. Затем при перемешивании осторожно добавляют 1,4 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое нагревают на кипящей водяной бане в течение 3,5 ч при периодическом перемешивании. После завершения реакции смесь выливают в стакан с 30 мл 5%-ного раствора гидроксида натрия. Смесь перемешивают стеклянной палочкой до тех пор, пока продукт не затвердеет. Избыток раствора щелочи с непрореагировавшим β-нафтолом сливают декантацией. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и на фильтре промывают раствором щелочи, а затем водой до нейтральной реакции промывных вод. Очистку производят перекристаллизацией из этилового спирта, сушат на воздухе.

Выход 6 г (81 % от теоретического).

Этиловый эфир β-нафтола (2-нафтилэтиловый эфир, 2-этоксинафталин, бромелия, новый неролин)—твердое вещество, имеющее вид бесцветных пластинок; растворим в эфире, петролейном эфире, сероуглероде, толуоле, ксилоле, - умеренно — в этиловом спирте, нерастворим в воде. Очень сильно разбавленные растворы этилового эфира β-нафтола имеют приятный запах, напоминающий запах цветов померанца и акации.

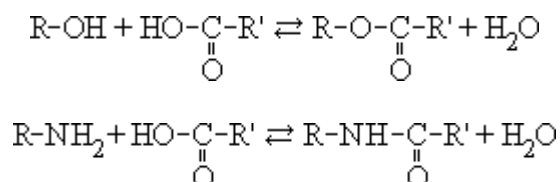
$T_{\text{пл.}}$ 37,5 °C,
 $T_{\text{кип.}}$ 275...282 °C,
 $d = 1,0606$.

II. РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ

Ацилированием называют реакции замещения водорода спиртовой или амино-
группы на остаток карбоновой кислоты, или ацил $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$. В результате ацилирования спиртов получают сложные эфиры, при ацилировании аминов - одно- и двузамещенные амиды.

Ацилирование можно проводить различными методами; наиболее часто применяют следующее:

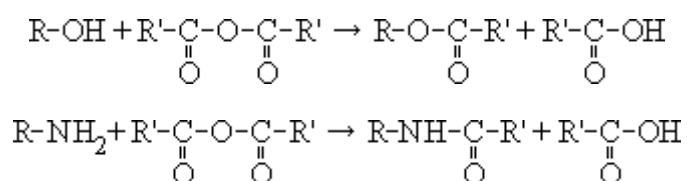
1. Непосредственное нагревание спирта или амина с органической кислотой:



Реакция обратима и не доходит до конца, если не принять меры к связыванию или удалению образующейся при реакции воды.

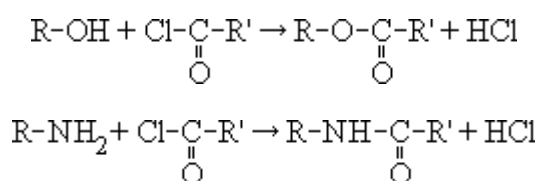
Ацилирование спиртов может быть значительно облегчено прибавлением концентрированной серной кислоты или введением безводного хлористого водорода, которые не только связывают выделяющуюся при реакции воду, но также каталитически ускоряют процесс. Однако многие органические вещества претерпевают глубокие изменения в присутствии концентрированных минеральных кислот, и поэтому данный способ имеет лишь ограниченное применение.

2. Нагревание спирта или амина с ангидридом кислоты:



Образования воды в этом случае не происходит, и реакция идет в отсутствие водоотнимающих средств, вроде серной кислоты. Поэтому данный способ является более общеприменимым.

3. Действие на спирт или амин хлорангидрида кислоты:



Вследствие большой реакционной способности хлорангидридов реакция протекает весьма энергично; она широко применяется как в лабораторной практике, так и в технике. Прибавляя щелочь, можно связать выделяющуюся соляную кислоту и тем самым избежать, если это необходимо, нежелательного воздействия минеральной кислоты.

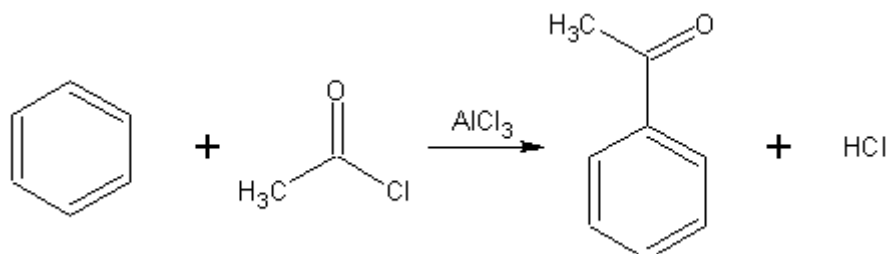
Ацилирование — введение ацильного остатка RCO- (ацила) в состав органического соединения путём замещения атома водорода.

Введение остатка уксусной кислоты CH₃CO- называют ацетилизацией, бензойной C₆H₅CO- — бензоилированием, муравьиной HCO- — формилированием.

В зависимости от атома, к которому присоединяется ацильный остаток, выделяют С-ацилирование, N-ацилирование, O-ацилирование.

В качестве ацилирующих агентов используют галогенангидриды и ангидриды кислот.

При С-ацилировании по Фриделю-Крафтсу катализатором обычно служит хлорид алюминия:

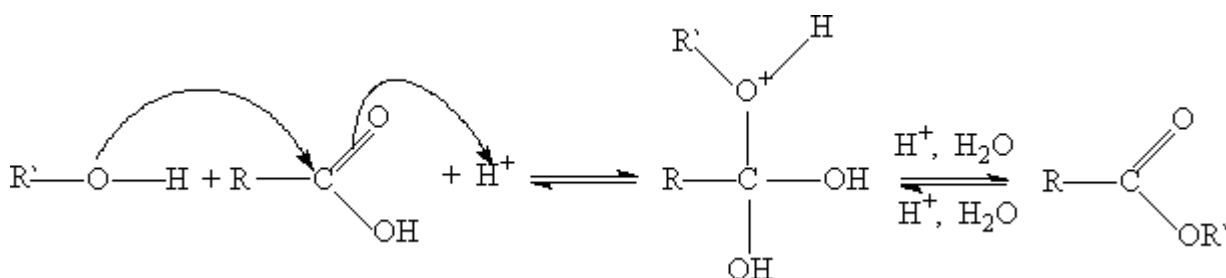


В реакциях ацилирования в отличие от реакций алкилирования берется не каталитическое, а эквивалентное количество хлорида алюминия, так как он образует каталитически неактивный продукт с образующимся кетоном.

Реакции O-ацилирования.

Реакция этерификации, являющаяся реакцией O-ацилирования, используется в качестве основного способа получения сложных эфиров.

Вследствие малой активности карбонильных групп в карбоновых кислотах они, как правило, медленно реагируют со спиртами. Этерификацию можно существенно ускорить, добавляя сильные кислоты (серную кислоту, безводный хлороводород, сульфоновые кислоты, кислые ионообменные смолы):



Скорость этерификации карбоновой кислоты, как и следовало, ожидать, возрастает вместе с ростом положительного заряда на карбонильном углероде, т.е. с ростом кислотности. Так, муравьиная, щавелевая, пировиноградная кислоты реагируют достаточно быстро и без добавления катализатора.

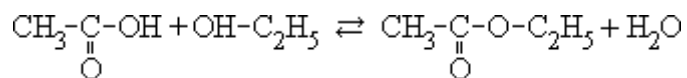
Сильно влияют на этерификацию стерические факторы. С ростом объема алкильных остатков, связанных с карбоксильной группой, а также спиртовым гидроксилом, скорость этерификации падает.

Равновесие реакции этерификации можно сдвинуть вправо, используя 5-10-кратный избыток более дешевого исходного вещества (им обычно бывает спирт) либо постоянно удаляя из реакционной смеси продукты реакции - воду или сложный эфир.

Ацилирование посредством кислоты

1. Уксусноэтиловый эфир (этилацетат)

Уксусноэтиловый эфир получается при нагревании уксусной кислоты с этиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты:



Серная кислота (точнее - ионы водорода, образующиеся при ее диссоциации) каталитически ускоряют процесс, а, кроме того, являясь водоотнимающим средством, она способствует более полному протеканию реакции. (Серная кислота как катализатор этого процесса предложена В.В. Марковниковым в 1873 г.)

Реакция этерификации обратима; поэтому при проведении ее обычно приходится принимать меры к тому, чтобы сместить равновесие в нужном направлении. В данном случае, так как уксусноэтиловый эфир легколетуч, то отгонка его из реакционной смеси по мере его образования обуславливает смещение равновесия рассматриваемой реакции вправо и практически полное его протекание.

Вместе с уксусноэтиловым эфиром отгоняется некоторое количество спирта; поэтому спирт приходится брать в избытке и выход продукта рассчитывать на взятое количество уксусной кислоты. Вследствие неизбежных потерь эфира в процессе его очистки (в силу его летучести и хорошей растворимости в воде) практический выход обычно не превышает 70 % от теоретического.

Реактивы:

Уксусная кислота ледяная.....20 мл (0,5 моля);

спирт 95%-ный.....20 мл (около 0,75 моля);

серная кислота;

углекислый натрий;

хлористый кальций;

сернокислый натрий.

В перегонную колбу емкостью 100 мл помещают 5 мл спирта и затем осторожно при перемешивании приливают такой же объем концентрированной серной кислоты. Колбу закрывают пробкой, в которую вставлена капельная воронка, соединяют с длинным холодильником и нагревают на песчаной бане до 140°. Нагревание можно вести и на сетке, но в этом случае в пробку нужно вставить термометр, опустив шарик его в жидкость; нагревать следует до 110-120°.

В нагретую смесь постепенно приливают из капельной воронки смесь 10 мл спирта и 20 мл ледяной уксусной кислоты. Приливание ведут с такой же скоростью, с какой отгоняется образующийся эфир. По окончании реакции дистиллят (для удаления уксусной кислоты) взбалтывают с насыщенным раствором углекислого натрия до тех пор, пока синяя лакмусовая бумажка, опущенная в верхний слой эфира, не перестанет краснеть. Раствор углекислого натрия нужно прибавлять постепенно, так как жидкость сильно вспенивается выделяющимся углекислым газом. Смесь переливают в делительную воронку, отделяют эфир от нижнего водного слоя и для освобождения от примесей спирта взбалтывают его с 15 мл 50%-ного раствора хлористого кальция. Отделив эфир, его сушат безводным сернокислым натрием и перегоняют на водяной бане из маленькой перегонной колбы.

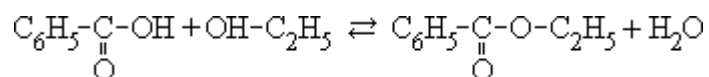
Выход около 30 г.

$T_{\text{кип.}}$ 77,2°.

Препарат может быть использован для синтеза ацетоуксусного эфира.

2. Бензойноэтиловый эфир

Образование бензойноэтилового эфира протекает согласно уравнению:



Как и в случае получения уксусноэтилового эфира, для ускорения реакции прибавляют серную кислоту. Так как бензойноэтиловый эфир труднолетуч, то для смещения равновесия вправо приходится прибавлять большой избыток спирта.

Реактивы:

Бензойная кислота.....12,2 г (0,1 моля)

спирт 95%-ный.....35 мл (около 0,6 моля)

серная кислота; углекислый натрий; эфир; хлористый кальций

В круглодонную колбу емкостью 100-150 мл помещают смесь исходных продуктов, прибавляют 4 мл концентрированной серной кислоты и бросают несколько кусочков пористой глиняной тарелки. Смесь нагревают в течение 3 час. на водяной бане с обратным холодильником. Затем заменяют обратный холодильник нисходящим и по возможности полно отгоняют избыток спирта. Остаток после охлаждения выливают в 80 мл холодной воды и нейтрализуют твердым углекислым натрием.

Выделившееся масло извлекают эфиром, отделяют при помощи делительной воронки эфирный слой и сушат его в течение нескольких часов хлористым кальцием. Затем переливают раствор в небольшую перегонную колбу, бросают в нее несколько стеклянных капилляров и отгоняют эфир на водяной бане. Оставшийся в колбе бензойноэтиловый эфир перегоняют на небольшом пламени (без сетки) с воздушным холодильником.

Выход 10-12 г.

$T_{\text{кип.}}$ 212,9°;

Относительная плотность: $d = 1,0509$;

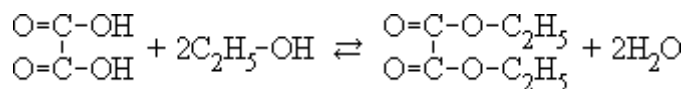
Показатель преломления: $n = 1,5079$.

Для бензойноэтилового эфира, как и для всех сложных эфиров, характерна реакция омыления.

Реакцию омыления проводят следующим образом: 1 мл эфира помещают в большую круглодонную колбу, приливают 20 мл 10%-ного раствора едкого натра, бросают кусочек пористой глиняной тарелки и слабо кипятят до тех пор, пока маслянистый слой эфира не исчезнет (около 30 мин.). При подкислении раствора разбавленной соляной кислотой выделяется бензойная кислота.

3. Диэтиловый эфир щавелевой кислоты

Образование щавелевозетилового эфира протекает согласно уравнению:



Щавелевая кислота при нагревании с серной кислотой разлагается, образуя в числе продуктов разложения углекислый газ, окись углерода и муравьиную кислоту. Поэтому при получении щавелевозетилового эфира путем нагревания щавелевой кислоты со спиртом и серной кислотой выходы получаются недостаточно хорошие. Лучшие результаты получают, проводя реакцию при низких температурах и заменяя серную кислоту безводным хлористым водородом.

Реактивы:

*Щавелевая кислота безводная.....36 г (около 0,4 моля);
абсолютный спирт.....60 мл (около 1 моля);
газообразный хлористый водород (из аппарата Киппа);
углекислый натрий;
хлористый кальций.*

Продажная кристаллическая щавелевая кислота содержит две молекулы кристаллизационной воды. Для обезвоживания ее растирают в порошок, рассыпают тонким слоем на листах фильтровальной бумаги и высушивают в течение нескольких часов в сушильном шкафу при 95°.

Отвешенное количество безводной щавелевой кислоты помещают в круглодонную колбу емкостью 150-200 мл, приливают спирт и при помощи двурогой насадки присоединяют обратный холодильник. Верхний конец холодильника закрывают хлоркальциевой трубкой. Через стеклянную трубку, доходящую почти до дна колбы, пропускают сильную струю хлористого водорода. Реакционная смесь при этом разогревается, и после 10-минутного пропускания хлористого водорода ее охлаждают до 0°; хлористый водород продолжают пропускать до тех пор, пока он не перестанет поглощаться и не начнет выходить через хлоркальциевую трубку. Тогда постепенно, при перемешивании, выливают продукт реакции в смесь 300 г толченого льда и 200 г измельченного кристаллического углекислого натрия. Выделившийся эфир отделяют при помощи делительной воронки, промывают небольшим количеством воды, сушат хлористым кальцием и перегоняют из небольшой перегонной колбы с воздушным холодильником.

Выход 26-28 г.

Ткип. 186°.

Полученный препарат может быть использован для синтеза щавелевоуксусного эфира.

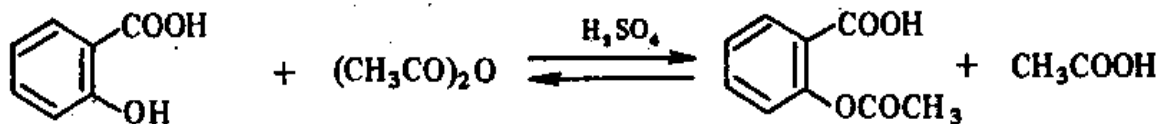
Получение хлористого водорода. Хлористый водород может быть получен в аппарате Киппа действием концентрированной серной кислоты на крупные куски сплавленного нашатыря. Удобно также получать хлористый водород, приливая из капельной воронки по каплям концентрированную серную кислоту к концентрированной (37 %) соляной кислоте.

Хлористый водород высушивают, пропуская через промывную склянку с концентрированной серной кислотой. Вслед за промывной склянкой надо обязательно ставить

пустую предохранительную склянку для устранения опасности перетягивания насыщаемой жидкости в промывную склянку с серной кислотой.

Ацилирование посредством ангидрида кислоты

4. Ацетилсалициловая кислота



Реактивы:

Салициловая кислота — 5 г;
 уксусный ангидрид — 4,6 г (4,3 мл);
 серная кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$);
 толуол.

Посуда и оборудование: колба коническая вместимостью 50 мл; холодильник водяной; баня водяная; термометр.

В конической колбе, снабженной обратным холодильником, растворяют 5 г салициловой кислоты в 4,3 мл уксусного ангидрида при слабом нагревании и прибавляют 3 капли концентрированной серной кислоты. Смесь нагревают 1 ч на водяной бане при 60 °С (термометр в бане). Затем температуру повышают до 90... 95 °С и продолжают нагревание еще 1 ч. Реакционную смесь охлаждают при помешивании. Закристаллизовавшийся продукт отфильтровывают, промывают ледяной водой, хорошо отжимают и промывают небольшим количеством холодного толуола. Получаются бесцветные игольчатые кристаллы.

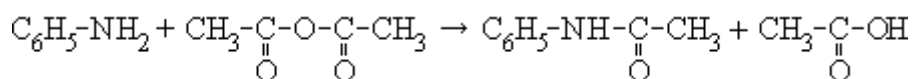
Выход 5,7 г (87 % от теоретического).

Ацетилсалициловая кислота (аспирин) — бесцветное кристаллическое вещество, растворяется в этиловом спирте (20 г в 100 мл 90%-ного спирта), диэтиловом эфире (3,57 г в 100 мл), трудно — в воде (0,25 г в 100 мл).

$T_{\text{пл.}} 136,5^\circ\text{C}$.

5. Ацетанилид

Ацетилирование (т. е. замещение водорода на остаток уксусной кислоты - ацетил) анилина производят или нагревая его с избытком ледяной уксусной кислоты, или (что более удобно) путем взаимодействия анилина с уксусным ангидридом:



Реактивы:

Анилин.....18,6 г (0,2 моля);
соляная кислота конц.....17 мл (0,2 моля);
уксусный ангидрид.....25 мл (около 0,25 моля);
активный уголь; уксуснокислый натрий крист.

В литровом стакане к 500 мл воды приливают 17 мл концентрированной соляной кислоты и при помешивании прибавляют анилин. Если раствор получается окрашенным, то прибавляют 3-4 г активного угля, перемешивают в течение 5 мин. и фильтруют. Бесцветный раствор нагревают до 50°, приливают уксусный ангидрид и перемешивают до полного его растворения. Затем немедленно приливают раствор 30 г уксуснокислого натрия в 100 мл воды, хорошо перемешивают и охлаждают льдом. Выпавшие кристаллы ацетанилида отфильтровывают на воронке Бюхнера, отсасывают и промывают небольшим количеством ледяной воды. Продукт получается достаточно чистым; в случае необходимости его можно перекристаллизовать из воды.

Выход 21-22 г.

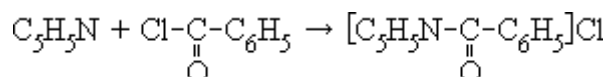
$T_{пл}$ 115°.

Препарат может быть использован для получения *p*-нитроанилина.

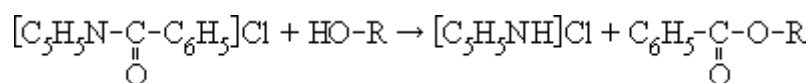
Ацилирование посредством хлорангидрида кислоты

Ацилирования посредством хлорангидрида кислоты происходит в присутствии щелочи.

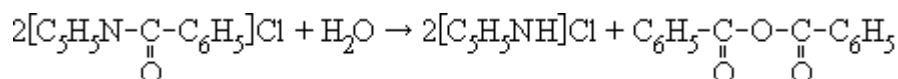
В некоторых случаях, например бензоилирование протекает более гладко, если водный раствор щелочи заменить пиридином, который является хорошим растворителем для большинства органических соединений. В качестве промежуточного продукта при этом образуется бензоилпиридинийхлорид, отличающийся большой реакционной способностью:



Бензоилпиридинийхлорид при взаимодействии со спиртами образует солянокислый пиридин и соответствующий бензойный эфир:

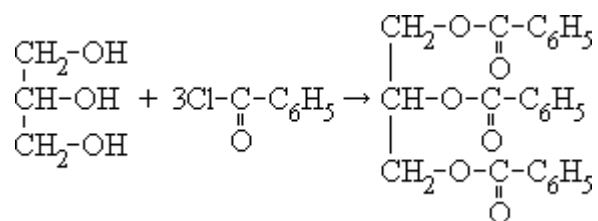


В присутствии воды бензоилпиридинийхлорид образует бензойный ангидрид, который может загрязнять основной продукт реакции:



6. Глицеринтрибензоат

Примером бензоилирования в присутствии пиридина может служить получение глицеринтрибензоата:



Реактивы:

Глицерин.....1,8 г (0,02 моля);

хлористый бензоил.....7 мл или 8,4 г (0,06 моля);

пиридин; серная кислота; спирт.

В конической колбе смешивают глицерин с 9 мл чистого пиридина и к охлаждаемому льдом раствору понемногу прибавляют хлористый бензоил.

Из раствора, принимающего красную окраску, выпадает обильный осадок солянокислого пиридина. Смесь оставляют стоять несколько часов и затем прибавляют холодную разбавленную (10%) серную кислоту. Солянокислый пиридин при этом растворяется, а трибензоат глицерина выпадает в виде осадка, который отсасывают, хорошо промывая водой, высушивают и перекристаллизовывают из спирта.

Выход около 6 г.

T пл. 76°.

III. ВОССТАНОВЛЕНИЕ

Реакции, состоящие в присоединении электронов атомами или ионами, т.е. сопровождающиеся понижением степени окисления, называют восстановлением.

В органической химии, однако, по традиции эти широко распространенные процессы связывают с присоединением водорода к молекуле органического соединения. Если присоединение водорода приводит к частичному или полному насыщению кратных связей, то такие реакции называют *гидрированием*, а удаление кислорода из органических молекул (элиминирование) – собственно *восстановлением*. Тип реакций, в которых имеет место расщепление простых связей водородом, называют *гидрогенолизом*.

ВОССТАНОВИТЕЛИ

Восстановление осуществляют различными по характеру веществами: водородом в присутствии катализаторов (гидрогенизация и дегидрогенизация); действием металлов в присутствии соединений, содержащих подвижный атом водорода; электролитически; соединениями, способными изменять степень окисления одного из своих атомов; действием доноров гидрид-ионов.

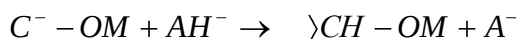
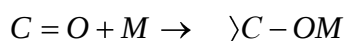
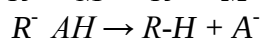
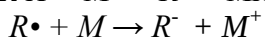
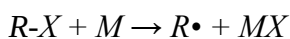
Наиболее распространенным восстановителем является водород в момент выделения (атомарный водород), а также молекулярный водород в присутствии катализаторов (никель Ренея, платиновая чернь, палладий на угле и др.). Для восстановления карбонильных соединений используют гидриды металлов (LiAlH_4 , NaBH_4 и др.). Процесс протекает мягко с высокими выходами продуктов восстановления. Кроме гидридов металлов для этой цели применяют также амальгамы (Al/Hg , Zn/Hg , Na/Hg).

Группу восстановителей, содержащих серу в степени окисления -2 (H_2S , Na_2S , K_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, NaHS , NH_4HS), используют главным образом для восстановления в динитросоединениях одной из нитрогрупп.

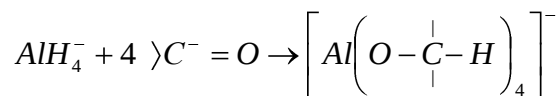
В лабораторной практике чаще всего в качестве восстановителей применяют металлы (Zn , Sn , Fe) в кислой, щелочной и нейтральной средах. Более энергичным восстанавливающим действием по сравнению с индивидуальными металлами обладают их пары: $\text{Zn} - \text{Cu}$, $\text{Fe} - \text{Cu}$, $\text{Na} - \text{K}$.

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

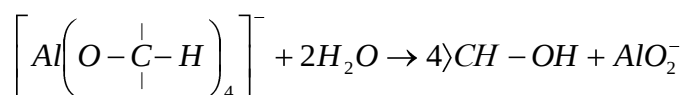
Восстановление гидрокси-, оксо- и карбоксигрупп. Механизм восстановления водородом в момент выделения зависит от природы металла и характера среды, т.е. от значения восстановительного потенциала металла в данной среде. В присутствии донора водорода AH , по-видимому, протекают следующие элементарные акты процесса восстановления:



В отличие от этих радикальных реакций восстановление комплексными гидридами (LiAlH_4 , NaBH_4 и др.) является ионным процессом, в котором последовательно вступают все гидридные атомы водорода:



Этот комплексный алкоголь после гидролитического расщепления приводит к соответствующему карбинолу:

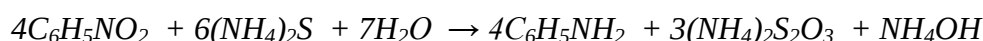


По аналогичному механизму протекает и реакция восстановления карбоновых кислот.

Альдегиды и кетоны восстанавливаются соответственно до первичных и вторичных спиртов. При более энергичном восстановлении возможно образование углеводов:



Восстановление нитрогруппы. Открытая в 1942 г. Н.Н. Зининым реакция восстановления нитробензола сульфидом аммония до анилина

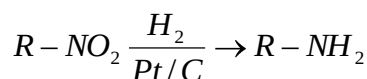


позволила впоследствии получить целый класс ароматических аминов, а на их основе новые классы красителей, фармацевтических препаратов и других ценных продуктов.

Восстановление нитросоединений при действии соединений элементов, находящихся в состоянии низшей степени окисления (SnCl_2 , FeSO_4 , Na_2S и др.), также связано с переходом электронов к органической молекуле. В зависимости от pH среды, в которой происходит восстановление, образуются различные промежуточные продукты, однако конечным всегда получается амин.

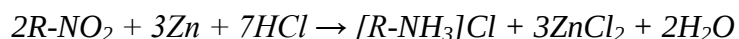
Разнообразие методов восстановления нитросоединений позволяет получать не только конечные продукты – амины, но и важные для синтезов промежуточные соединения.

Наиболее легко и гладко протекает реакция каталитического восстановления водородом в присутствии платины или никеля Ренея под давлением:



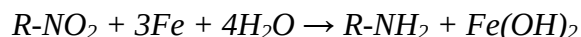
Применяют также и другие катализаторы, такие, как палладий на угле, родий на оксиде алюминия и сульфид платины на угле. Последний менее чувствителен к отравлению и не вызывает гидрогенолиза галогена в ядре.

При восстановлении нитросоединений металлами (Zn , Sn , Fe) в присутствии кислоты идет следующая реакция:

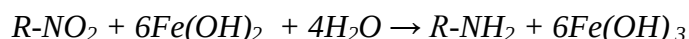


Цинк обладает мощным восстанавливающим действием, но оно используется не полностью, так как этот металл быстро реагирует с кислотой. В связи с этим нужно всегда брать избыток цинка.

Один из наиболее старых методов – восстановление по Бешану – включает использование железных стружек или порошка и каталитического количества кислоты. Обычно обезжиренное железо обрабатывают концентрированной соляной кислотой и высушивают. Протравленный таким образом порошок является активным реагентом. Механизм этой реакции изучен детально и включает восстановление железом:

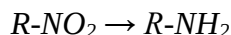


а также гидроксидом железа (II):



ПОЛУЧЕНИЕ АМИНОВ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

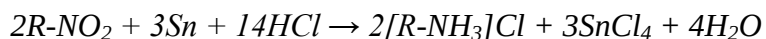
При действии восстановителей нитрогруппа превращается в первичную аминогруппу:



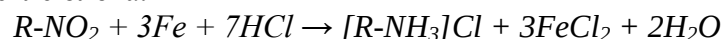
Эта реакция проходит с соединениями как жирного, так и ароматического ряда. Особенно большое практическое значение этот метод имеет в ароматическом ряду, так как сами ароматические нитропроизводные получаются очень легко и являются, поэтому вполне доступными продуктами.

В качестве восстановителей в большинстве случаев пользуются металлами: оловом, цинком или железом в присутствии соляной кислоты.

Наиболее быстро и полно восстановление происходит при действии олова:

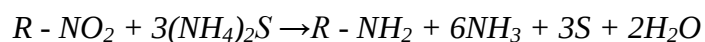


В технике для восстановления нитросоединений пользуются железом, которое значительно дешевле олова:



Опытным путем было установлено, что для проведения этой реакции можно взять в 40 раз меньше кислоты, чем это требуется приведенным уравнением, что объясняется окислением двухвалентного железа в трехвалентное.

В качестве восстановителей могут быть так же использованы сернистый аммоний или сернистый натрий:



Именно этим путем Н.Н. Зинин в 1841 г. впервые получил анилин из нитробензола и доказал общность этой реакции для нитросоединений ряда бензола и нафталина, а также для полинитросоединений.

Применяя сернистый аммоний, возможно провести частичное восстановление полинитросоединений, например получить нитроанилин из динитробензола.

Восстановление нитросоединений может быть произведено и в газовой фазе водородом в присутствии металлической меди как катализатора.

1. Анилин



Реактивы:

Нитробензол – 12 г (10 мл);

железные опилки – 19 г;

соляная кислота ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) – 66,6 г;

гидроксид натрия, 40%-ный раствор;

хлорид натрия;

гидроксид натрия твердый – 1 г;

цинковая пыль – 2 г.

Посуда и оборудование: колба круглодонная вместимостью 500 мл; холодильник воздушный; делительная воронка; установка для перегонки с водяным паром.

В круглодонной колбе обратным воздушным холодильником смешивают 10 мл нитробензола и 19 г железных опилок. Затем небольшими порциями приливают 56 мл концентрированной соляной кислоты, все время 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). Горячую смесь осторожно нейтрализуют 40%-ным раствором гидроксида натрия до щелочной реакции и из этой же колбы отгоняют м водяным паром анилин. Перегонку ведут до тех пор, пока дистиллят не станет совсем прозрачным.

Из полученного раствора анилин выделяют насыщением хлоридом натрия (на 100 мл раствора прибавляют 20 г соли). Анилин отделяют в делительной воронке, а оставшейся в водном растворе экстрагируют эфиром. Эфирную вытяжку прибавляют к анилину и высушивают кусочками твердого гидроксида натрия. После этого отгоняют эфир, вносят в колбу немного цинковой пыли и перегоняют анилин с воздушным холодильником, собирая фракцию с т. кип. 182...184 °С.

Выход 9 г (99 % от теоретического).

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

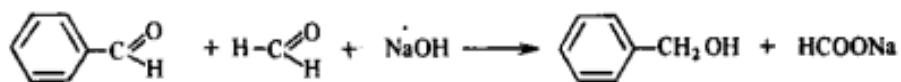
$T_{\text{пл.}} - 6,15^\circ\text{C},$

$T_{\text{кип.}} 184,4^\circ\text{C},$

$d = 1,0217,$

$n = 1,5863.$

2. Бензиловый спирт



Реактивы:

Бензальдегид – 20 г (19 мл);
формалин – 40 мл;
гидроксид натрия;
40%-ный раствор – 40 мл;
гидросульфит натрия – 2 г;
сульфат натрия – 2 г.

Посуда и оборудование: колба двухгорлая вместимостью 500 мл; холодильник водяной; мешалка; делительная воронка; установка для перегонки с воздушным холодильником.

В двухгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 19 мл бензольного альдегида, 50 мл воды и 40 мл формалина. При перемешивании добавляют 40 мл 40%-ного раствора гидроксида натрия, температура при этом повышается до 70 °С. Затем реакционную массу оставляют стоять в течение 10 ч. Постепенно жидкость разделяется на два слоя. Верхний слой (бензиловый спирт) отделяют в делительной воронке. Непрореагировавший бензальдегид удаляют с помощью гидросульфита натрия. Смесь взбалтывают с водой, и после отстаивания водный слой отделяют от бензинового спирта. Последний сушат безводным сульфатом натрия и перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 204...206 °С.

Выход 13 г (63,8 % от теоретического).

Бензиловый спирт – бесцветная жидкость с т. кип. 205,2°С,

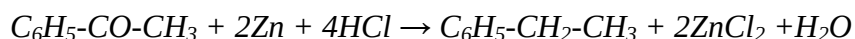
d = 1,0427,

n = 1,5395.

Хорошо растворяется в эфире, ацетоне, спирте, трудно – в воде (4 г в 100 мл при 17°С).

3. Этилбензол (из ацетофенона)

При достаточно энергичном восстановлении кетонная группа может быть восстановлена до метиленовой. Так, ацетофенон при действии на него амальгамированного цинка и соляной кислоты (способ, предложенный Клеменсеном) переходит в этилбензол:



Реактивы:

Ацетофенон.....6 г (0,05 моля);

цинк гранулированный.....15 г (около 0,23 граммотома);

хлорная ртуть (сулема);

соляная кислота конц.;

хлористый кальций.

К амальгамированному цинку, находящемуся в круглодонной колбе емкостью 250 мл, прибавляют ацетофенон и приливают 30 мл разбавленной соляной кислоты, полученной смешением 10 мл концентрированной соляной кислоты с 20 мл воды. Колбу соединяют с обратным холодильником, нагревают на сетке до энергичного кипения жидкости и кипятят в течение 5 часов, добавляя каждый час по 7-8 мл кислоты. По окончании реакции образовавшийся этилбензол (плавающий на поверхности жидкости в виде бесцветного масла) быстро отгоняют с водяным паром, отделяют от воды при помощи делительной воронки, сушат хлористым кальцием и перегоняют из маленькой перегонной колбы с воздушным холодильником.

Выход около 4 г.

Темп. кип. 136,3°.

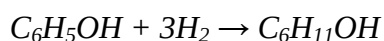
Получение амальгамированного цинка.

В круглодонную колбу емкостью 250 мл помещают 15 г цинка, приливают раствор 2,5 г хлористой ртути в 50 мл воды и оставляют стоять в течение 1 часа при частом перемешивании. Затем жидкость сливают, а цинк промывают несколько раз чистой водой.

4. Циклогексанол (каталитическое восстановление)

Методы каталитического восстановления имеют в настоящее время исключительное значение, как в лабораторной, так и в заводской практике. Метод каталитического восстановления в присутствии никеля был открыт Сабатье и Сендереном в 1897 г. Почти одновременно Н.Д. Зелинским было опубликовано (1898 г.) описание метода каталитического восстановления в присутствии родия. В дальнейшем эти методы изучались рядом исследователей, как у нас, так и за рубежом.

Примером реакции каталитического восстановления может служить получение циклогексанола из фенола (восстановление водородом в присутствии никеля):



Особое внимание должно быть обращено на чистоту водорода. Если водород получают в аппарате Киппа при действии разбавленной серной кислоты на цинк, то его следует пропустить через три промывные склянки с раствором уксуснокислого свинца, насыщенным раствором марганцевокислого калия и концентрированной серной кислотой. Следует пользоваться цинком, свободным от мышьяка.

Лучше всего применять водород, полученный при электролизе подщелоченной углекислым натрием воды с применением платинового или никелевого катода.

Реактивы:

Фенол.....18,8 г (0,2 моля);

водород;

немза; азотная кислота;

азотнокислый никель;

серная кислота; эфир;

едкий натр;

бисульфат натрия;

углекислый калий.

Никелевый катализатор, в присутствии которого проводят восстановление фенола, готовят следующим способом. Измельчают пемзу до кусочков величиной с горошину, отсеивают от мелких частиц и кипятят с 10%-ной азотной кислотой. Кислоту сливают, а кусочки пемзы дважды нагревают до кипения со свежими порциями дистиллированной воды. Затем пересыпают пемзу в фарфоровую чашку, обливают раствором 40 г чистого азотнокислого никеля в 20 мл воды и при постоянном помешивании подсушивают досуха на водяной бане. Пропитанные раствором азотнокислого никеля кусочки пемзы помещают в муфельную печь и прокаливают при темнокрасном калении до тех пор, пока не прекратится выделение окислов азота.

Покрытые окисью никеля кусочки пемзы насыпают в длинную стеклянную трубку так, чтобы с обоих концов ее оставались незаполненные участки длиной в 10 см.

Трубку помещают в установленную в слегка наклонном положении электрическую трубчатую печь. Один конец трубки соединяют с источником водорода, на другой надевают насадку, конец которой опускают в колбочку с концентрированной серной кислотой (чтобы исключить возможность попадания воздуха в трубку). Пропуская водород, вытесняют воздух из трубки. Когда воздух будет полностью вытеснен, продолжают непрерывно пропускать струю водорода и нагревают трубку до 300-310° до тех пор, пока в насадке не перестанут появляться капли воды; после этого дают трубке остыть в слабой струе водорода.

Приготовив катализатор, приступают к проведению реакции восстановления фенола. Для этого указанное выше количество свежеперегнанного фенола помещают в маленькую перегонную колбу и закрывают ее плотной корковой пробкой, сквозь которую пропущена стеклянная трубка, доходящая почти до дна. Из трубки с катализатором вынимают трубку, подводящую водород, и быстро закрывают отверстие заранее подобранной пробкой. После этого пропускают водород через колбу с фенолом до полного вытеснения воздуха и затем быстро вставляют отводную трубку колбы (на плотной корковой пробке) в отверстие трубки с катализатором. Некоторое время продолжают пропускать водород и, лишь убедившись в полном вытеснении воздуха, нагревают печь до 185-195°.

Колбу с фенолом возможно глубже погружают в масляную баню и нагревают до 140°, все время пропуская сильную струю водорода (около 1 л в минуту). Образующийся циклогексанол улавливают в охлаждаемом льдом приемнике - маленькой колбе для отсасывания. Для улавливания увлекаемых водородом паров циклогексанола вслед за приемником ставят промывную склянку (также охлаждаемую льдом) с небольшим количеством эфира.

Примерно за 2 часа весь фенол успевает пройти через катализатор. Тогда приемники отъединяют, а трубке дают остыть в слабой струе водорода. Переливают эфир из промывной склянки в приемник с циклогексанолом, добавляют, если нужно, еще немного эфира и переносят эфирный раствор в делительную воронку.

Для удаления непрореагировавшего фенола эфирный раствор взбалтывают с 10 мл 50%-ного раствора едкого натра и отделенный от щелочи эфирный раствор тщательно взбалтывают с 40%-ным раствором бисульфита натрия для связывания небольших количеств образовавшегося (в результате побочной реакции) циклогексанола. Эфирную вытяжку сушат безводным углекислым калием, эфир отгоняют, а остаток перегоняют из маленькой перегонной колбы, применяя воздушный холодильник. Сначала отгоняются остатки эфира с небольшим количеством циклогексана, а при 160-161° переходит чистый циклогексанол.

Выход около 13 г.

Чистый препарат имеет: $d = 0,9471$;

Показатель преломления $n = 1,4650$.

5. *o*-Крезол

o-Крезол может быть получен восстановлением салицилового альдегида под действием амальгамированного цинка и соляной кислоты:

Реактивы:

Салициловый альдегид.....6,1 г (0,05 моля);
цинк гранулированный.....30 г;
хлорная ртуть (сулема);
соляная кислота конц.;
хлористый натрий; *эфир*;
сернокислый натрий.

В полулитровую круглодонную колбу, соединенную с обратным холодильником, помещают амальгамированный цинк приливают 20 мл воды и 40 мл соляной кислоты и нагревают на сетке до тех пор, пока не начнется энергичное выделение водорода. Тогда, продолжая нагревание, прибавляют по каплям (через обратный холодильник) свежеперегнанный салициловый альдегид. Приливание альдегида удобно производить из маленькой воронки, укрепленной в холодильнике при помощи пробки с прорезанным сбоку желобком (чтобы прибор имел свободное сообщение с атмосферой).

После того как весь альдегид прибавлен, приливают еще в течение 1 часа, а затем отгоняют образовавшийся *o*-крезол с водяным паром. Погон насыщают хлористым натрием и дважды извлекают эфиром. Эфирную вытяжку сушат безводным сернокислым натрием, эфир отгоняют на водяной бане и затем перегоняют *o*-крезол из небольшой перегонной колбы с воздушным холодильником; погон по охлаждении застывает в крупные бесцветные кристаллы.

Выход 3-4 г.

Темп. пл. 30,8°;

темп. кип. 190,5°.

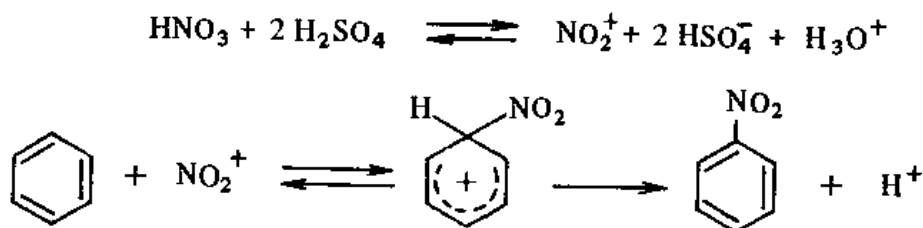
Для испытания полученного препарата на присутствие салицилового альдегида небольшое количество его растворяют в 10%-ном растворе едкого натра. Раствор чистого *o*-крезола должен оставаться бесцветным, появление же желтого окрашивания указывает на присутствие салицилового альдегида и, следовательно, на то, что реакция восстановления не дошла до конца. Вследствие близости температур кипения салицилового альдегида (193°) и *o*-крезола (190,5°) разделить их перегонкой не удастся.

IV. НИТРОВАНИЕ

Введение в молекулу органического соединения нитрогруппы называется реакцией нитрования. Впервые ее осуществил Митчерлих при получении нитробензола (1834).

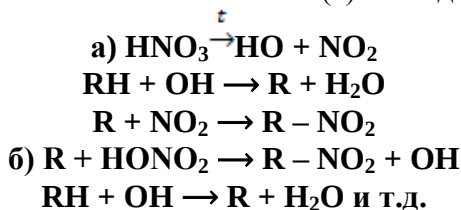
Механизм реакции

В зависимости от природы субстрата и характера нитрующего агента механизм реакции может быть различным. Так, введение нитрогруппы в ароматическое ядро протекает по электрофильному механизму. Для наиболее распространенного случая нитрования смесью концентрированных азотной и серной кислот на примере бензола его можно представить следующей схемой.



Электрофильный характер реакции определяется атакой на молекулу бензола нитроний-катиона NO_2^+ с образованием промежуточного σ -комплекса и последующим отщеплением протона.

Если для нитрования используется разбавленная азотная кислота (пл. 1,07 - 1,15 г/см³), а в качестве субстрата углеводороды жирного ряда (реакция Коновалова, 1888), то процесс протекает по радикальному цепному механизму, который может осуществляться с участием либо азотной кислоты (а) либо диоксида азота (б):



По радикальному цепному механизму протекает и нитрование в боковую цепь жирно-ароматических углеводородов.

НИТРУЮЩИЕ АГЕНТЫ

Для ароматического ряда выбор нитрующего агента определяется реакционной способностью нитруемого соединения в процессах электрофильного замещения. При этом всегда необходимо учитывать, что нитрование сопровождается образованием воды, которая, разбавляя азотную кислоту, может привести к остановке реакции. Поэтому для нитрования применяется азотная кислота различной концентрации: 95-98 % (пл. 1,5 г/см³), 60...65 % (пл. 1,4 г/см³), 30... 60 %, а иногда даже 10 %. Следует учитывать, что разбавленная азотная кислота в отличие от концентрированной действует на субстрат в большей степени как окислитель. Во избежание влияния разбавления в реакционную среду в качестве водоотнимающего средства добавляют концентрированную серную кислоту.

Особенно широко применяются заранее приготовленные смеси азотной и серной кислот (нитрующие смеси). Для их получения чаще всего используют азотную кислоту плотностью 1,4 или 1,5 г/см³ и 92-93%-ную серную кислоту.

Последнюю иногда берут также в виде моногидрата (100%-ная H₂SO₄) или 10-20%-ного олеума. Во всех случаях выдерживают соотношение кислот 1:1. Большое практическое применение получил вырабатываемый химической промышленностью меланж, который состоит из концентрированной азотной кислоты, 7,5-9,0 % серной кислоты и до 4,5 % воды. Эта смесь не вызывает коррозии металла и может легко транспортироваться.

В лабораторной практике часто используется нитрующая смесь из нитрата натрия или калия и концентрированной серной кислоты. При взаимодействии названных реагентов образуется азотная кислота, которая и является нитрующим агентом. Недостатком таких смесей является образование в качестве отходов значительных количеств гидросульфатов, не имеющих широкого применения.

Использование вместо солей натрия или калия нитрата аммония для приготовления так называемой нитросмеси Степанова позволяет затем использовать образующийся сульфат аммония в качестве удобрения.

К очень энергичным нитрующим агентам относится ацетилнитрат — продукт взаимодействия дымящей азотной кислоты с уксусным ангидридом CH₃COONO₂. Так как ацетилнитрат представляет собой взрывчатое вещество, его обычно применяют в виде сильно разбавленных растворов в уксусном ангидриде или тетрахлориде углерода, а процесс нитрования осуществляют при низких температурах.

Для получения нитросоединений ароматического и алифатического рядов используют также парофазное нитрование оксидами азота.

УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ

Порядок прибавления реагентов. Этот фактор определяется реакционной способностью субстратов по отношению к электрофильным агентам. Соединения, имеющие электронодонорные заместители, облегчающие вхождение нитрогруппы в ядро, обычно нитруют прибавлением к субстрату нитросмеси. Наличие электроноакцепторных заместителей затрудняет нитрование, а поэтому исходное соединение прибавляют в нитросмесь.

Следует указать на высокую реакционную способность к нитрованию таких соединений, как амины и фенолы. Так как амины образуют с кислотами соли, в результате чего меняется ориентация вхождения нитрогруппы, то для получения п- и о-нитроанилинов необходимо предварительно защитить аминогруппу ацилированием. Чтобы обеспечить равномерное течение любой реакции нитрования без выбросов, во всех случаях надо осуществлять постепенное прибавление реагентов.

Концентрация нитрующего агента. Как было сказано выше, нитрующий агент готовят смешением азотной кислоты с концентрированной серной, причем для мононитрования азотную кислоту вводят примерно в теоретически рассчитанном количестве, иногда несколько меньшем (на 1...5 %), иногда с некоторым избытком (1...5 %). Для получения полинитропроизводных применяют значительно больший избыток HNO₃ (на 10...20 % от стехиометрического).

Концентрацию серной кислоты выбирают в зависимости от реакционной способности субстрата и от числа нитрогрупп, которое требуется ввести. Для получения мононитросоединений используется менее крепкая кислота, чем для тринитропроизвод-

ного. В практике нитрования обычно применяют купоросное масло (92...94 % H_2SO_4), моногидрат и олеум с содержанием свободного SO_3 10...20 % и выше.

Температура реакции. Реакция нитрования экзотермична. При вхождении одной нитрогруппы выделяется 152,3... 153,1 кДж/моль. Очень много теплоты выделяется также при разбавлении серной кислоты реакционной водой. Поэтому во многих случаях приходится прибегать к внешнему охлаждению содержимого колбы, а также практиковать медленное прибавление реагентов. Однако резкое понижение температуры внешним охлаждением иногда вызывает замораживание реакции, что после его снятия может привести к спонтанному выбросу реакционной массы.

Для полноты проведения реакции нитрования, особенно при введении в ароматическое ядро второй или третьей нитрогруппы, реакционную смесь подвергают нагреванию.

Нитрование в растворителях. Создание гомогенных условий нитрования позволяет провести процесс в нужном направлении без осложнений. Во многих случаях эту проблему решает использование нитрующих смесей, так как один из компонентов является растворителем для данного субстрата. Кроме того, при проведении относительно небольшого числа реакций нитрования водной азотной кислотой применяются органические растворители: уксусная кислота, уксусный ангидрид, тетра-хлорид углерода, хлороформ, хлорбензол, о-дихлорбензол. В условиях нитрования эти соединения не взаимодействуют с HNO_3 , но обладают хорошей растворяющей способностью по отношению к исходным соединениям.

Перемешивание. Для увеличения контакта органического и неорганического слоев, а также для осуществления равномерного обогрева всей реагирующей массы используется перемешивание. Этот прием также способствует проведению реакции до конца и сокращению времени нитрования. Перемешивание проводят с помощью Механических мешалок различного типа.

Выделение нитро-соединений. В зависимости от агрегатного состояния и растворимости продуктов нитрования в нитро-смеси используют различные способы выделения их в свободном виде. Если продукт реакции твердый и нерастворим в нитросмеси, то выделяют его фильтрованием, предварительно разбавив реакционную массу водой (кислотный слой приливают в воду!). В случае растворимости нитропродукта реакционную смесь осторожно по частям выливают на лед или в воду со льдом. В таком варианте выделения можно воспользоваться высаливанием с помощью NaCl , Na_2SO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и других солей. Использование хлорида натрия возможно только при отсутствии в реакционной смеси азотной кислоты или при ее незначительной концентрации (во избежание выделения хлора!).

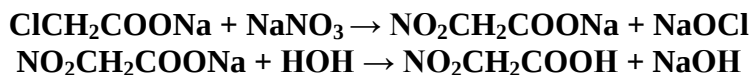
Жидкие продукты реакции отделяют от кислотного слоя с помощью делительной воронки. Как правило, нитропродукты находятся сверху. Если для реакции использовался органический растворитель, то после разделения органический слой промывают водой, затем раствором соды, опять водой, высушивают и подвергают разгонке.

Меры предосторожности. В большинстве случаев реакции нитрования сопровождаются выделением оксидов азота, поэтому работу следует проводить в вытяжном шкафу. При использовании для синтезов дымящей азотной кислоты (пл. 1,5 г/см³) необходимо работать в резиновых перчатках, чтобы исключить возможность сильных ожогов рук. Вследствие токсичности нитросоединений, которые могут проникать в организм даже через неповрежденную кожу, нужно избегать их попадания на незащищенные участки тела и в дыхательные пути.

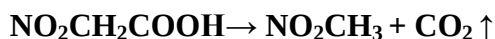
Нитросоединения жирного ряда

1. Нитрометан

Примером получения нитросоединений жирного ряда действием азотистокислых солей на галоидные производные может служить синтез нитрометана. В качестве исходного вещества берут монохлоруксусную кислоту, в которой хлор обладает значительной подвижностью. При взаимодействии натриевой соли хлоруксусной кислоты с азотнокислым натрием образуется натриевая соль нитроуксусной кислоты:



При нагревании нитроуксусная кислота легко декарбоксилируется (т. е. отщепляет CO_2), образуя нитрометан:



Реактивы:

Хлоруксусная кислота.....18,9 г (0,2 моля);

азотистокислый натрий.....14 г (0,2 моля);

едкий натр;

хлористый кальций.

К смеси указанного количества хлоруксусной кислоты и 20 г толченого льда прибавляют при помешивании 14 мл охлажденного во льду 40%-ного раствора едкого натра до щелочной реакции (по фенолфталеину). При нейтрализации температура смеси не должна подниматься выше 20° . Полученный раствор хлоруксуснокислого натрия приливают к раствору азотистокислого натрия в 18 мл воды, находящемся в перегонной колбе емкостью 200 мл. Колбу соединяют с холодильником и закрывают пробкой с термометром, шарик которого должен быть погружен в жидкость.

Смесь медленно нагревают до начала выделения пузырьков углекислого газа, что происходит при температуре около 80° . После этого прекращают нагревание, так как реакция продолжается самостоятельно, без подогрева извне. Если температура смеси начинает понижаться, то вновь осторожно подогревают до 85° . Когда реакция в основном закончится, реакцию смесь осторожно подогревают, доводя температуру ее к концу реакции до 110° . Нитрометан начинает перегоняться при температуре около 90° . При отгонке получают не менее 5 мл нитрометана и около 15 мл воды.

Прекратив перегонку, отделяют при помощи делительной воронки нитрометан, находящийся в нижнем слое, сушат его небольшим количеством хлористого кальция и перегоняют из маленькой перегонной колбы, собирая фракцию, кипящую в пределах $98-102^\circ$.

Выход 4-4,5 г.

Темп. кип. чистого нитрометана $101,2^\circ$;

$d = 1,1382$;

$n = 1,3935$.

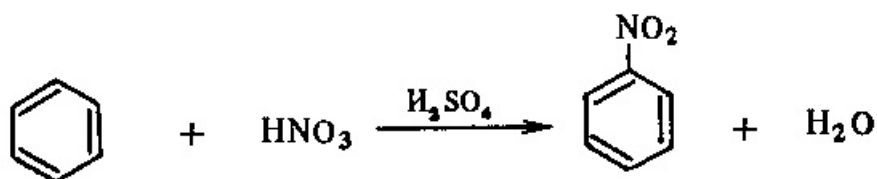
Нитрометан является нейтральным соединением, но в присутствии щелочей изомеризуется в аци-форму, взаимодействующую со щелочью с образованием соли:

При подкислении раствора соль разлагается и выделившаяся в свободном виде аци-форма постепенно переходит в нейтральный нитрометан. Присутствие аци-формы нитрометана может быть обнаружено по характерному окрашиванию с хлорным железом.

Растворяют 0,5 мл нитрометана при нагревании в 1 мл 1 н. раствора едкого натра и прибавляют несколько капель раствора хлорного железа. По охлаждении в пробирку осторожно по каплям прибавляют разбавленный раствор соляной кислоты. Появляется кровавокрасное окрашивание.

Нитросоединения ароматического ряда

2. Нитробензол



Реактивы:

Бензол – 10 мл; азотная кислота ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$) – 11 мл;
серная кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) – 13 мл;
раствор гидроксида натрия, 5%-ный раствор;
хлорид кальция (безводный).

Посуда и оборудование:

колба круглодонная вместимостью 100 мл;
холодильник воздушный;
делительная воронка вместимостью 100 мл;
колба Вюрца вместимостью 100 мл;
колба коническая вместимостью 50 мл;
термометр; баня водяная.

(Работу проводят в вытяжном шкафу!)

А круглодонную колбу наливают 11 мл концентрированной азотной кислоты. При взбалтывании и наружном охлаждении холодной водой медленно добавляют 13 мл концентрированной серной кислоты. После охлаждения нитрующей смеси до комнатной температуры постепенно, по 1 мл вводят при непрерывном взбалтывании 10 мл бензола. Закончив приливание бензола, колбу закрывают пробкой с воздушным холодильником и содержимое нагревают на водяной бане 30 мин при 60 °С (температура воды в бане), часто взбалтывая реакционную смесь и строго выдерживая температуру реакции.

После завершения процесса колбу охлаждают водой до комнатной температуры и содержимое переливают в делительную воронку. Нижний (кислотный) слой сливают, а верхний (нитробензол) промывают последовательно водой, 5%-ным раствором гидроксида натрия (для нейтрализации остатка кислот) и снова водой. При проведении этих операций нитробензол будет находиться в нижнем слое. После промывания нитробензол сливают в сухую колбу и добавляют прокаленный хлорид кальция. Колбу закрывают пробкой с воздушным холодильником и нагревают на кипящей водяной бане до тех пор, пока жидкость не станет прозрачной. Затем ее переливают в колбу Вюрца (без

хлорида кальция) и перегоняют с воздушным холодильником, собирая фракцию кипящую при 207 ...211 °С. Нитробензол нельзя перегонять досуха во избежание разложения со взрывом побочного продукта реакции – М-динитробензола.

Выход 11 г (81 % теоретического).

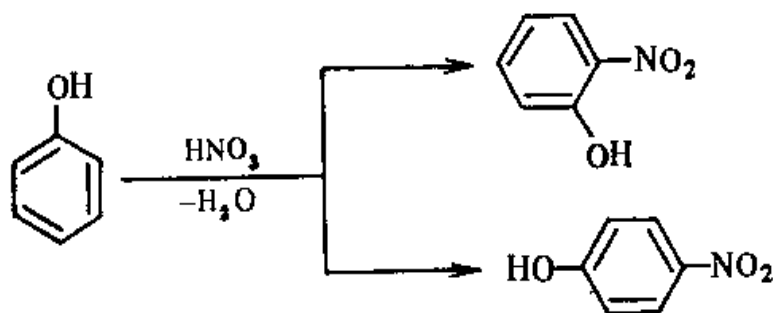
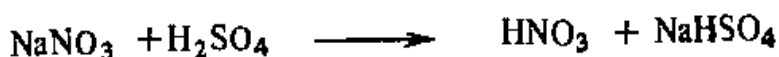
Нитробензол – маслянистая жидкость желтого цвета с запахом горького миндаля, легко растворяется в бензоле, ограниченно – в диэтиловом эфире.

Т. кипения 210,9 °С,

d = 1,1986,

n = 1,5524.

3. о- и п-Нитрофенолы



Реактивы:

Фенол — 25 г;

нитрат натрия — 40 г;

серная кислота (ρ = 1,84 г/см³) — 27 мл;

гидроксид натрия, 10%-ный раствор;

соляная кислота 10%-ная и 1 ...2%-ная;

активированный уголь;

этиловый спирт.

Посуда и оборудование:

коническая колба вместимостью 500 мл;

стакан вместимостью 50 мл;

установка для перегонки с водяным паром;

термометр;

воронка для горячего фильтрования.

В круглодонной колбе растворяют при нагревании 40 г нитрата натрия в 100 мл воды. К этому раствору постепенно, при перемешивании добавляют 27 мл концентрированной серной кислоты. Смесь охлаждают до 20 °С.

В химический стакан помещают 25 г фенола, приливают 5 мл воды, нагревают на асбестовой сетке до плавления и по каплям при перемешивании прибавляют к нитрующей смеси с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 20 °С (во избежание образования динитрофенола). Затем колбу с реакционной массой охлаждают холодной водой при частом взбалтывании в течение 2 ч, после чего содержимое выли-

вают в коническую колбу с двойным количеством воды. Через непродолжительное время отделяется тяжелый маслообразный окрашенный в темный цвет продукт реакции. Верхний (водный) слой сливают декантацией.

Продукт два раза промывают водой, переносят в круглодонную колбу для перегонки с водяным паром (см. рис. 20) и отгоняют о-нитрофенол. Если он будет застывать в холодильнике, то на некоторое время прекращают подачу воды, при повышении температуры о-нитрофенол плавится и стекает в приемник. Выпавшие в приемнике желтые кристаллы о-нитрофенола отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги.

Выход 15 г (40 % от теоретического);

T_{пл.} 45 °С.

о-Нитрофенол — желтое кристаллическое вещество со специфическим запахом, легко растворяется в эфире, этаноле, ацетоне, ограниченно — в воде (0,21 г в 100 мл при 20 °С).

Для выделения п-нитрофенола оставшуюся в перегонной колбе смолистую массу после охлаждения отделяют от воды декантацией. К содержимому колбы приливают 100 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия, вносят 0,5 г активированного угля, смесь кипятят 5...10 мин и фильтруют через складчатый фильтр. Горячий фильтрат упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до тех пор, пока капля раствора при охлаждении не будет застывать.

Содержимое чашки охлаждают и выделившийся п-нитрофенол натрия отсасывают на воронке Бюхнера. На фильтре его промывают несколько раз небольшим количеством холодного 10%-ного раствора гидроксида натрия и хорошо отжимают стеклянной пробкой. Затем п-нитрофенол переносят в стакан и обрабатывают 10%-ным раствором соляной кислоты, добавляя ее до кислой: реакции по индикаторной бумаге и нагревая смесь до кипения в течение 10...15 мин. п-Нитрофенол выделяется в виде масла, которое при охлаждении застывает. Водный слой сливают, а п-нитрофенол перекристаллизовывают из 1...2%-ной соляной кислоты. При охлаждении раствора он выделяется в виде длинных бесцветных игл.

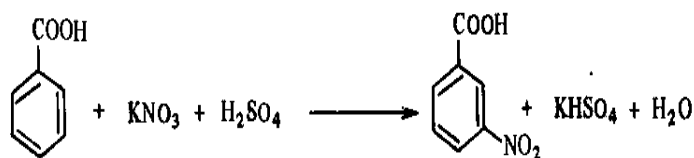
Выход 4 г (10,8 % от теоретического);

T_{пл.} 114 °С.

п-Нитрофенол легко растворяется в диэтиловом эфире, хлороформе, этиловом спирте, умеренно — в воде;

d = 1,479.

4. м-Нитробензойная кислота



Реактивы:

Бензойная кислота — 5 г;

серная кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) - 13 мл;

*нитрат калия —10 г;
гидроксид бария—17,5 г.*

Посуда и оборудование:

трехгорлая колба вместимостью 50 мл;
мешалка;
термометр;
воронка для горячего фильтрования;
установка для перегонки с водяным паром.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и термометром, вносят 13 мл серной кислоты и нагревают на водяной бане до 70 °С. Баню удаляют и при постоянном перемешивании постепенно прибавляют смесь 5 г бензойной кислоты и 10 г нитрата калия, следя за температурой, которая не должна превышать 80 °С. Затем содержимое колбы нагревают на водяной бане при 85...90 °С до тех пор, пока на поверхности реакционной массы не образуется масляный слой нитробензойной кислоты. После охлаждения реакционную массу выливают в холодную воду, выпавшую в осадок л-нитробензойную кислоту отфильтровывают, промывают сначала холодной водой, а потом несколько раз горячей.

Осадок переносят в колбу для перегонки с водяным паром и отгоняют непрореагировавшую бензойную кислоту.

м-Нитробензойную кислоту очищают в виде бариевой соли. Для этого сырую кислоту растворяют в 20-кратном по массе количестве воды и обрабатывают горячим раствором гидроксида бария до слабощелочной реакции. Затем добавляют 200 мл воды и смесь кипятят до полного растворения осадка. Раствор фильтруют через воронку для горячего фильтрования, фильтрат охлаждают и продукт отфильтровывают.

Для получения свободной кислоты бариевую соль кипятят с 10%-ной соляной кислотой. После охлаждения выпавшую м-нитробензойную кислоту отфильтровывают, промывают холодной водой и перекристаллизовывают из воды.

Выход 3,8 г (56 % от теоретического).

м-Нитробензойная кислота — белый кристаллический порошок.

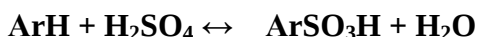
Тпл. 140... 141 °С.

Растворяется в этиловом спирте, эфире, труднорастворима в бензоле и в холодной воде (0,31 г в 100 мл).

V. СУЛЬФИРОВАНИЕ

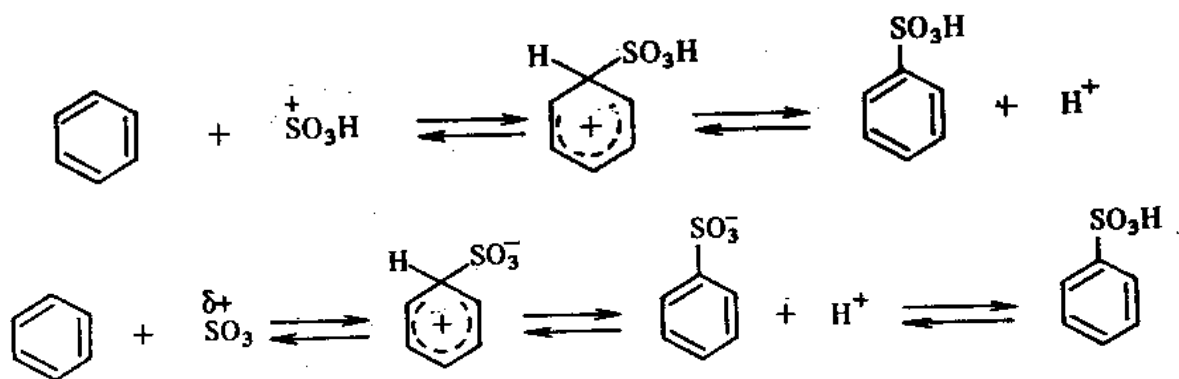
Реакции, сопровождающиеся замещением водорода ядра сульфогруппой, относят к сульфированию. Открытие реакции сульфирования принадлежит В. Бранду, который в 1819 г. осуществил синтез сульфопроизводного нафталина.

Специфика этого процесса в отличие от других электрофильных реакций заключается в том, что он носит обратимый характер:



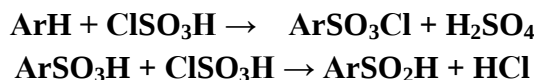
МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

В зависимости от условий сульфирования в качестве сульфлирующих агентов могут выступать различные частицы, однако во всех случаях процесс протекает через стадию образования σ -комплекса:



Наиболее распространенным сульфирующим агентом является серная кислота различной концентрации (купоросное масло с содержанием 92 - 93 % H_2SO_4 или моногидрат — 98 - 100 % H_2SO_4). Для трудно сульфируемых соединений применяют олеум с различным содержанием оксида серы (VI), обычно до 25 % SO_3 или с 65 % SO_3 . Олеум, содержащий 40 % SO_3 , при обычной температуре является твердым веществом, поэтому он неудобен в обращении и из него путем разбавления моногидратом получают менее концентрированные растворы.

Сульфирующим агентом служит также хлорсульфоновая кислота ClSO_3H (монохлорангидрид серной кислоты). Однако ее применение требует точной дозировки в соответствии со стехиометрией данной реакции, так как избыток приводит к образованию сульфохлорида:

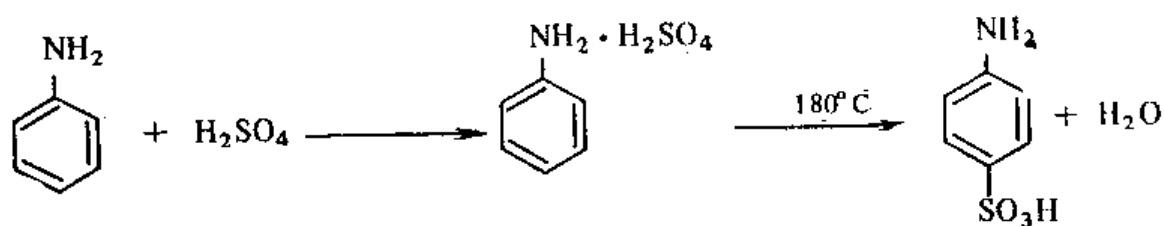


Для проведения сульфирования в газовой фазе используется триоксид серы. Менее распространенные сульфирующие агенты — соли сернистой кислоты и кислые соли серной кислоты. Сульфирование соединений, требующих мягких условий, осуществляют пиридинсульфотриоксидом $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SO}_2$.

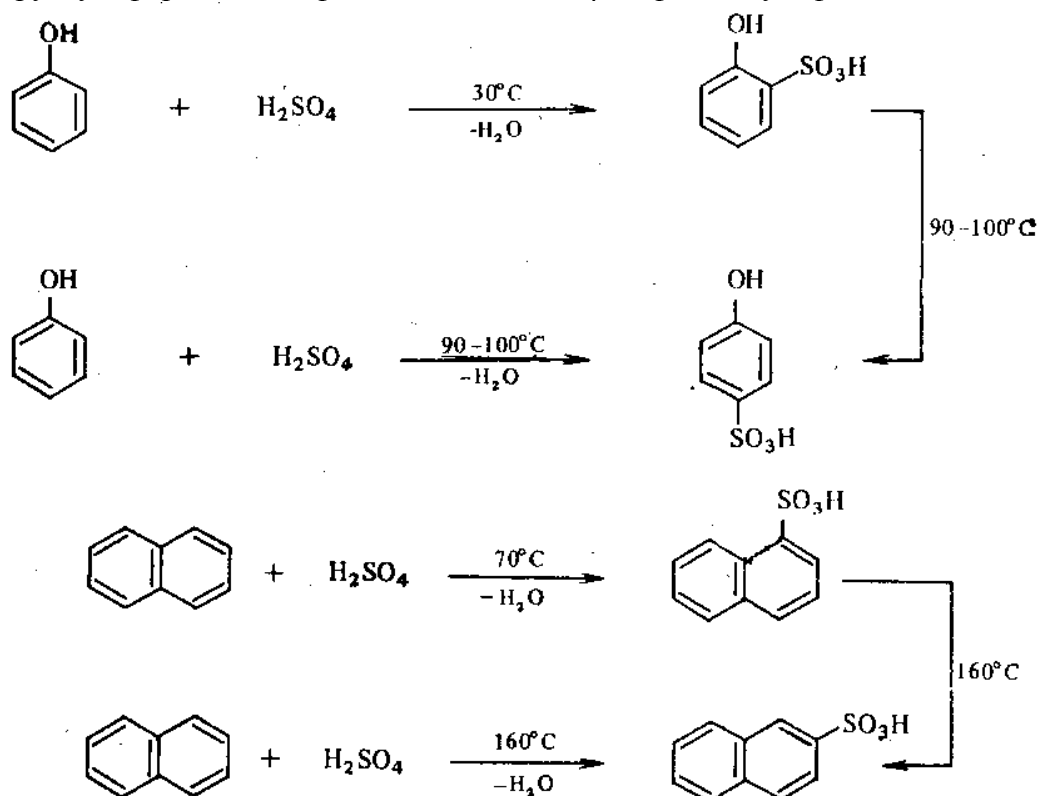
УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ

Влияние строения субстрата на реакцию. Этот фактор является весьма существенным в процессе сульфирования. Заместители первого рода в общем облегчают электрофильную атаку сульфогруппой, направляя ее вхождение в о- и п-положения. В этом случае достаточно использования купоросного масла или моногидрата. Заместители второго рода затрудняют электрофильные реакции, ориентируя SO_3H -группы в м-положение. Для сульфирования таких соединений применяют олеум. Так, для получения бензолсульфокислоты бензол необходимо сульфировать олеумом при нагревании, в то время как толуол сульфируется моногидратом, а фенол — просто концентрированной серной кислотой.

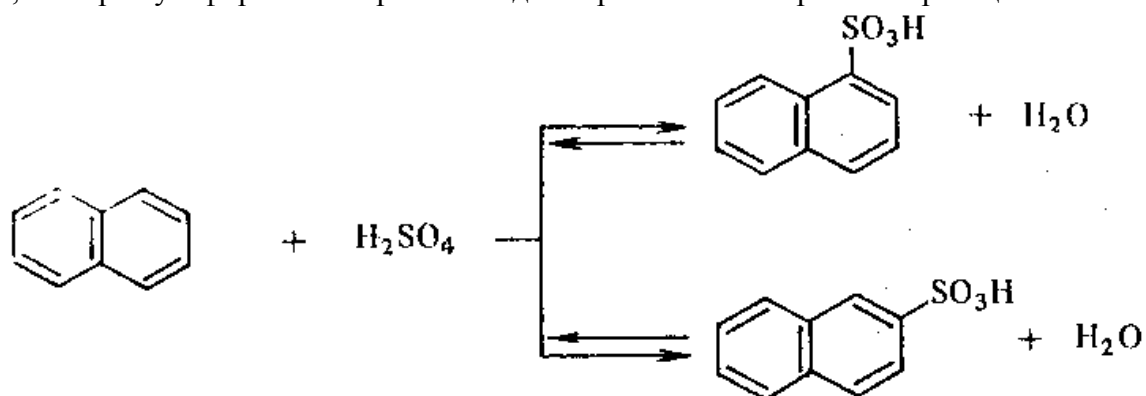
Следует учитывать своеобразие реакций сульфирования анилина и нафтиламина. При эквимолекулярных соотношениях серной кислоты и амина образующаяся сернокислая соль при нагревании переходит соответственно в сульфаниловую и нафтионовую кислоты:



Температура реакции. В зависимости от температуры реакция сульфирования протекает с образованием моно-, ди- или полисульфопроизводных. Кроме того, температурный фактор существенно влияет на место вхождения сульфогруппы в ароматическое ядро. Так, сульфирование фенола в зависимости от температуры приводит к *o*- или *p*-изомеру, сульфирование нафталина — к α - или β -нафталинсульфокислоте:



Превращение одного изомера в другой при повышении температуры объясняется тем, что при сульфировании протекают две параллельные обратимые реакции по схеме:

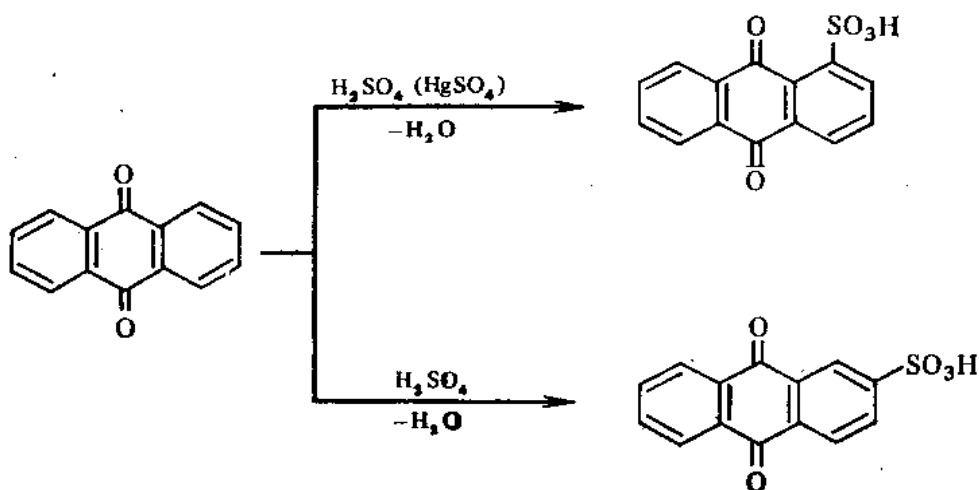


Соблюдение температурных пределов чрезвычайно важно также и потому, что повышение температуры приводит к побочным процессам окисления и конденсации.

Концентрация сульфировующего агента. При сульфировании этот фактор играет первостепенную роль. Вследствие значительного уменьшения скорости сульфирования по мере разбавления серной кислоты водой, выделяющейся в ходе реакции, при некоторой концентрации сульфировующего агента реакция практически останавливается. Поэтому сульфирование приходится проводить в избытке серной кислоты, чтобы избежать уменьшения ее концентрации в растворе. В практике такую концентрацию серной кислоты, выражаемую в процентах SO_3 , обозначают как π сульфирования.

Следует отметить, что концентрация сульфировующего агента влияет и на место вхождения сульфогруппы в ароматическое ядро. Установлено, например, что для получения α -нафталинсульфоокислоты необходимо использовать более концентрированную серную кислоту, чем для синтеза β -изомера.

Влияние катализатора. Вопрос о значении катализаторов в процессе сульфирования изучен недостаточно. Между тем их роль в целенаправленном синтезе сульфопроизводных несомненна. Еще в 1891 г. М.А. Ильинский установил каталитическое действие солей ртути, которые влияют не только на скорость, но и на место вхождения сульфогруппы в молекулу антрахинона. Сульфирование антрахинона в присутствии ионов ртути приводит к α -антрахинонсульфоокислоте, а без катализатора – к β -изомеру:



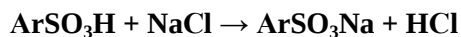
Среди других катализаторов исследованы также SiSO_4 , NH_4VO_3 , K_2CrO_4 , V_2O_5 , I_2 , FeCl_3 . Последний особенно эффективен для повышения выходов ди- и трисульфокислот нафталина.

Перемешивание. Реакцию сульфирования проводят, как правило, при перемешивании. Использование эффективных мешалок позволяет ускорить гетерофазные процессы сульфирования. Для жидких реакционных масс (сульфирование бензола, толуола) применяются пропеллерные мешалки, для масс средней вязкости (сульфирование нафталина) — якорные мешалки. Твердые исходные продукты, если их вводят нерасплавленными, должны быть хорошо измельчены, чтобы реакция протекала с одинаковой скоростью с каждой частью прибавляемого сульфорируемого вещества. Порядок прибавления компонентов может быть различным в зависимости от целей и условий сульфирования.

Выделение сульфопроизводных. Получение в свободном виде ароматических сульфокислот представляет большие трудности, поскольку все они являются, сильны-

ми кислотами. Кроме того, большинство из них хорошо растворимо в серной кислоте и воде.

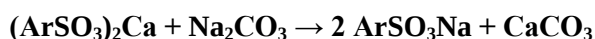
Наиболее распространенным методом выделения является высаливание — внесение реакционной массы в раствор поваренной соли или добавление последней к разбавленной водой реакционной массе. Этот прием позволяет перевести сульфокислоту в натриевую соль:



Иногда при высаливании хлоридом натрия кислый раствор предварительно частично нейтрализуют. Из других солей для высаливания применяют сульфаты натрия и магния.

Некоторые сульфокислоты образуют малорастворимые в реакционной смеси соли с другими катионами (Mg, Fe); такие сульфопроизводные выделяют в виде солей этих металлов.

В практике выделения пол и сульфокислот применяют перевод последних в кальциевые и бариевые соли, которые в отличие от сульфатов кальция и бария хорошо растворимы в воде. Водные растворы этих солей затем обрабатывают содой и получают натриевую соль:



Меры предосторожности. Синтезы, проводимые с олеумом, необходимо выполнять в вытяжном шкафу! При выделении продуктов реакционную массу выливать в воду или на лед, а не наоборот. Приготовление серной кислоты требуемой концентрации осуществлять в перчатках и в защитных очках.

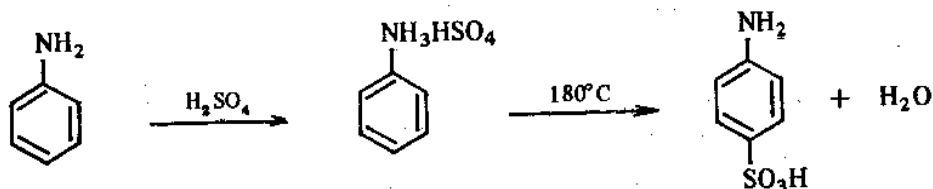
1. Сульфаниловая кислота

Реактивы:

Анилин — 9,3 г;
серная кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) — 5,5 мл;
гидроксид натрия - 4 г;
соляная кислота ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$);
активированный уголь.

Посуда и оборудование:

фарфоровая чашка;
стакан вместимостью 250, мл;
колба коническая вместимостью 250 мл;
воронка коническая.



(Работу проводят в вытяжном шкафу!)

В фарфоровой чашке небольшими порциями смешивают и тщательно растирают анилин с серной кислотой. Полученную соль нагревают на плитке с закрытым нагревательным элементом в течение 1... 2 ч. Чашка должна быть расположена на высоте 2—

3 см над плиткой. Твердая масса становится серо-фиолетовой. Проба ее при растворении в щелочи не должна выделять анилин в виде капель.

Еще горячую сульфаниловую кислоту измельчают и помещают раствор 4 г гидроксида натрия в 36 мл воды. Смесь кипятят 5 мин с активированным углем фильтруют подкисляют соляной кислотой по конго красному (до pH3). Выпавшие при охлаждении кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из воды. Продукт сушат между листами фильтровальной бумаги.

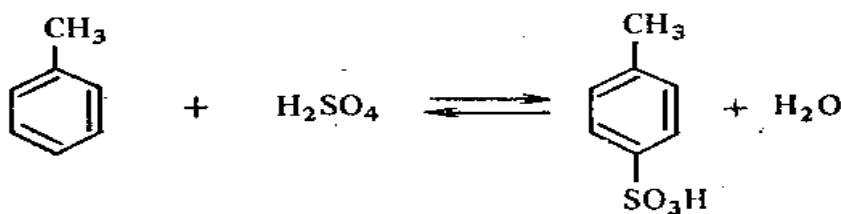
Выход 10...12 г (60...70 % от теоретического).

Сульфаниловая кислота (п-аминобензолсульфокислота) — бесцветное кристаллическое вещество;

T пл. 286...288 °C (с разложением);

Труднорастворима в большинстве органических растворителей и холодной воде (1,08 г в 100 мл при 20 °C), умереннорастворима в горячей воде (6,67 г в 100 мл при 100 °C). Кристаллизуется из воды при 0...21 °C в виде дигидрата, при 21...40 °C в виде моногидрата, выше 40 °C выпадает безводная кислота.

2. п-Толуолсульфокислота



Реактивы:

Толуол – 32 мл;

серная кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) - 19 мл;

активированный уголь - 1 г;

лед.

Посуда и оборудование:

колба круглодонная вместимостью 200 мл;

холодильник обратный;

стакан вместимостью 500 мл;

баня водяная;

прибор для получения хлороводорода;

фильтр Шотта;

эксикатор с концентрированной серной кислотой.

В круглодонную колбу вместимостью 200 мл, снабженную обратным холодильником, помещают толуол и серную кислоту, смесь нагревают до кипения. Слабое кипение толуола поддерживают в течение 1 ч, хорошо перемешивая смесь, для чего колбу встряхивают каждые 2...3 мин. Через час слой толуола почти исчезает, что служит признаком конца реакции. Теплую реакционную смесь выливают в стакан, в котором находится 100 мл воды; колбу споласкивают небольшим количеством воды. В раствор добавляют 1 г активированного угля и кипятят под тягой на электроплитке с закрытой спиралью до обесцвечивания. Затем уголь отфильтровывают, а раствор упаривают на

водяной бане до 50 мл. (После этого его охлаждают льдом до 5...7 °С и насыщают газообразным хлороводородом для осаждения л-толуолсульфокислоты. При осаждении соляной кислотой выход резко понижается.

Выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронке Шотта, тщательно отжимают и помещают в эксикатор над концентрированной серной кислотой. Одновременно в эксикатор ставят стаканчик с твердой щелочью (осторожно!) для поглощения хлороводорода. Высушивание продолжается в течение нескольких дней.

Выход 35... 40 г (67... 77 % от теоретического).

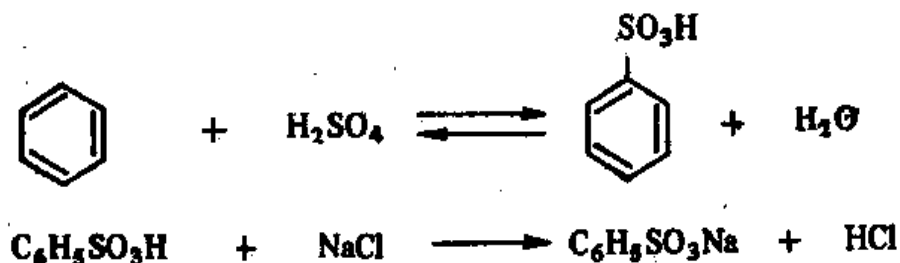
Тпл. 104... 105 °С.

п-Толуолсульфокислота образует бесцветные гигроскопические кристаллы моногидрата Безводная кислота кипит при 140°С (2,66 кПа, или 20 мм рт.ст.),*

Тпл. 104... 105 °С.

Хорошо растворяется в воде, спирте, эфире.

3. Бензолсульфокислота (натриевая соль)



Реактивы:

Бензол — 7,8 г (9 мл);

олеум (5...8%-ный) — 30 г (16 мл);

хлорид натрия, 30%-ный раствор.

Посуда и оборудование:

колба трехгорлая вместимостью 50 мл;

воронка капельная;

стакан вместимостью 200 мл;

мешалка;

баня водяная.

(Работу проводить в вытяжном шкафу!)

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и капельной воронкой, загружают 30 г (16 мл) олеума, охлаждают водой и постепенно, за 10... 15 мин, при перемешивании мешалкой и охлаждении прибавляют по каплям 7,8 г (9 мл) бензола. После растворения всего углеводорода смесь оставляют стоять 0,5 ч. Если при стоянии на поверхности серной кислоты появятся капли бензола, то смесь снова перемешивают до полного его растворения.

После окончания реакции смесь переливают в капельную воронку, из которой медленно, при перемешивании, ее прибавляют к 100 мл насыщенного при комнатной температуре раствора хлорида натрия, находящегося в стакане, охлаждаемом льдом.

Через некоторое время выделяется бензолсульфокислый натрий. Выдержав 1...2 ч, продукт реакции отфильтровывают, промывают небольшим количеством охлажденного льдом насыщенного (30%-ного) раствора хлорида натрия и сушат в сушильном шкафу при 110 °С.

Выход 15 г (~80 % от теоретического).

Бензолсульфокислый натрий не плавится; загрязнен хлоридом натрия. Хорошо растворим в воде, умеренно — в этиловом спирте. Для очистки от хлорида натрия бензолсульфокислый натрий можно перекристаллизовать из абсолютного этилового спирта.

VI. ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

Галогенированием называется реакция введения одного или нескольких атомов галогена в молекулу органического соединения. В зависимости от природы галогена различают фторирование, хлорирование, бромирование и иодирование, а в зависимости от количества вводимого галогена — моно-, ди- и полигалогенирование.

Методы введения галогена в органическое соединение могут быть разделены на две группы:

1) прямое галогенирование — замещение атома водорода галогеном, а также присоединение галогенов и галогеноводородов по месту разрыва кратных связей;

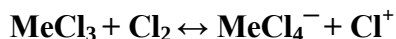
2) не прямое галогенирование — замещение атомами галогена гидроксильной группы, кислорода карбонильной группы и диазогруппы органических соединений.

Прямое галогенирование

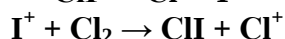
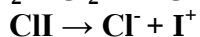
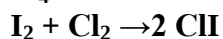
Прямое галогенирование, широко распространенный в органическом синтезе метод, открыт в 1839 г. А.А. Воскресенским, который хлорированием бензохинона получил трихлорбензохинон.

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

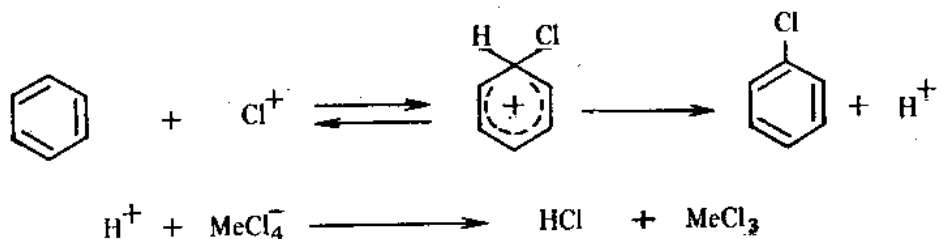
В зависимости от условий галогенирования процесс протекает по разным механизмам. Так, галогенирование ароматических углеводородов в присутствии галогенидов железа, алюминия, сурьмы, способствующих образованию галоген-катиона, протекает по электрофильному механизму замещения. На примере хлорирования схема выглядит так:



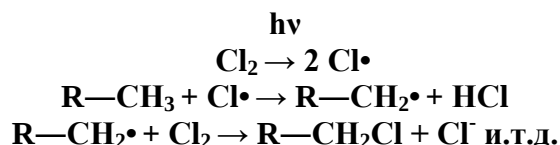
В качестве катализатора могут быть использованы серная кислота и иод:



Замещение атома водорода ядра хлором протекает через стадию образования σ -комплекса:



Механизм галогенирования гомологов бензола в боковую цепь и предельных углеводородов носит радикально-цепной характер. Под действием кванта света или инициаторов радикальных реакций происходит гомолитический разрыв связи в молекуле галогена с образованием соответствующих радикалов, которые далее вступают во взаимодействие с углеводородом:



По радикальному механизму протекает также присоединение галогена по месту разрыва кратных связей алифатических и ароматических соединений.

ГАЛОГЕНИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ

Прямое галогенирование осуществляют с помощью галогенов (Cl_2 , Br_2 , I_2) или смешанных галогенов (BrCl , FeCl_3 , ICl и т. д.).

Для получения фторароматических соединений используют реакцию замещения атомов хлора в ароматическом ядре фтором с помощью фторидов кобальта и сурьмы (CoF_3 , SbF_3 , SbF_5).

УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ

Порядок прибавления реагентов. В лабораторной практике чаще всего проводят реакции бромирования и хлорирования. В этих случаях, как правило, галогенирующий агент прибавляют к субстрату. Прибавление ведут малыми порциями с учетом равномерного выделения галогеноводорода. Это устраняет возможность бурного протекания реакции, которое может сопровождаться выбросом.

Температура реакции. Реакция галогенирования является экзотермической, поэтому прибавление галогена в реакционную смесь проводят при комнатной температуре. Для завершения процесса реакционную массу непродолжительное время нагревают.

Растворители. Если субстрат является твердым веществом, необходимым условием осуществления процесса является использование растворителей. Для этой цели применяют метиловый и этиловый спирты, хлороформ, тетрагидрофуран, воду и др. Применение того или иного растворителя зависит от того, насколько легко субстрат вступает в реакцию галогенирования. Например, в неполярных растворителях галогены реагируют с бензолом очень медленно, в полярных, когда молекула галогена поляризуется, электрофильное замещение облегчается.

Перемешивание. Эффективность перемешивания определяется реакционной способностью субстрата. Трудногалогенируемые соединения, особенно при проведении реакции в гетерогенных условиях, требуют применения энергичного перемешивания. В гомогенной среде с участием катализаторов можно ограничиваться периодическим встряхиванием реакционной массы.

Строение субстрата. Реакция галогенирования очень чувствительна к влиянию заместителя в ядре. Донорные группы (OH , NH_2) настолько облегчают замещение атомов водорода в ядре, что 2,4,6-трибромфенол и 2,4,6-триброманилин образуются при воздействии соответственно на фенол и анилин бромной водой при комнатной температуре. Акцепторные заместители затрудняют вхождение галогена в ядро, поэтому необходимо использовать нагревание и катализаторы.

Катализаторы реакции. Роль катализатора в процессе галогенирования чрезвычайно велика. В зависимости от его природы замещение протекает либо по электрофильному, либо по радикальному механизму. Для введения галогена в ядро используют хлориды или бромиды железа, алюминия, сурьмы, а также серную кислоту и иод. При получении производных, содержащих атомы галогена в боковой цепи, реакцию инициируют пероксидами или светом.

ПРЯМОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ВОДОРОДА НА ГАЛОГЕН.

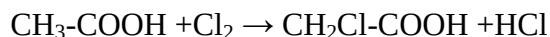
При реакциях прямого замещения водорода на галоид обычно получается смесь различных продуктов. С одной стороны, замещению могут подвергаться атомы водорода, находящиеся у различных атомов углерода, что приводит к образованию смеси изомеров, часто весьма сложной. С другой стороны, замещаться может не один, а последовательно несколько атомов водорода, что приводит к образованию смеси моно-, ди- и тригалоидопроизводных. Поэтому для синтеза галоидопроизводных жирного ряда реакция прямого замещения может быть использована лишь в тех случаях, когда в молекуле исходного продукта один из атомов водорода способен замещаться на атом галоида значительно легче по сравнению с другими. Так, в карбоновых кислотах особенно легко замещается атом водорода при α -атоме углерода; другие изомеры при этом не получаются. Ниже в качестве примера реакции замещения атома водорода при α -атоме углерода кислоты описан синтез монохлоруксусной кислоты.

Более широко используется реакция прямого замещения для синтеза галоидопроизводных ароматического ряда, где удастся, соблюдая соответствующие условия, достигнуть замещения атома водорода, находящегося у того или иного определенного атома углерода, и получить достаточно однородный продукт реакции.

Реакция замещения водорода на галоид сильно ускоряется при нагревании, под действием света (особенно ультрафиолетовых лучей) и в присутствии катализаторов; в качестве последних применяют иод, железо, хлористый или бромистый алюминий и др. Прямое замещение водорода на иод может быть осуществлено в том случае, если приняты меры к удалению образующейся при реакции иодистоводородной кислоты, так как последняя способна восстанавливать получаемое галоидопроизводное.

1. Монохлоруксусная кислота

Образование монохлоруксусной кислоты, протекающее согласно уравнению:



значительно облегчается в присутствии пятихлористого фосфора. Последний образуется в процессе самой реакции при взаимодействии красного фосфора с хлором. Наряду с монохлоруксусной кислотой получается некоторое количество ди- и трихлоруксусной кислоты, от которых основной продукт реакции освобождается перегонкой или кристаллизацией.

Реактивы:

Уксусная кислота ледяная.....60 г (1 моль);

хлор (из баллона);

красный фосфор.

При работе с монохлоруксусной кислотой следует соблюдать осторожность, так как она сильно разъедает кожу.

В круглодонную короткогорлую колбу емкостью 100-150 мл помещают смесь ледяной уксусной кислоты и 5 г красного фосфора. При помощи двугорлой насадки колбу соединяют с обратным холодильником. В прямой отросток насадки вставляют стеклянную трубку для пропускания хлора. Прибор устанавливают на хорошо освещенном месте, лучше всего на прямом солнечном свете, так как скорость хлорирования сильно зависит от освещения. Колбу нагревают на кипящей водяной бане и пропускают сильную струю хлора из баллона (нужно по возможности избегать резиновых соединений,

так как резина быстро разрушается хлором). Выделяющийся при реакции хлористый водород и непрореагировавший хлор или поглощают раствором щелочи, или при помощи стеклянной трубки отводят в хорошо действующую тягу. Пропускание хлора ведут до тех пор, пока охлажденная проба (взятая в пробирку) не будет застывать при потирании стеклянной палочкой стенок пробирки. В зависимости от интенсивности освещения реакция заканчивается через 6 - 12 ч.

Продукт реакции перегоняют под тягой из перегонной колбы с воздушным холодильником. Сначала перегоняется хлористый и неизменная уксусная кислота, а в пределах 150 - 200° переходит монохлоруксусная кислота. Эту фракцию собирают отдельно и охлаждают ее ледяной водой. При помешивании стеклянной палочкой монохлоруксусная кислота закристаллизовывается; образовавшиеся кристаллы быстро отфильтровывают на воронке Бюхнера и на фильтре же отжимают пестиком или шпателем. Фильтровать надо быстро, так как кристаллы монохлоруксусной кислоты постепенно расплываются на воздухе. Фильтрат перегоняют еще раз, собирая фракцию, кипящую в пределах 170 - 200° при охлаждении ее удается получить еще некоторое количество кристаллов монохлоруксусной кислоты. Их присоединяют к первой порции кристаллов и перегоняют еще раз, собирая фракцию, кипящую в пределах 155 - 190°.

Выход 30-45 г.

Монохлоруксусная кислота кипит при 189°, при охлаждении застывает в кристаллы, плавящиеся при 61,5°.

Она легко растворима в воде; кристаллы ее расплываются во влажном воздухе.

Монохлоруксусная кислота может быть использована для синтеза гликоля.

2. Бромбензол

Замещение атома водорода в бензольном ядре атомом брома



идет относительно легко, особенно в присутствии катализаторов, в качестве которых чаще всего применяют железо или алюминий.

Наряду с монобромбензолом получается небольшое количество *о*- и *п*-дибромбензола, от которых (как имеющих более высокую температуру кипения) основной продукт реакции может быть освобожден перегонкой. Для более полного использования брома бензол берут в небольшом избытке.

Реактивы:

Бензол.....22 мл или 19,4 г (около 0,25 моля);

бром.....10 мл или 31,4 г (около 0,2 моля);

железные опилки;

едкий натр;

хлористый кальций;

спирт.

Круглодонную колбу емкостью 150-200 мл при помощи двугорлой насадки соединяют с капиллярной воронкой и обратным холодильником. К холодильнику присоединяют изогнутую трубку, конец которой опускают в колбу с водой, служащей для поглощения образующегося при реакции бромистого водорода. Конец трубки должен находиться над поверхностью воды, в противном случае вода будет втянута в прибор.

В колбу вносят 0,5 г железных опилок, приливают бензол и затем постепенно, при помешивании, прибавляют бром через капельную воронку. Обычно реакция начинается не сразу; поэтому вначале не следует прибавлять слишком много брома. После того как начнется выделение бромистого водорода, приливают остальное количество брома, притом с такой скоростью, чтобы реакция не стала слишком бурной. Для окончания реакции колбу непродолжительное время нагревают на водяной бане.

Подученный продукт переносят в делительную воронку, промывают водой, разбавленным раствором едкого натра, еще раз водой, переливают в сухую колбу, сушат прокаленным хлористым кальцием, после чего перегоняют из небольшой перегонной колбы, применяя воздушный холодильник. Фракцию, перешедшую в пределах 140-170°, перегоняют вторично, собирая фракцию, кипящую в пределах 154-160°.

Выход около 13 г.

Чистый бромбензол представляет собой тяжелую жидкость, кипящую при 156,2°

$d = 1,4914$;

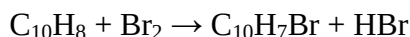
$n = 1,5598$.

В остатке, не перегнавшемся при 170°, содержится *o*- и *n*-дибромбензол. Для выделения последнего еще горячую жидкость выливают на часовое стекло, и после застывания отжимают кристаллы между листами фильтровальной бумаги (для отделения жидкого *o*-бромбензола); перекристаллизацией из небольшого количества кипящего спирта получают чистый *n*-дибромбензол в виде крупных бесцветных кристаллов, плавящихся при 89°.

Выход около 1 г.

3. α -Бромнафталин

α -Бромнафталин получается в результате бромирования нафталина



Бромирование можно проводить или в водной среде, или же в органическом растворителе; в последнем случае получаются несколько лучшие выходы. В качестве растворителей применяют четыреххлористый углерод или ледяную уксусную кислоту.

а) Бромирования нафталина в водной среде

Реактивы:

нафталин.....25,6 г (0,2 моля);

бром.....10 мл или 31,4 г (около 0,2 моля);

хлористый кальций.

В стакане емкостью 200 мл нагревают тонко растертый нафталин с 40 мл воды до 40-50° и при энергичном перемешивании, следя за тем, чтобы поддерживалась указанная температура, добавляют по каплям бром из капельной воронки; трубка последней должна доходить до дна стакана. После того как весь бром прибавлен, продолжают перемешивание до тех пор, пока не исчезнет окраска брома. Выделившееся тяжелое масло отделяют при помощи делительной воронки, переносят в колбу емкостью 150-200 мл и перегоняют с перегретым до 130° паром, пока не соберется 70-90 мл дистил-

лята. Колбу при этом целесообразно подогревать на масляной бане, нагретой до 145-150°. С перегретым паром удаляется большая часть не вступившего в реакцию нафталина.

Остаток в колбе высушивают хлористым кальцием и перегоняют в вакууме. Бромнафталин перегоняется в пределах 132-135° при остаточном давлении 12 мм в пределах 145-148° при остаточном давлении 20 мм. Из нижекипящей фракции при охлаждении выделяется нафталин, а из вышекипящей - дибромнафталин. Если жидкость отделить отсасыванием от кристаллов, соединить и перегнать еще раз в вакууме, то можно выделить еще некоторое количество бромнафталина.

Выход 20-21 г.

Темп. кип. 281,1°

d = 4865;

n = 1,6582.

б) Бромирование нафталина в уксусной кислоте

Реактивы:

Нафталин.....12,8 г (0,1 моля);

бром.....5 мл или 15,7 г (около 0,1 моля);

уксусная кислота.

В перегонную колбу емкостью 50 мл помещают нафталин и 25 мл ледяной уксусной кислоты; колбу закрывают пробкой с маленькой капельной воронкой, конец трубки которой должен быть погружен в жидкость. Для поглощения выделяющегося бромистого водорода к отводной трубке колбы присоединяют изогнутую стеклянную трубку; конец ее опускают в колбу с водой, следя за тем, чтобы он находился над поверхностью воды.

Колбу нагревают на кипящей водяной бане и постепенно, при помешивании, начинают приливать бром через капиллярную воронку. Спустя некоторое время начинается выделение бромистого водорода. Приливание брома ведут с такой скоростью, чтобы бромистый водород не увлекал за собой паров брома. Примерно через 20 мин. приливание брома заканчивают и после этого колбу нагревают на кипящей бане еще 3-4 часа, до почти полного прекращения выделения бромистого водорода.

По окончании реакции колбу соединяют с воздушным холодильником и, заменив капельную воронку термометром, отгоняют избыток уксусной кислоты. Перегонку следует вести под тягой, так как при этом выделяется бромистый водород, в качестве приемника применяют мерный цилиндр. После того как отгонится около 20 мл уксусной кислоты перегонку прерывают и удаляют воздушный холодильник, дальнейшую перегонку ведут без холодильника. В пределах 120-220° отгоняются остаток уксусной кислоты и большая часть не вошедшего в реакцию нафталина. При 220-270° переходит небольшое количество нафталина в смеси с бромнафталином. Когда температура достигнет 270°, меняют приемник, усиливают нагревание и в пределах 270-282° перегоняют бромнафталин.

Выход 12-13 г.

Перегнанный при атмосферном давлении бромнафталин темнеет при стоянии, поэтому лучше еще раз перегнать его в вакууме. В этом случае в качестве приемника следует взять маленькую колбу Кляйзена, из которой, не переливая продукт, можно вести

перегонку в вакууме. Целесообразно также, отогнав большую часть уксусной кислоты при атмосферном давлении, дальнейшую перегонку провести в вакууме, собирая фракцию, переходящую в пределах 140-150° при 20 мм остаточного давления.

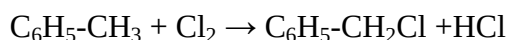
В остатке от перегонки содержится 1,4-дибромнафталин. Его можно очистить перекристаллизацией из четыреххлористого углерода.

Чистый препарат плавится при 79-80°.

4. Хлористый бензил

Направление реакции взаимодействия гомологов бензола с галоидами зависят от условий опыта. При умеренной температуре, в отсутствие прямого солнечного света и при наличии соответствующих катализаторов (железа, амальгамированного алюминия) происходит замещение в ядре. При нагревании же и при действии солнечного света замещение идет почти исключительно в боковой цепи.

Образование хлористого бензила идет согласно уравнению:



Скорость этой реакции сильно повышается с повышением интенсивности освещения: ускоряющее влияние оказывает также пятихлористый фосфор.

Реактивы:

Толуол.....53 мл или 46 г (0,5 моля);

хлор (из баллона);

пятихлористый фосфор.

Прибор собирают по схеме, приведенной при описании получения монохлоруксусной кислоты. Для пропускания хлора берут более широкую трубку и в нее помещают термометр, шарик которого должен находиться ниже уровня жидкости в колбе. Чтобы термометр не выпадал из трубки, ее на высоте 1 см от конца слегка сплющивают. Для этого нагревают трубку до размягчения и осторожно сжимают стекло щипцами.

Толуол, к которому добавляют 2,5 г пятихлористого фосфора, нагревают до кипения на воздушной бане или на сетке и пропускают на солнечном свете сильную струю сухого хлора до тех пор, пока температура реакционной смеси не достигнет 160°. В зависимости от интенсивности освещения реакция заканчивается в течение 1-6 час. По окончании реакции прекращают пропускание хлора и нагревание из той же колбы (под тягой) перегоняют продукт реакции, присоединив к колбе небольшой дефлегматор и длинный воздушный холодильник. Сначала перегоняется на прореагировавший толуол (кипит при 111°); когда температура достигнет 160°, меняют приемник и собирают фракцию, кипящую в пределах 160-190° и содержащую основную массу хлористого бензила. Вышекипящие фракции содержат хлористый бензилиден $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}$ и бензотрихлорид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$. Среднюю фракцию еще раз перегоняют с дефлегматором, собирая продукт, переходящий при 170-180° и представляющий собой почти чистый хлористый бензил.

Выход около 35-40 г.

Более чистый препарат можно получить, перегнав полученный продукт еще раз в вакууме; собирают фракцию, перегоняющуюся при 63-68° при 12 мм остаточного давления.

Чистый хлористый бензил представляет собой бесцветную жидкость; действует раздражающе на слизистые оболочки глаз.

Темп. кип. 179,4°;

d = 1,1002;

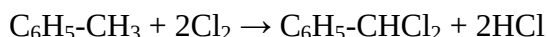
n = 1,5415.

Препарат может быть использован для синтеза фенилуксусной кислоты.

Атом галоида в боковой цепи обладает значительно большей подвижностью по сравнению с атомом галоида в ядре. Это различие легко обнаружить следующим опытом: в двух пробирках нагревают по несколько капель хлористого бензила и бромбензола со спиртовым раствором азотнокислого серебра. Раствор хлористого бензила быстро мутнеет вследствие образования хлористого серебра; бромбензол с азотнокислым серебром не реагирует.

5. Хлористый бензилиден (бензальхлорид)

Образование хлористого бензилидена идет согласно уравнению:



Реактивы:

Толуол.....53 мл или 46 г (0,5 моля);

Хлор (из баллона);

Пятихлористый фосфор.

Синтез проводят совершенно так же, как и получение хлористого бензила; хлор пропускают до тех пор, пока температура кипения не достигнет 190°, на что требуется при достаточно хорошем освещении около 6 час. Продукт реакции представляет собой смесь неизмененного толуола, хлористого бензила, хлористого бензилидена и бензотрихлорида. Смесь перегоняют с дефлегматором, и фракцию, перешедшую в пределах 160-225°, перегоняют еще раз, собирая чистый продукт, кипящий при 180-220°.

Выход около 35 г.

Чистый хлористый бензилиден кипит при 205,2°,

d = 1,2557.

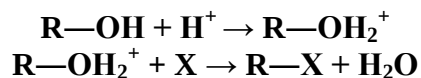
Препарат может быть использован для получения бензойного альдегида.

2. Непрямое галогенирование

Среди значительного числа методов непрямого введения галогена в органическое соединение наиболее простым является получение алкилгалогенидов из спиртов путем взаимодействия последних с галогеноводородными кислотами. Следует отметить, что в большинстве случаев используют не свободные кислоты, а их соли, которые с серной кислотой в процессе реакции образуют соответствующие галогеноводороды.

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Замещение гидроксильной группы спирта галогеном протекает по нуклеофильному механизму. Необходимым условием реакции является предварительная протонизация спирта:



ГАЛОГЕНИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ

При непрямом галогенировании применяют галогеноводородные кислоты и кислородсодержащие кислоты галогенов либо их соли с щелочными металлами. Для галогенирования кислородсодержащих органических соединений используют также галогенпроизводные фосфора (PCl_3 , PBr_3 , PCl_5 , PBr_5 , POCl_3 и т. д.), серы (SOCl_2 , SO_2Cl_2), фосген COCl_2 .

УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ

Порядок прибавления реагентов. Использование солей галогеноводородных кислот значительно упрощает синтез алкилгалогенидов, однако необходимо создавать условия для равномерного расходования галогеноводорода, образующегося в момент реакции галогенида щелочного металла с серной кислотой. Для этого к смеси спирта и серной кислоты добавляют малыми порциями галогенид щелочного металла. Положительный результат, может быть, достигнут и при добавлении по каплям серной кислоты к смеси спирта и соли. Во всех случаях во избежание образования эфира серной кислоты к реакционной смеси добавляют воду, которая способствует также растворению образующегося галогеноводорода.

Температура реакции. Кроме увеличения скорости процесса нагревание реакционной смеси позволяет также обеспечить удаление из сферы реакции алкилгалогенида, если его температура кипения ниже 100°C , а в случае высококипящего продукта — отгонку воды. Галогенирование вторичных и третичных спиртов проводят при возможно более низкой температуре во избежание образования алкенов.

Влияние природы реагирующих компонентов. Реакционная способность галогеноводородных кислот понижается в ряду $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$. Иодоводородная и бромоводородная кислоты реагируют в большинстве случаев легко, тогда как хлороводородная малоактивна. Повысить реакционную способность соляной кислоты можно прибавлением хлорида цинка.

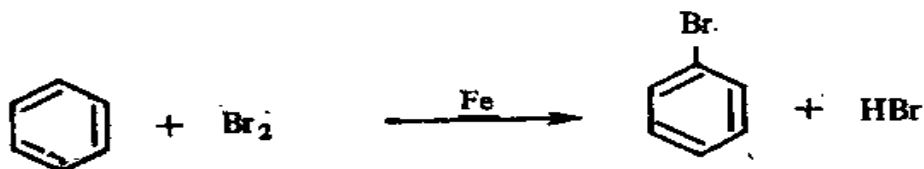
Необходимо помнить, что при реакции иодирования иодоводород может восстанавливать образовавшийся иодистый алкил до углеводорода. Особенно легко эта реакция протекает у третичных спиртов. В таких случаях используют спирт, иод и красный фосфор.

Реакционная способность спиртов понижается с возрастанием длины цепи. Скорость замещения гидроксильной группы галогеном увеличивается при переходе от первичных спиртов к третичным.

Выделение продуктов галогенирования. В зависимости от агрегатного состояния продуктов реакции приемы выделения их ничем не отличаются от традиционных. Во всех случаях целевые продукты многократно промывают водой, раствором соды, вновь водой до нейтральной реакции. Жидкие вещества сушат прокаленным хлоридом кальция и перегоняют. Твердые подвергают перекристаллизации.

Меры предосторожности. Синтезы с применением галогенов и галогеноводородов необходимо проводить только в вытяжном шкафу! В работе с бромом использование резиновых перчаток, надетых на рукава халата, обязательно! Выделяющийся в процессе Прямого галогенирования галогеноводород необходимо подвергать нейтрализации содой или гидроксидами щелочных и щелочно-земельных металлов.

6. Бромбензол



Реактивы:

Бензол — 22 г (25 мл);
бром—37,2 г (12 мл);
железные опилки— 0,5 г;
хлорид кальция (безводный).

Посуда и оборудование: колба круглодонная вместимостью 200 мл; форштос двурогий; капельная воронка; делительная воронка; холодильник водяной; баня водяная; термометр.

(Работу проводить в вытяжном шкафу!)

Круглодонную колбу снабжают двурогим форштосом, в вертикальный отвод которого вставляют капельную воронку, а в наклонный — обратный холодильник. В верхний конец холодильника вставляют изогнутую стеклянную трубку, к концу которой присоединена небольшая воронка, опущенная, в стакан с водой так чтобы она не касалась жидкости.

В колбу вносят 0,5 г железных опилок, 22 г бензола и прибавляют из капельной воронки, кран которой смазан фосфорной кислотой, по каплям 37,2 г брома. Обычно реакция начинается после прибавления небольшого количества брома при легком встряхивании колбы. Как только начнется выделение бромоводорода, скорость прибавления брома можно увеличить, следя, чтобы течение реакции было равномерным и интенсивным, но не бурным. Введя весь бром, продолжают перемешивание. Если реакция к концу слишком замедлится, то для завершения ее колбу нагревают на водяной бане, постепенно повышая температуру до 60... 70 °С (термометр в бане). Реакция считается законченной, когда прореагирует весь бром и пары в колбе обесцветятся.

Реакционную смесь промывают в делительной воронке два раза водой и перегоняют с водяным паром. Сначала отгоняется бромбензол, а когда в холодильнике появятся кристаллы побочного продукта — *п*-дибромбензола, отгонку прекращают.

Дистиллят, содержащий бромбензол, переливают в делительную воронку, и после отстаивания отделяют бромбензол, высушивают его прокаленным хлоридом кальция и перегоняют из колбы Вюрца с водяным холодильником. Фракция, кипящая при 152.. 158 °С, представляет собой бромбензол.

Выход 18 г (40 % от теоретического).

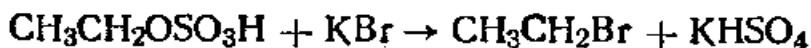
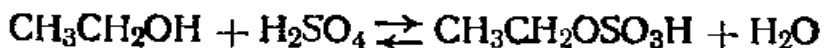
Бромбензол — тяжелая прозрачная жидкость, плохо растворим в воде, хорошо растворим в спирте, эфире, хлороформе, бензоле.

$T_{\text{кип.}} 156,2\text{ }^{\circ}\text{C}$,

$d = 1,4950$,

$n = 1,5602$.

7. Бромистый этил



Реактивы:

Этиловый спирт — 22 г (28 мл);

бромид калия — 25 г;

серная кислота ($\rho = 1.84\text{ г/см}^3$) — 51,5 г (28 мл).

Посуда и оборудование: колба круглодонная вместимостью 250 мл; дефлегматор; термометр; холодильник водяной; алонж; колба коническая; делительная воронка.

В круглодонную колбу помещают 28 мл концентрированной серной кислоты и быстро, охлаждая, при перемешивании приливают 28 мл этилового спирта. Теплую смесь при перемешивании и охлаждении колбы холодной водой разбавляют 20 мл ледяной воды, а затем прибавляют 25 г тонко растертого бромида калия. В реакционную колбу вставляют дефлегматор, снабженный термометром и длинным прямым водяным холодильником с алонжем. Конец алонжа на 1...1,5 см погружают в воду со льдом, налитую в колбу-приемник, и время от времени добавляют в нее кусочки льда. Через рубашку холодильника пропускают довольно сильную струю холодной воды.

Реакционную смесь нагревают на песчаной бане при 35—50°С. До прекращения выделения маслянистых капель бромистого этила, скапливающихся на дне приемника. Если реакционная смесь в колбе начинает сильно пениться, то нагрев временно прекращают, а затем вновь возобновляют.

После окончания реакции содержимое приемника переливают в делительную воронку подходящего размера, и после отстаивания сливают бромистый этил (нижний слой) в коническую колбу вместимостью 100 мл. Колбу хорошо охлаждают льдом с солью и при постоянном встряхивании прибавляют из капельной воронки по каплям концентрированную серную кислоту до тех пор, пока она не соберется в виде отдельного слоя под бромистым этилом. При обработке серной кислотой из бромистого этила извлекаются этиловый спирт (примесь), диэтиловый эфир (побочный продукт) и вода (происходит высушивание). Содержимое колбы переносят в сухую делительную воронку, отделяют нижний (сернокислотный) слой и отбрасывают его, а верхний слой (бромистый этил) переносят в колбу Вюрца. Перегонку сухого бромистого этила ведут на водяной бане, при этом приемник снаружи охлаждают водой со льдом. Собирают фракцию, отгоняющуюся в интервале 35...40 °С (основная масса перегоняется при 38...39 °С).

Выход 26 г (50 % от теоретического).

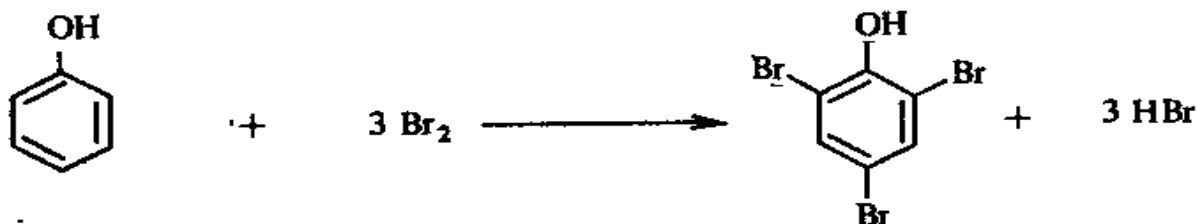
Бромистый этил (бромэтан) — бесцветная жидкость; смешивается со спиртом, эфиром, хлороформом; умеренно растворим в воде (0,914 г в 100 мл при 20 °С).

$T_{\text{кип.}}$ 38,4 °С,

$d = 1,4555$,

$n = 1,4239$.

8. 2,4,6-Трибромфенол



Реактивы:

Фенол - 2,5 г;

Бром - 13,3 г (4,3 мл);

этиловый спирт, 50%-ный.

Посуда и оборудование: стакан вместимостью 500 мл; воронка капельная.

В стакане растворяют 2,5 г фенола в 150 мл воды и к раствору при размешивании стеклянной палочкой приливают из капельной воронки насыщенный раствор 13,3 г брома в воде до тех пор, пока жидкость в стакане не примет не исчезающей желтой окраски.

Выпавший белый хлопьевидный осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из 50%-ного водного раствора этилового спирта.

Выход 8,6 г (96 % от теоретического);

$T_{\text{пл.}}$ 95...96 °С.

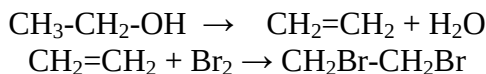
2,4,6-Трибромфенол — желтоватый кристаллический продукт, растворим в спирте, эфире, хлороформе. Нерастворим в воде.

3. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОГЕНА И ГАЛОГЕНОВОДОРОДА К ДВОЙНОЙ ИЛИ ТРОЙНОЙ СВЯЗИ

При взаимодействии непредельных углеводородов с бромом получают с хорошими выходами соответствующие дибромпроизводные (дибромиды). Непредельные углеводороды, являющиеся исходными веществами для синтеза дибромидов, обычно получают одновременно из соответствующих спиртов. При нагревании последних с водуотнимающими средствами, например с концентрированной серной кислотой или безводным хлористым цинком, происходит отщепление воды и образуется непредельные углеводороды. Еще более гладко отщепление воды от спиртов происходит при пропускании их паров над нагретыми до 360 - 450° окисью алюминия или глиной (катализаторы).

9. Бромистый этилен

Образование бромистого этилена из этилового спирта протекает согласно уравнениям:



а) Получение этилена путем каталитической дегидратации этилового спирта

Реактивы:

Спирт 95%-ный.....20 мл (около 0,3 моля);

Бром.....10 мл или 31,4 г (около 0,2 моля);

Окись алюминия (или глина);

едкий натр;

хлористый кальций.

В качестве катализаторов реакции дегидратации могут быть использованы или окись алюминия, или обычная (необожженная) глина. Их помещают в тугоплавкую стеклянную трубку диаметром 15-18 мм и длиной 60 см, через которую пропускают при нагревании пары спирта. Чтобы катализатор не высыпался из трубки, в нее вставляют на расстоянии 8 см от концов неплотные пробки из асбеста. Окись алюминия насыпают в трубку слоем высотой не более 1/3 диаметра последней. Если в качестве катализатора пользуются глиной, то ее смешивают с небольшим количеством воды, растирают до образования небольших неплотных комочков и подсушивают на умеренно нагретой песочной бане или в сушильном шкафу.

Высушенными кусочками глины наполняют трубку для дегидратации.

Заполненную катализатором трубку вставляют в специальную трубчатую печь с электрическим обогревом. Нагревание печи регулируют при помощи реостата. Для измерения температуры пользуются термопарой с гальванометрами. Очень удобно следить за нагреванием печи по амперметру если заранее известно, какой температуре печи соответствует та или иная сила тока. Этот способ наблюдения за температурой, конечно, недостаточно точен, но вполне пригоден для практических целей.

Нужную для работы печь можно легко изготовить в лаборатории своими силами. Для этого железную трубку длиной 45 см и диаметром около 30 мм обвертывают тонким слоем влажного асбестового картона. Концы трубки обматывают толстым слоем асбеста, на который туго накладывают несколько витков толстой медной проволоки. К медной проволоке прикрепляют концы нагревательной спирали (никелин, нихром и т. п.), равномерными витками которой по влажному асбесту обматывают всю трубку. Вблизи концов трубки витки следует положить несколько чаще, чем в середине трубки. Концы медной проволоки присоединяют к подводным токам проводов, а всю трубку в целях теплоизоляции обматывают толстым слоем асбестового картона, который закрепляют несколькими витками проволоки. Перед тем как пользоваться трубкой, ей дают хорошо просохнуть. Печь получается более долговечной, если в качестве изолирующего материала вместо асбеста применить слюду. При напряжении в сети в 120 В проволока должна иметь сопротивление около 24 Ом при длине около 3 м.

В маленькую перегонную колбу, служащую для испарения спирта, насыпают слой крупного песка и закрывают колбу резиновой пробкой, в которую вставлена капельная воронка; к ножке воронки при помощи резиновой трубки присоединяют стеклянную трубку с оттянутым и загнутым вверх концом. Отводную трубку перегонной колбы укрепляют при помощи резиновой пробки к трубке с катализатором. Трубку с

катализатором соединяют с нисходящим холодильником, к которому присоединена колба для отсасывания (или перегонная колба), служащая для сбора образующейся при реакции воды и непрореагировавшего спирта. Тубус колбы для отсасывания соединяют с одной или двумя промывными склянками, содержащими бром и небольшое количество воды (вода должна образовывать над бромом слой в 1 см). Для лучшего охлаждения эти склянки ставят в холодную воду. За промывными склянками ставят колбу с раствором едкого натра для поглощения паров брома (трубка, отводящая пары, не должна быть погружена в щелочь во избежание засасывания ее в склянки с бромом)^{*3}. Перед работой надо проверить весь прибор на плотность соединений.

Включив ток, одновременно начинают нагревать на песочной бане колбу, служащую для испарения спирта. Когда трубка с катализатором нагреется до 370°, в перегонную колбу начинают приливать по каплям спирт из капельной воронки. Капли спирта, падая на нагретый песок, быстро испаряются, и пары спирта поступают в трубку с катализатором.

Газ, образующийся при дегидратации спирта, должен почти полностью поглощаться раствором брома.

Для контроля за течением реакции отводную трубку от прибора (опущенную в колбу с раствором едкого натра) периодически погружают в жидкость; при правильной работе из прибора только изредка должны выходить пузырьки газа. Более частое появление пузырьков указывает на слишком высокую температуру трубки с катализатором.

Когда взятое количество брома полностью вступит в реакцию (что узнается по обесцвечиванию брома), промывные склянки отъединяют от прибора и нагревание прекращают. Содержимое промывных склянок переливают в делительную воронку, отделяют бромистый этилен, промывая его водой, разбавленным раствором щелочи, еще раз водой и тщательно отделяют от последней. Высушив продукт хлористым кальцием, его перегоняют, собирая фракцию, переходящую в пределах 129-132°.

Выход около 30 г.

Темп. кип. чистого бромистого этилена 131°.

Относительная плотность 2,1816.

Показатель преломления 1,5379.

Препарат может быть использован для получения этилендиамина.

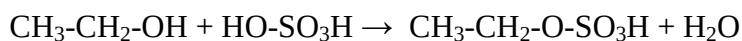
Аналогично могут быть получены бромистый пропилен и бромистый бутилен (или изобутилен).

Темп. кип. бромистого пропилена 142°, бромистого бутилена 166°, бромистого изобутилена 148-149°.

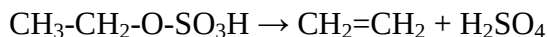
Большой интерес представляет получение этилена из бромистого этилена по А.П. Сабанееву действием цинковой пыли спирта. Интересная реакция действия цинковой пыли и спирта на дибромиды различного строения тщательно изучена Н.Я. Демьяновым в применении к дибромидам с открытой цепью, а А.Е. Успенским - в применении к дибромидам циклического строения полиметиленового ряда. Важное значение для получения непредельных углеводородов из гидроксильных производных имеет метод дегидратации последних по Н.Д. Зелинскому действием безводной щавелевой кислоты.

10. Дибромэтан

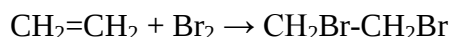
При взаимодействии спирта с концентрированной серной кислотой сначала образуется этилсерная кислота:



При температуре выше 170° этилсерная кислота разлагается с образованием этилена и серной кислоты:



Одновременно протекает побочная реакция - окисление спирта серной кислотой; в результате ее образуется ряд продуктов - окись углерода, сернистый газ и др.



Реактивы:

*Спирт 95%-ный.....45 мл (0,7 моля);
бром.....10 мл или 31,4 г (около 0,2 моля);
серная кислота конц.....90 мл (1,7 моля);
сернокислый алюминий; едкий натр; хлористый кальций.*

В круглодонную колбу емкостью 300-500 мл вливают 15 мл спирта и затем осторожно, при помешивании, прибавляют 45 мл серной кислоты. Далее для уменьшения вспенивания реакционной смеси насыпают в колбу около 20 г крупного сухого песка, отсеянного от мелких частиц. Полезно также прибавить безводного сернокислого алюминия, действующего каталитически. Колбу закрывают пробкой с двумя отверстиями, в одно из которых вставлена газоотводная трубка, а в другое - капельная воронка с оттянутым в капилляр концом.

Колбу нагревают на сетке или, лучше, на воздушной бане. Как только начнется выделение этилена, через воронку начинают медленно прибавлять смесь из 30 мл спирта и 45 мл серной кислоты. При этом нужно следить, чтобы трубка капельной воронки была целиком заполнена этой смесью.

Выделяющийся этилен пропускают через предохранительную трехгорлую склянку, на дно которой налито немного воды, затем через промывную склянку с 10%-ным раствором едкого натра для поглощения сернистого газа. Этилен, очищенный от сернистого газа, пропускают через две промывные склянки с бромом, как указано выше (получение этилена путем каталитической дегидратации спирта); отводящую трубку от прибора опускают в колбу, содержащую раствор едкого натра.

Нужно обратить внимание на тщательную сборку прибора и проверить его герметичность. Во время работы уровень воды в трубке предохранительной склянки должен быть на 15-20 см выше уровня воды в самой склянке. Если это не наблюдается, нужно проверить, насколько плотно закрыта пробкой реакционная колба, и надежность других соединений.

Пропускание этилена ведут до тех пор, пока бром не вступит полностью в реакцию. Сырой бромистый этилен обрабатывают, как указывалось выше, при описании каталитического получения этилена. Выход тот же или лишь немного меньше, чем при каталитическом разложении спирта.

Получение этилена взаимодействием спирта с фосфорной кислотой.

Для отщепления воды от спиртов может быть использована концентрированная фосфорная кислота. Реакция при этом идет более гладко, и этилен получается значительно более чистым, так как отсутствуют окислительные процессы, вызываемые серной кислотой. Продажная фосфорная кислота должна быть предварительно обезвожена нагреванием в фарфоровой чашке до 220° при постоянном помешивании.

Реактивы:

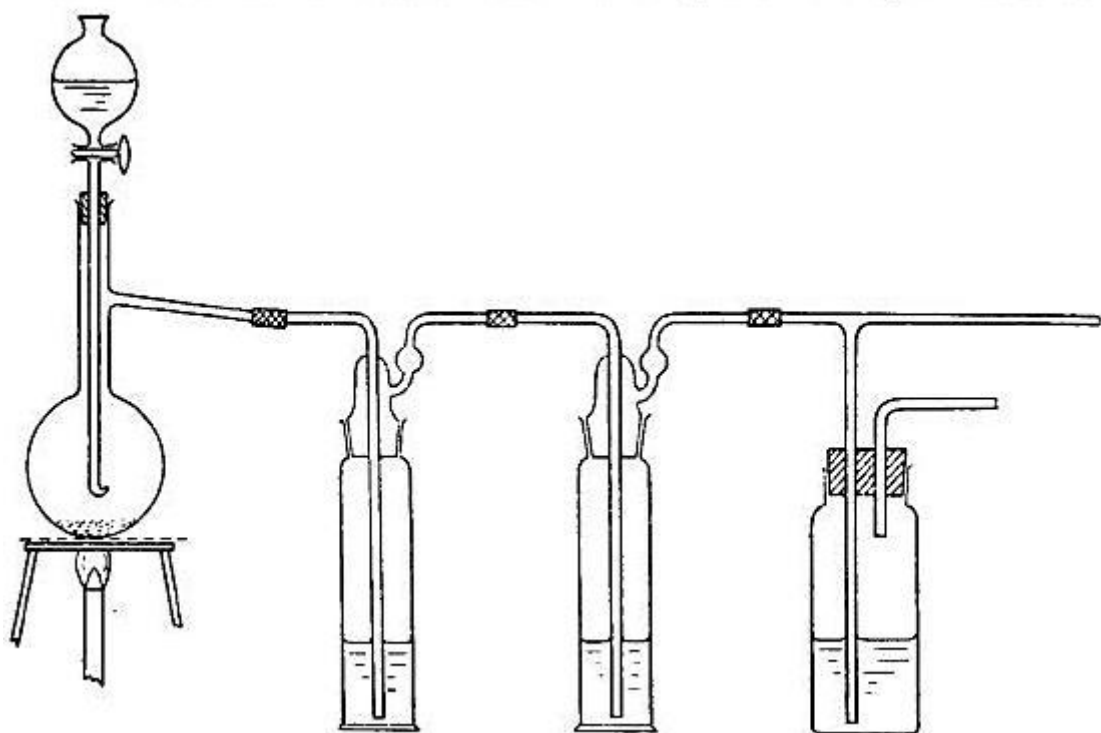
Спирт 95%-ный.....30 мл (около 0,5 моля);

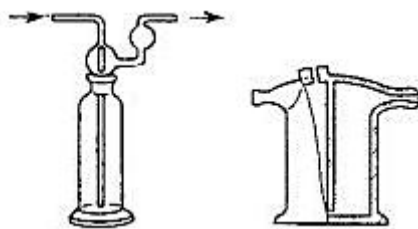
бром.....10 мл или 31,4 г (около 0,2 моля);

фосфорная кислота; едкий нар; хлористый кальций.

В колбу емкостью 250 мл помещают 80 мл обезвоженной фосфорной кислоты и закрывают колбу резиновой пробкой с тремя отверстиями, в которые вставлены газоотводная трубка, капельная воронка с оттянутым концом и термометр. Шарик термометра должен быть погружен в жидкость. Колбу нагревают на сетке и, когда фосфорная кислота нагреется до 210° , начинают понемногу приливать спирт, наблюдая за тем, чтобы температура не превышала 220° .

Выделяющийся этилен через предохранительную склянку пропускают прямо в промывные склянки с бромом; промывная склянка с раствором щелочи в этом случае не нужна. В остальном работу проводят, как указывалось выше. При описании получения этилена путем каталитической дегидратации или действием серной кислоты на спирт.



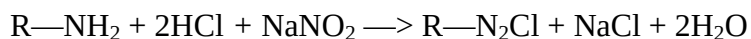


Прибор для синтеза дибромэтана

VII. ДИАЗОТИРОВАНИЕ

Диазотирование, реакция получения диазосоединений действием азотистой кислоты (или её производных) на первичные амины в присутствии неорганической кислоты (HCl, H₂SO₄, HNO₃) при 0 - 5 °С.

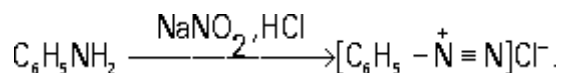
Обычно при диазотировании пользуются NaNO₂ в присутствии избытка неорганической кислоты:



где R — органический радикал.

Диазотирование используют в производстве многочисленных соединений ароматического ряда, в особенности — азокрасителей. Реакция открыта в 1858 году Петером Гриссом. На самом деле в реакции используют не стехиометрические количества HCl, а трёхкратный избыток на моль амина — один моль кислоты идет на образование нитрозоацидий катиона ON-OH²⁺, один моль — на образование диазотирующей частицы NOCl, третий моль HCl — на получение хлористой соли диазония R—N≡N⁺Cl⁻.

Наиболее распространено диазотирование ароматических аминов с образованием диазония солей, например, при диазотировании анилина образуется хлористый фенил-диазоний:



Условия проведения диазотирования.

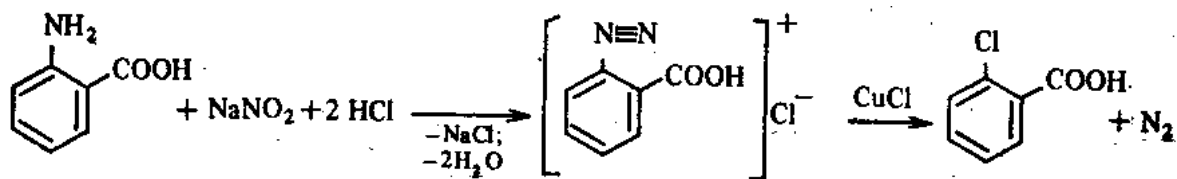
Реакция диазотирования идет на холоду - как правило при температурах от 0 до 5 °С. При несоблюдении температурного режима может пойти образование побочных продуктов - диазосмол, а само диазосоединение будет разлагаться. Поскольку реакция с нитритом натрия протекает экзотермично, необходимо эффективное охлаждение смеси. В промышленности это осуществляется путем пропускания хладагента через змеевик внутри аппарата или загрузкой льда кусками, а в лаборатории - использованием бани со льдом и солью.

Меры предосторожности.

Исходные вещества для диазотирования - амины и нитрит натрия - являются очень токсичными соединениями. Диазосоединения очень неустойчивы, и разлагаются через непродолжительное время в водном растворе, а будучи высушены, становятся чрезвычайно взрывоопасными. К взрыву может привести удар, трение, нагрев, электрическая искра. Поэтому необходимо принимать меры, чтобы предотвратить высыхание диазосоединений в местах хранения или случайного разлива - на полу, на крышках и фланцах аппаратов или на лабораторной посуде.

Диазотирование ароматических аминов очень широко применяют в органическом синтезе для получения различных соединений ароматического ряда через соли диазония, для синтеза красителей, особенно азокрасителей.

1. о-Хлорбензойная кислота



Реактивы:

Антраниловая кислота (о-аминобензойная) — 7 г;
 нитрит натрия — 4 г;
 соляная кислота ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$)—25 мл;
 соляная кислота, 10%-ный раствор;
 хлорид меди (I),
 раствор в HCl (конц.)—25 мл;
 карбонат натрия, 10%-ный раствор;
 лед — 10 г.

Посуда и оборудование: стакан фарфоровый вместимостью 250 мл; стакан химический вместимостью 250 мл; колба коническая вместимостью 300 мл; мешалка; капельная воронка; термометр; баня ледяная.

В фарфоровом стакане, снабженном мешалкой, капельной воронкой и термометром, получают соль антраниловой кислоты, суспендируя ее в смеси 20 мл воды, 25 мл концентрированной соляной кислоты и 10 г измельченного льда. Стакан помещают в баню со льдом и солью. При перемешивании и температуре не выше 5°C прикапывают раствор 4 г нитрита натрия в 20 мл воды. Окончание диазотирования определяют по иодкрахмальной бумаге.

Для разложения диазосоединения отдельно в стакане охлаждают 25 мл раствора хлорида меди (I) в концентрированной соляной кислоте. Полученный раствор о-карбоксифенилдиазоний хлорида медленно, при перемешивании, приливают к охлажденной суспензии хлорида меди (I). При этом происходит бурное выделение азота. Выпавший осадок о-хлорбенаойной кислоты отфильтровывают, промывают холодной водой и переосаждают, растворяя в 10%-ном растворе карбоната натрия с последующим высаждением 10%-ным раствором соляной кислоты до кислой реакции по индикаторной бумаге.

Выход 5 г (62,5 % от теоретического).

о-хлорбензойная кислота — бесцветное кристаллическое вещество.

Растворима в горячей воде, хорошо растворяется в спирте, эфире, щелочах.

$T_{\text{пл}}$ $141\text{--}142^\circ\text{C}$,

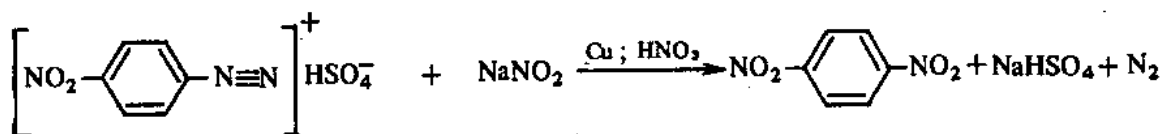
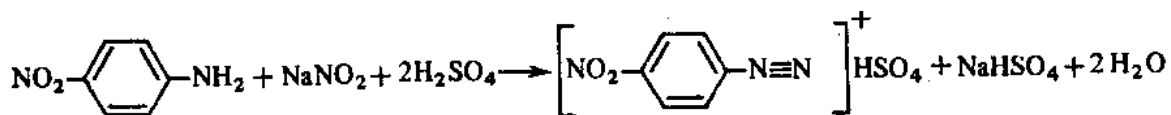
возгоняется;

$d = 1,5440$.

Приготовление хлорида меди (1). В колбе вместимостью 300 мл готовят раствор 31 г кристаллического медного купороса и 8 г хлорида натрия в 100 мл горячей воды. При тщательном перемешивании постепенно прибавляют раствор 6,3 г гидросульфита

натрия и 4,3 г гидроксида натрия в 50 мл воды. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, после чего растворяют в 50 мл концентрированной соляной кислоты. Полученный раствор хлорида меди (I) хранят в хорошо закрытой склянке.

2. п-Динитробензол



Реактивы:

*п-нитроанилин — 3,5 г;
 нитрит натрия — 11,5 г;
 медь (порошок) — 7 г;
 серная кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) — 6 мл;
 азотная кислота ($\rho = 1,39 \text{ г/см}^3$).*

Посуда и оборудование: стакан вместимостью 300 мл; мешалка механическая; баня водяная; термометр; установка для перегонки с водяным паром.

(Работу проводить в вытяжном шкафу!)

В стакане растворяют 11,5 г нитрита натрия в 30 мл воды, добавляют 7 г порошкообразной меди и нагревают смесь при перемешивании до 60 °С на водяной бане. Затем небольшими порциями при энергичном перемешивании приливают раствор 3,5 г п-нитроанилина в разбавленной серной кислоте (6 мл концентрированной кислоты и 30 мл воды), п-Нитроанилин должен полностью раствориться в кислоте. При добавлении каждой порции раствора п-нитроанилина реакционная смесь вспенивается. Прибавление ведут в течение 2,5...3 ч, поддерживая температуру 60... 70 °С. Затем, продолжая перемешивать, реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, подкисляют азотной кислотой до начала выделения газов и перегоняют с водяным паром, собирая 1,5...2 л дистиллята. После охлаждения из дистиллята выпадают кристаллы п-динитробензола, которые отсасывают на воронке Бюхнера.

Выход продукта 2...2,5 г (47...59 % от теоретического).

п-Динитробензол — кристаллическое вещество; труднорастворим в горячей воде, растворим в бензоле, при нагревании — в спирте и эфире.

Тпл. 173...174 °С.

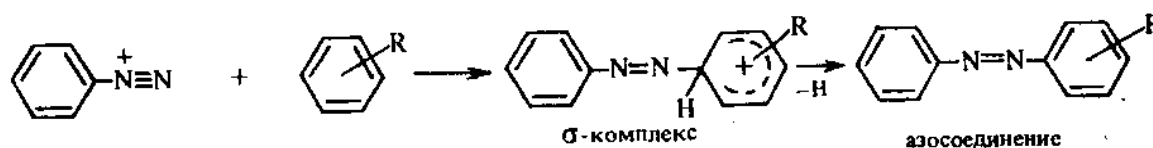
VIII. АЗОСОЧЕТАНИЕ

Взаимодействие диазосоединений с ароматическими аминами и фенолами, сопровождающееся образованием веществ, содержащих азогруппу $—N=N—$, связанную с двумя ароматическими радикалами, называют азосочетанием.

Диазосоединения получили название диазосоставляющей реакции азосочетания, а амины или фенолы — азосоставляющей.

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Установлено, что реакция азосочетания протекает по механизму электрофильного замещения, в котором атакующим агентом выступает ион диазония ($Ar—N^+=N$), а субстратом — ароматические системы, содержащие в п- или о-положении заместители NH_2 , $NHAlk$, $NHAr$, $N(Alk)_2$, $NHSO_3H$, $NHNO_2$, OH и в некоторых случаях $OAlk$:



Вследствие небольшой активности ионов диазония реакция протекает направленно с образованием п- или о-изомеров. Электронно-акцепторные заместители в диазониевом ионе повышают его реакционную способность, а электронодонорные группы понижают ее.

Азосоединения содержат наряду с хромофорной азогруппой ауксохромные группы азосоставляющей, вследствие чего они являются красителями.

УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ

Для осуществления реакции азосочетания готовят два компонента: диазосоединение и азосоставляющий реагент. Раствор диазосоединения получают с соблюдением всех правил. Чрезвычайно важным фактором является pH среды. В зависимости от природы азосоставляющего компонента создают слабокислую среду для аминопроизводных и слабощелочную для соединений, содержащих гидрокси-, карбокси- и сульфогруппы. Этот прием необходим, чтобы перевести азокомпонент в раствор и, таким образом, провести сочетание в гомогенных условиях.

Как правило, для получения азосоединений охлажденный раствор доли диазония постепенно, при энергичном перемешивании, прибавляют к охлажденному раствору азокомпонента. Если диазосоединение нестабильно, порядок прибавления реагентов обратный.

Азосочетание часто проводят без охлаждения компонентов, особенно в тех случаях, когда диазосоединение является стабильным и мало реакционноспособным, как, например, диазосоединения нафталина.

Для повышения скорости реакции сочетания на практике прибегают также к увеличению концентрации реагентов.

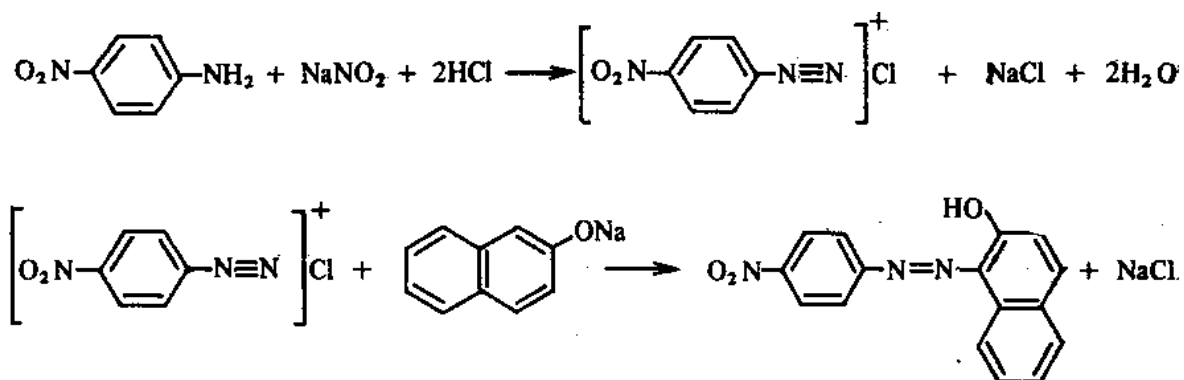
Реакцию сочетания осуществляют с таким расчетом, чтобы в реакционной смеси всегда был избыток азосоставляющей. За ходом этого процесса следят по пробе «на вытек». Ее проводят следующим образом: на фильтровальную бумагу наносят каплю реакционной массы, к которой добавляют раствор натриевой соли 2-нафто-

3,6-дисульфокислоты (К-соль). Отсутствие окраски (образования красителя) указывает на то, что условия сочетания выдержаны.

Выделение азокрасителей. Если краситель мелкодисперсный, то прибегают к высаливанию: в реакционную смесь добавляют хлорид натрия из расчета 200 г на 1 л раствора. Этот способ используется также и в том случае, когда краситель хорошо растворим. При наличии в азосоединениях солеобразных групп, придающих продукту хорошую растворимость в воде, для выделения красителя в реакционную смесь добавляют кислоту.

Меры предосторожности в работе такие же, как и в других синтезах с использованием кислот.

1. п-Нитроанилиновый красный



Реактивы:

*п-нитроанилин — 1 г;
 нитрит натрия — 0,6 г; В-нафтол — 1 г;
 ацетат натрия — 2 г;
 соляная кислота, 6 н.;
 гидроксид натрия, 8 н. раствор;
 хлорид натрия, 20%-ный раствор.*

Посуда и оборудование: стаканы вместимостью 100 мл — 2 шт.; термометр; баня со льдом; колба Бунзена; воронка Бюхнера.

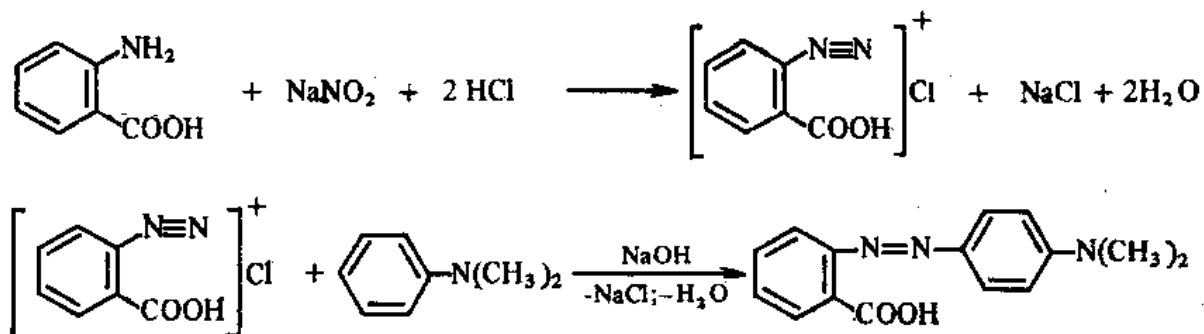
В стакане растворяют 1 г л-нитроанилина в 9 мл горячей воды, содержащей 1,5 мл 6 н. раствора соляной кислоты. Смесь охлаждают и добавляют еще 1,5 мл 6 н. раствора соляной кислоты и 5 мл воды. К полученному раствору соли (гидрохлорида п-нитроанилина) при 0 °С добавляют по каплям раствор 0,6 г нитрита натрия в 4 мл воды. Если при этом выпадает осадок, то добавляют еще немного 6 н. соляной кислоты до его полного растворения. Окончание реакции устанавливают по иодкрахмальной бумаге, как описано в работе 4.7.1. Реакционную смесь выдерживают в течение 30 мин и добавляют раствор 2 г ацетата натрия в 7 мл воды.

В другом стакане растворяют 1 г В-нафтола в 4 мл 8 н. раствора гидроксида натрия. Затем добавляют 50 мл горячей воды, полученную смесь охлаждают и при перемешивании вносят в приготовленный ранее раствор соли арилдиазония. Через 30 мин выпавший осадок отфильтровывают, промывают 20%-ным раствором хлорида натрия, затем холодной водой и сушат на воздухе.

Выход 2 г (98 % от теоретического).

p-Нитроанилиновый красный [натриевая соль 1-(*p*-нитрофенилазо)-2-гидроксинафталина] — красное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде.

2. Метиловый красный



Реактивы:

Антраниловая кислота — 2 г;
гидроксид натрия, 8%-ный раствор — 6 мл;
нитрит натрия — 1 г;
соляная кислота, 8%-ная — 6 мл;
диметил-анилин — 1,5 г;
соляная кислота, 4%-ная — 12 мл.

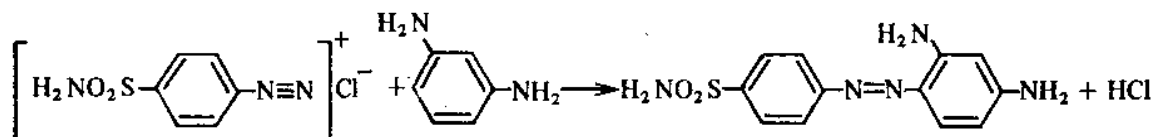
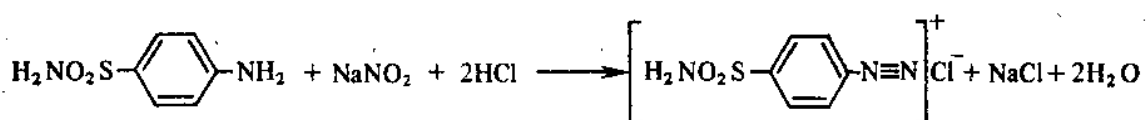
Посуда и оборудование: стаканы вместимостью 50 мл — 2 шт.; стакан фарфоровый вместимостью 100 мл; термометр; баня со льдом.

В стакан помещают 6 мл 8%-ного раствора гидроксида натрия и растворяют в нем 2 г антраниловой кислоты, а затем прибавляют раствор 1 г нитрита натрия в 12 мл воды. Полученную смесь охлаждают льдом и приливают к 6 мл 8%-ной соляной кислоты, находящейся в другом стакане. Температура при этом не должна повышаться более чем до 5 °С. Диазораствор перемешивают 5...10 мин и при перемешивании же вносят его в фарфоровый стакан с охлажденным раствором 1,5 г диметиланилина в 12 мл 4%-ной соляной кислоты. Примерно через 1 ч раствор нейтрализуют гидроксидом натрия или содой. Затем краситель выделяют в виде натриевой соли путем высаливания хлоридом натрия. Полученный продукт отфильтровывают и сушат на фильтровальной бумаге при температуре около 40 °С.

Выход 2,5 г (69 % от теоретического).

Метиловый красный [п-(2-карбоксифенилазо) диметиланилин, п-диметиламиноазобензо -о-карбоновая кислота] — красное твердое вещество. Трудно растворим в воде, растворяется в кипящем спирте. Является кислотно-основным индикатором.

3. Красный стрептоцид



Реактивы:

Сульфаниламид — 4,3 г;
 м-фенилендиамин — 3 г;
 нитрит натрия — 1,8 г;
 соляная кислота ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) — 9 мл;
 аммиак, 25%-ный раствор;
 этиловый спирт;
 лед.

Посуда и оборудование: стакан фарфоровый вместимостью 100 мл; колба круглодонная вместимостью 100 мл; воронки капельные — 2 шт.; механическая мешалка; термометр.

В фарфоровый стакан, снабженный мешалкой и термометром, помещают 6,5 мл соляной кислоты, 4,3 г сульфаниламида (белого стрептоцида), 30 мл воды и 12...15 г льда. При 0 °С и энергичном размешивании приливают по каплям раствор 1,8 г нитрита натрия в 4 мл воды (пробы на иодкрахмальную бумагу и конго красный), после чего перемешивание продолжают еще 30 мин.

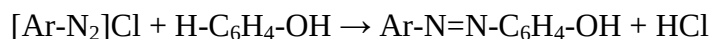
Одновременно с приготовлением диазораствора готовят раствор солянокислого м-фенилендиамина. Для этого в круглодонную колбу, снабженную мешалкой и двумя капельными воронками, помещают 3 г м-фенилендиамина, 2,5 мл концентрированной соляной кислоты, 15 мл воды и 5 г льда. К этому раствору прибавляют 1 мл 25%-ного раствора аммиака. В полученный таким образом раствор приливают по каплям диазораствор и одновременно из другой капельной воронки раствор аммиака в таком количестве, чтобы реакция среды все время оставалась слабокислой (по конго красному). Температура в ходе реакции не должна превышать 3 °С. После введения всего диазораствора к реакционной смеси прибавляют 12,5%-ный раствор аммиака до нейтральной реакции и перемешивают 2 ч. Образовавшийся продукт отсасывают и перекристаллизовывают из 10-кратного количества горячей воды, для чего раствор кипятят 10 мин и отделяют фильтрованием от смолы. Фильтрат подкисляют соляной кислотой до слабокислой реакции. Выпавший темно-красный осадок отсасывают, промывают небольшим количеством холодной воды, затем спиртом и сушат при 80 °С.

Выход около 6 г (85 % от теоретического).

Тпл. = 242...251 °С.

Азосочетание (получение красителей)

Как уже указывалось выше, диазосоединения способны вступать в реакцию сочетания с ароматическими соединениями, содержащими подвижный атом водорода, например с фенолами и аминами:

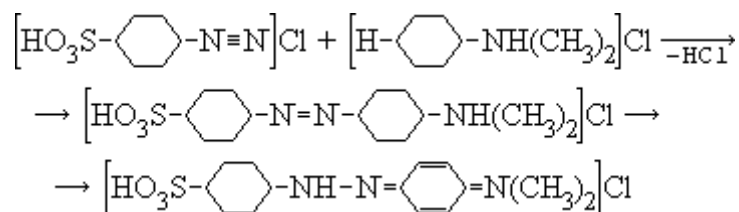


Наиболее легко в реакцию вступает атом водорода, находящийся в пара-положении к фенольному гидроксилу или к аминогруппе. Если пара-положение занято, то азогруппа вступает в орто-положение по отношению к гидроксилу или аминогруппе.

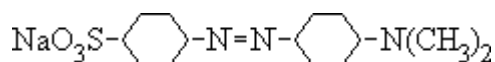
Группировка $-\text{N}=\text{N}-$, соединенная с двумя ароматическими ядрами, является хромофорной, т. е. обуславливает окраску вещества, в молекуле которого она содержится. Однако не всякое окрашенное вещество представляет собой краситель; последний помимо окраски должен обладать еще способностью поглощаться окрашиваемым волокном и прочно на нем закрепляться. Эту способность придают красителю так называемые ауксохромные группы, например гидроксильная группа, аминогруппа и некоторые другие.

4. Гелиантин (метиловый оранжевый, метилоранж)

Одним из простейших примеров получения азокрасителя может служить получение гелиантина. В качестве исходного вещества берут сульфаниловую кислоту; ее диазотируют и полученное диазосоединение сочетают с диметиланилином. Реакция протекает в кислой среде:



Полученная соль, окрашена в красный цвет и имеющая хиноидное строение, переходит в щелочной среде в соль бензоидного строения, окрашенную в оранжевый цвет:



Реактивы:

Сульфаниловая кислота (двухводная).....10,5 г (0,05 моля);

азотистокислый натрий.....4 г (0,06 моля);

диметиланилин.....6 г (0,05 моля);

едкий натр;

серная кислота;

соляная кислота.

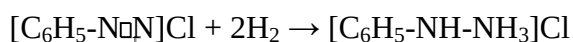
Растворяют 2 г едкого натра в 25 мл воды и при нагревании в полученный раствор вносят сульфаниловую кислоту. После растворения всей кислоты жидкость должна иметь щелочную реакцию (по лакмусу). К полученному раствору прибавляют азотистокислый натрий, охлаждают до 10° и приливают его при перемешивании к смеси 6 мл концентрированной серной кислоты, 40 мл воды и 50 г толченого льда. Полученную диазобензолсульфокислоту сочетают с диметиланилином следующим образом.

Растворяют свежеперегнанный диметиланилин в 5 мл 1 н. соляной кислоты, охлаждают льдом и к полученному раствору приливают раствор диазобензолсульфокислоты. К смеси прибавляют до ясно щелочной реакции раствор 4 г едкого натра в 40 мл воды. Через несколько часов выделившуюся в виде красивых оранжево-красных листочков натриевую соль красителя отфильтровывают на воронке Бюхнера и перекристаллизовывают из небольшого количества воды.

Выход около 14 г.

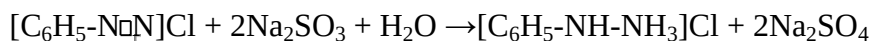
Восстановление солей диазония (получение ароматических гидразинов).

Однозамещенные гидразины (фенилгидразин, *п*-нитрофенилгидразин и др.) могут быть получены восстановлением соответствующих солей диазония:

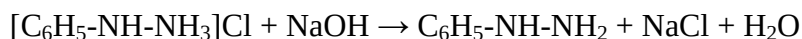


В качестве восстановителей применяют или хлористое олово, или сернистокислый натрий. При получении небольших количеств удобнее применять хлористое олово, при приготовлении больших количеств гидразина пользуются более дешевым сернистокислым натрием.

При восстановлении сернистокислым натрием образуется солянокислый фенилгидразин:



Свободное основание выделяют из соли, обрабатывая ее едким натром:



Фенилгидразин и его производные нитрофенилгидразины, находят широкое применение для идентификации альдегидов и катионов, с которыми они образуют хорошо кристаллизующиеся гидразоны. С ацетоуксусным эфиром фенилгидразин конденсируется с образованием фенилметилпиразолона, применяемого при приготовлении ряда лекарственных и красящих веществ.

5. Фенилгидразин

а) Восстановление соли диазония хлористым оловом

Реактивы:

Анилин.....9,3 г (0,1 моля);

азотистокислый натрий.....7,3 г (около 0,1 моля);

хлористое олово.....56 г (0,4 моля);

соляная кислота; едкий натр; эфир; углекислый калий.

Фенилгидразин **ядовит**; хранить его следует в плотно закупоренной банке из темного стекла.

В стакане емкостью 250 мл к 90 мл концентрированной соляной кислоты прибавляют при перемешивании анилин. Раствор охлаждают в охлаждающей смеси до 0° и при энергичном перемешивании постепенно приливают охлажденный до 0° раствор азотистокислого натрия в 40 мл воды, проверяя конец реакции при помощи иодкрахмальной бумажки.

К полученному раствору соли диазония при помешивании приливают охлажденный до 0° раствор хлористого олова в 47 мл концентрированной соляной кислоты. В результате восстановления диазосоединения происходит выделение кристаллов солянокислого фенилгидразина. Смесь оставляют стоять в течение нескольких часов на холоде, после чего кристаллы отсасывают и отжимают на фильтре стеклянной пробкой.

Кристаллический осадок переносят в маленькую колбу и обрабатывают избытком 25%-ного раствора едкого натра. Выделившийся в виде маслянистого слоя свободный фенилгидразин извлекают эфиром, эфирный раствор сушат прокаленным углекислым калием или кусочками едкого натра и отгоняют эфир. Оставшийся в колбе фенилгидразин перегоняют в вакууме.

Выход около 9 г.

Фенилгидразин - бледножелтая жидкость, застывающая при охлаждении льдом в кристаллы;

T пл. 19,6°;

T кип. 137-138°

б) Восстановление соли диазония сернистокислым натрием

Реактивы:

Анилин.....9,3 г (0,1 моля);

азотистокислый натрий.....7,5 г (0,11 моля);

сернистый газ (из баллона);

соляная кислота;

едкий натр; эфир;

углекислый калий

В колбу емкостью 200 мл вливают 26 мл концентрированной соляной кислоты и помещают в охлаждающую смесь из льда и соли. По охлаждении до 0° добавляют 25 г толченого льда и приливают анилин. К смеси постепенно при энергичном перемешивании приливают охлажденный до 0° раствор азотистокислого натрия в 15 мл воды. Температуру смеси все время поддерживают около 0°, периодически добавляя в колбу кусочки льда. Полученный раствор соли фенилдиазония быстро при перемешивании приливают к свежеприготовленному и охлажденному до 5° раствору сернистокислого натрия.

Раствор сернистокислого натрия готовят следующим образом. 22 г едкого натра растворяют в 150 мл воды, добавляют 1-2 капли фенолфталеина и в раствор пропускают сернистый газ до исчезновения красной окраски; после этого продолжают пропускать сернистый газ еще в течение 2-3 мин., охлаждая раствор водой.

Смесь, полученную при прибавлении соли диазония к раствору сернистокислого натрия, окрашенную в яркооранжевый цвет, слабо подогревают на водяной бане (не выше 20°) для растворения выпавшего сернокислого натрия; затем повышают температуру водяной бани до 60-70° и нагревают при этой температуре в течение 0,5-1 часа; по окончании нагревания раствор должен иметь очень темную окраску. Прибавляют 15-20 мл концентрированной соляной кислоты до кислой реакции (по лакмусу) и продолжают нагревание еще 3-6 час. до почти полного обесцвечивания раствора. После этого в горячий раствор вливают приблизительно 1/3 объема концентрированной соляной кислоты и охлаждают сперва проточной водой, а затем смесью льда и соли до 0°. Выделившийся солянокислый фенилгидразин отсасывают, отжимают на фильтре и выделяют свободное основание, как описано в предыдущей работе.

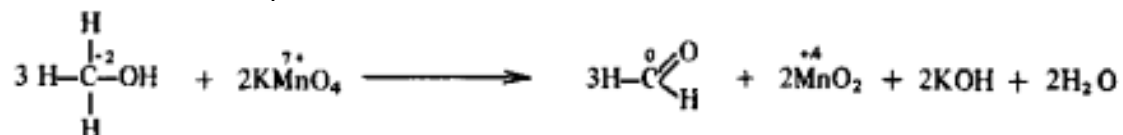
Tпл. фенилметилтиразолона 210°.

Выход около 3 г.

IX. ОКИСЛЕНИЕ

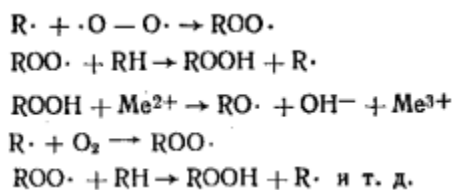
Процессы, сопровождающиеся отнятием от субстрата электронов, называют окислением. В этих реакциях окислителями являются соединения, обладающие большим сродством к электрону (электрофильностью), а субстратами – соединения, имеющие склонность к отдаче электронов (нуклеинофильность).

При окислении органических соединений полной передачи электронов и соответственно изменения валентности атомов углерода не происходят. Это кажущееся противоречие объясняется тем, что меняется степень окисления этого элемента благодаря смещению электронной плотности от атома углерода к окислителю, что и учитывается при составлении электронного баланса:



МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Процессы окисления связаны либо с присоединением кислорода, либо с дегидрированием – отнятием водорода (точнее, двух электронов и двух протонов). Механизм наиболее распространенной реакции окисления органических соединений кислородом, установленный в 1933 г. Н.Н. Семеновым и получивший экспериментальное подтверждение, называется радикально-цепным. В присутствии катализаторов – металлов переменной валентности (солей кобальта, марганца, пятиоксида ванадия) – происходят следующие превращения:



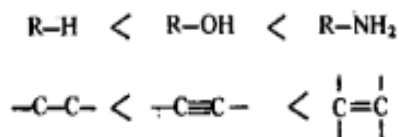
Окисление органических веществ соединениями металлов, находящихся в высшей степени окисления, вероятно, протекает через образование комплексов с донорно-акцепторной связью.

Окислители

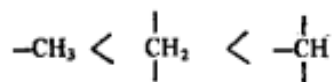
Наиболее распространенными окислителями являются вещества с сильно выраженными электрофильными свойствами: азотная кислота, кислород и пероксидные соединения (пероксид водорода, пероксиды металлов, неорганические и органические надкислоты), сера, диоксид селена, хлор, бром, кислородные кислоты галогенов и их соли (гипохлориты и гипобромиты, хлорная кислота, йодная кислота и т. д.). К эффективным окислителям относятся соединения металлов в высших степенях окисления: соединения железа (III), перманганат калия, диоксид марганца, хромовая кислота и её ангидрид, диоксид и тетраацетат свинца.

УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ

Склонность к окислению органических соединений в значительной степени зависит от строения субстрата. Имеющиеся экспериментальные данные позволили сделать выводы об относительной легкости протекания реакции для различных классов соединений:



а так же в ряду одного класса:



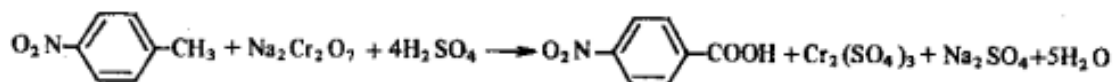
Специфичность окисления различных органических соединений настолько зависит от строения, что другие факторы (температура, перемешивание, растворитель и т.д.) не являются определяющими. Поэтому для данного метода органического синтеза практически невозможно подобрать общие условия получения одних и тех же продуктов из разных субстратов.

При окислении предельных углеводородов конечными продуктами реакции являются карбоновые кислоты, хотя в определенных условиях можно получить и некоторые промежуточные соединения – спирты, альдегиды или кетоны.

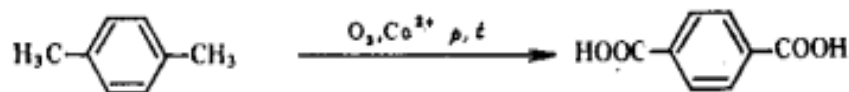
Алкильные группы предельных углеводородов нормального строения окисляются лишь в очень жестких условиях (при нагревании с хромовой смесью). Значительно легче идет окисление, если они находятся при двойной связи или у ароматического ядра. Процесс характеризуется селективностью и в зависимости от природы окислителя получают различные кислородосодержащие продукты.

В лабораторной практике окисление алкилпроизводных ароматического ряда до кислот осуществляется хромовой кислотой (дихромат натрия в серной или уксусной кислоте), перманганатом калия в щелочной среде, азотной кислотой. В последнем случае необходимо помнить о возможности образования нитросоединений.

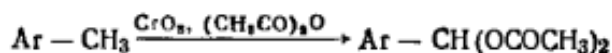
Например:



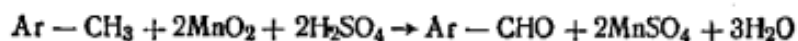
Особое место занимают методы каталитического окисления алкилпроизводных ароматического ряда кислородом воздуха в присутствии солей кобальта или марганца. Обычно эти процессы осуществляют под давлением с использованием растворителей (чаще всего уксусной кислоты):



Окисление алкилароматических соединений до альдегидов сопряжено с определенными трудностями, так как образующийся альдегид окисляется легче, чем метильная группа. Однако при окислении в среде уксусного ангидрида удастся выделить альдегид в виде диацетата:

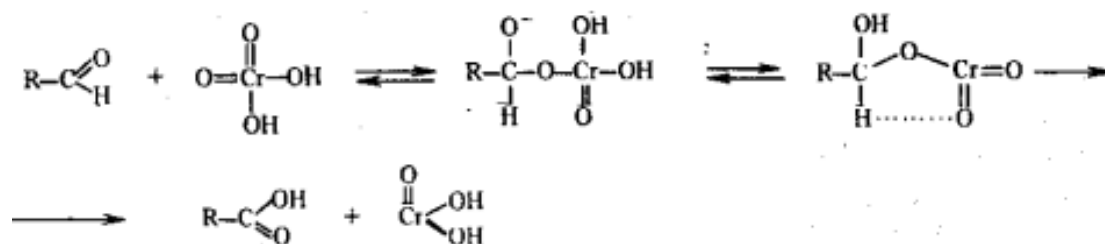


Альдегид можно также получить при использовании в качестве окислителя диоксида марганца:



Окисление первичных спиртов до альдегидов и вторичных до кетонов проводят дихроматом, хотя выход альдегидов не превышает 60 %. Окисление вторичных спиртов осуществляется легче, чем первичных, вследствие большей стабильности образующихся кетонов. Вторичные спирты легко окисляются хромовым ангидридом в ацетоне и даже диметилсульфоксидом в уксусном ангидриде.

Для окисления первичных спиртов и альдегидов до соответствующих кислот пригодны все окислители, которые способны превращать спирты в альдегиды. При окислении альдегида хромовой кислотой происходят следующие превращения:



Первичные спирты лучше окислять перманганатом калия в щелочной среде, так как в кислой среде промежуточно образующийся альдегид легко переходит в ацеталь, что сказывается на выходе. Если соединение содержит спиртовую и альдегидную группы (альдозы), то альдегидную группу можно избирательно окислить аммиачным раствором оксида серебра. Для одновременного окисления альдегидной и кетонной групп применяют разбавленную азотную кислоту ($\rho = 1,15 \text{ г/см}^3$).

Окисление ароматических углеводов до хинонов (за исключением бензола) легко осуществляется хромовой кислотой, пероксидом водорода. Бензохинон в лабораторной практике получают окислением гидрохинона дихроматом калия в кислой среде или азотной кислотой.

Хиноны (бензохинон, антрахинон, фенантрахинон) сами обладают свойствами окислителей, превращаясь в соответствующие гидрохиноны.

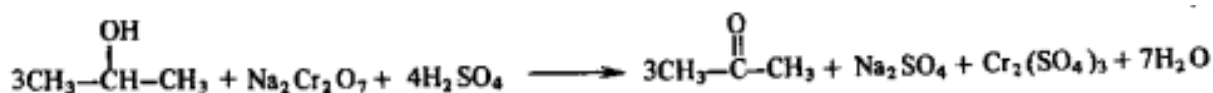
Выделение продуктов реакции определяется их агрегатным состоянием: жидкие вещества экстрагируют из реакционной массы подходящим растворителем, твердые выделяют фильтрованием.

Кислоты, получаемые окислением в щелочной среде, выделяют подкислением реакционного раствора.

МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ

Проведение синтезов с кислотами (хромовой, азотной) требует использования защитных очков, перчаток. В случае применения кислорода следует соблюдать правила работы со сжатыми газами (работа в вытяжном шкафу, отсутствие веществ, способных к окислению и возгоранию).

1. Ацетон



Реактивы:

Изопропиловый спирт – 15,6 г (20 мл);
дихромат натрия – 15 г;
серная кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) – 33,1 г (18 мл).

Посуда и оборудование: колба двугорлая вместимостью 200 мл; холодильник водяной; капельная воронка; термометр; колба Вюрца; баня водяная.

В двугорлую колбу, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 20 мл изопропилового спирта. Отдельно готовят хромовую смесь, растворяя 15 г дихромата натрия в 60 мл воды и смешивая полученный раствор с 18 мл концентрированной серной кислоты (осторожно прибавляют кислоту в водный раствор дихромата). Полученную хромовую смесь из капельной воронки небольшими порциями (по 1...2 мл) прибавляют в колбу. Сразу начинается реакция окисления, сопровождаемая сильным разогреванием реакционной массы. Следующую порцию окислителя добавляют после того, как реакция замедляется.

После прибавления всей хромовой смеси колбу нагревают на водяной бане в течение 10 мин. Затем реакционную смесь охлаждают, переливают в колбу Вюрца с нисходящим холодильником и отгоняют ацетон на водяной бане, собирая фракцию, кипящую в пределах 55...58 °С.

Выход ацетона 10 г (66,3 % от теоретического).

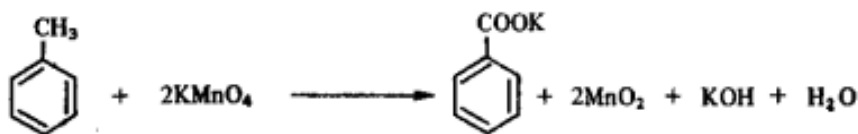
Ацетон (пропанон-2) – бесцветная прозрачная жидкость с характерным запахом, смешивается с водой во всех отношениях.

T. кип. 56,24 °С,

d = 0,7908,

n = 1,3590.

2. Бензойная кислота



Реактивы:

Толуол – 5 г (5,75 мл);

перманганат калия – 17 г;

соляная кислота ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$).

Посуда и оборудование: колба круглодонная вместимостью 500 мл; холодильник шариковый; баня песчаная; стакан вместимостью 750 мл; колба коническая вместимостью 250 мл.

В круглодонной колбе, снабженной шариковым холодильником, кипятят на песчаной бане в течение 4 ч 5,75 мл толуола с 350 мл воды и 17 г мелко растертого перманганата калия. Для равномерного кипения в колбу бросают несколько «кипелок». После завершения реакции раствор в колбе над осадком диоксида марганца должен быть бесцветным. Если реакционная смесь остается окрашенной, обесцвечивания достигают прибавлением 1 мл спирта или 0,5 г щавелевой кислоты при нагревании.

Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр, осадок диоксида марганца промывают небольшим количеством горячей воды. Фильтрат упаривают в стакане до объема 50...100 мл и отфильтровывают от вновь выпавшего оксида марганца (IV). Промыв осадок 5 мл горячей воды, объединенный фильтрат подкисляют концентрированной соляной кислотой до кислой реакции по индикаторной бумаге. При этом осаждается бензойная кислота, которую отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды и сушат.

Выход 5 г (75 % от теоретического).

Бензойная кислота – белое кристаллическое вещество в виде пластинок, плохо растворяется в холодной воде, лучше – в горячей (0,27 г в 100 мл при 18 °C и 5,9 г в 100 мл при 100 °C). Хорошо растворяется в хлороформе, ацетоне, бензоле.

T. пл. 122 °C,

d = 1,2659.

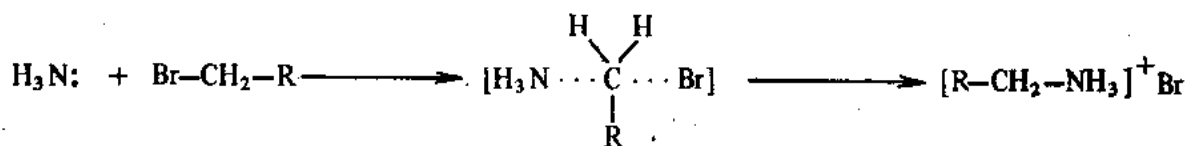
Х. АМИНИРОВАНИЕ

Реакции, сопровождающиеся введением в молекулу органического соединения amino-, алкиламино- и ариламиногрупп, называют аминированием.

К аминированию относят получение аминов из галогенпроизводных, гидрокси- и оксосоединений, амидов, гидразидов и гидроксамовых кислот, а также синтез амидов из кислот, эфиров, ангидридов и галогенангидридов.

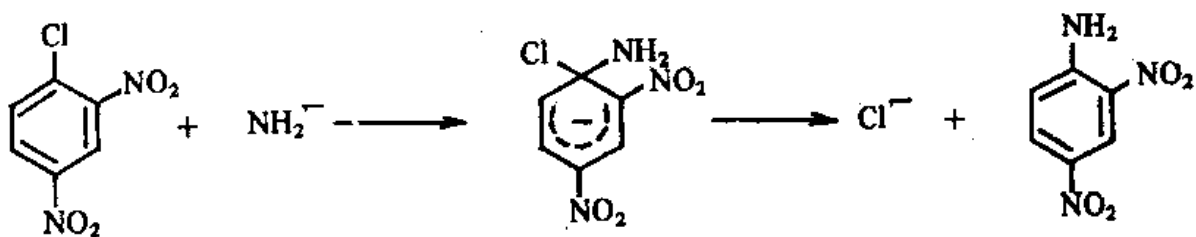
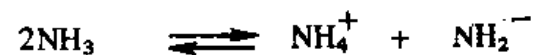
МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

К наиболее распространенным реакциям этого типа относится открытое в 1850 г. Гофманом взаимодействие галогеналкилов с аммиаком и аминами. Оно представляет собой процесс бимолекулярного нуклеофильного замещения, включающего образование переходного состояния:



По аналогичной схеме протекает взаимодействие вторичных и третичных аминов. Амины по сравнению с аммиаком являются более сильными нуклеофильными агентами, поэтому замещение галогена алкиламиногруппой протекает быстрее.

Нуклеофильное замещение галогена в ароматическом ряду включает стадию образования анионного σ -комплекса — промежуточного продукта присоединения нуклеофильного агента к субстрату:



АМИНИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ

Для введения аминогруппы наиболее широко используют водный раствор аммиака определенной концентрации и соли аммония (карбонат, сульфат, хлорид, ацетат, формиат и др.). В практике аминирования производных ароматических углеводородов используют соединения аммиака с хлоридом кальция и цинка, получаемые насыщением газообразным аммиаком растворов соответствующих солей. Для получения вторичных и третичных аминов используют соответствующие моноалкил- (арил-) и диалкил (арил) амины. В ароматическом ряду применяют также гидроксилламин и амиды металлов.

УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ

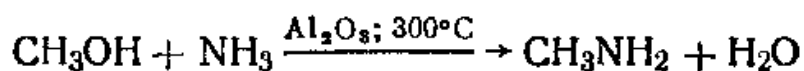
Количество реагентов, температура реакции и другие условия проведения процесса аминирования определяются типом реакции и строением субстрата.

По реакции Гофмана алкилгалогениды обычно обрабатывают водным или спиртовым раствором аммиака. В зависимости от соотношения реагентов получают смесь первичного, вторичного и третичного аминов, а также четвертичной аммониевой соли. Введение в реакционную смесь большого избытка аммиака увеличивает выход первичного амина, а избыток алкилгалогенида приводит к повышению выхода третичного амина. Аммиак, находящийся в избытке, способен вступать в реакцию с солями аминов, образуя алкиламин. Для получения третичного амина соль четырехзамещенного аммониевого основания обрабатывают при нагревании раствором щелочи.

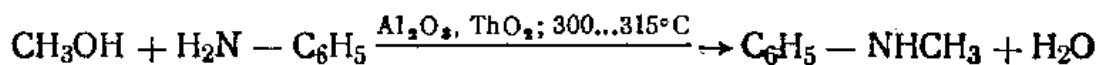
Замена галогена, непосредственно связанного с ароматическим ядром, амино- или алкиламиногруппой, определяется степенью активации его к нуклеофильному замещению. Например, реакция 2,4-динитрохлорбензола с указанными выше нуклеофильными реагентами в гомогенных условиях протекает с количественным выходом при комнатной температуре за несколько минут. В неактивированных системах, таких, как хлорбензол, *o*-хлорнафталин, *n*-хлоранилин, образование аминов или N-алкиламинов происходит при температуре свыше 200 °С и только в присутствии катализаторов, в качестве которых широко используются либо мелко раздробленная металлическая медь, либо, чаще, соединения меди: Cu₂O, CuCl, CuI, CuCl₂, CuSO₄, Cu(NO₃)₂.

Аминирование спиртов

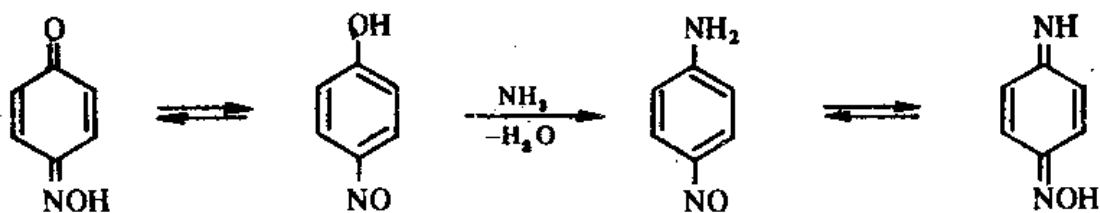
В спиртах замещением гидроксильной группы аминогруппой осуществляется в тех случаях, когда соответствующие галогеналкилы мало доступны или когда при многотоннажном производстве технология процесса достаточно проста. Так, метиламин в промышленности получают из метанола и аммиака под давлением в присутствии оксида алюминия:



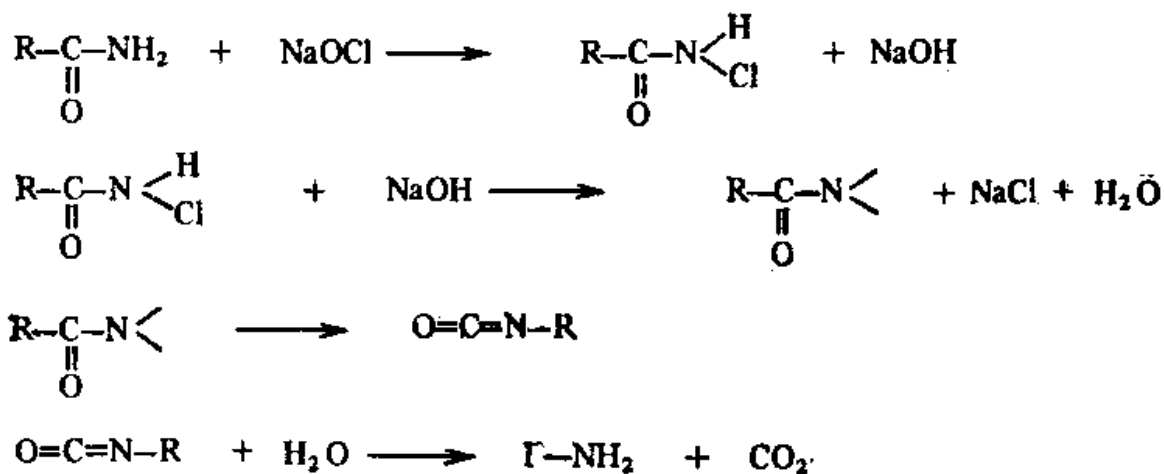
В почти аналогичных условиях осуществляют и синтез монометиланилина:



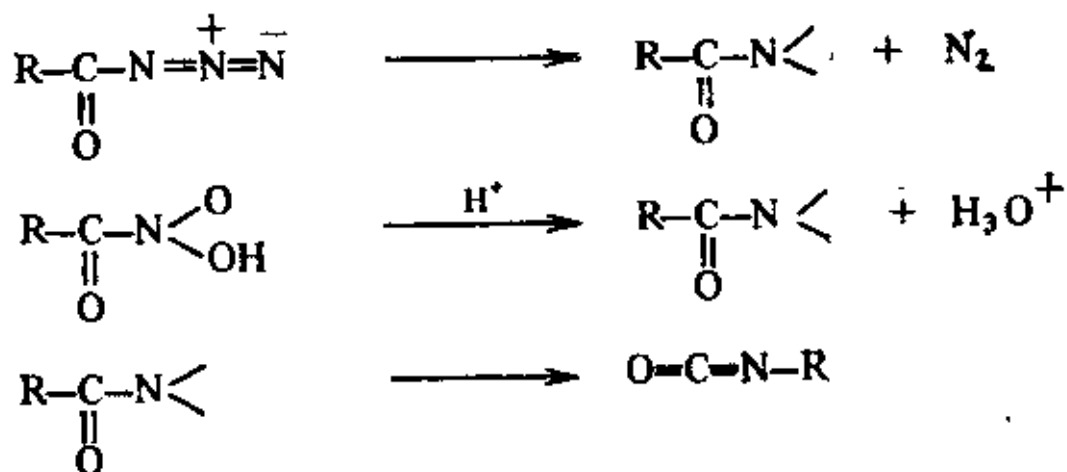
Во всех случаях процесс протекает дальше с образованием вторичных и третичных аминов. Кроме оксидов алюминия и тория в качестве катализаторов применяют также SiO₂, WO₂, MgO и др. Аминирование фенолов в зависимости от природы заместителей протекает с различной легкостью. Если сам фенол с аммиаком и аминами взаимодействует в присутствии хлоридов некоторых металлов (Fe, Co, Mn, Cu, Sn) или их смеси только при температуре 350 °С и выше, то нитрозофенол превращается в нитрозоанилин при нагревании с растворами аммонийных солей на водяной бане. Легкость аминирования во втором случае объясняется возможностью существования нитрозофенола в виде таутомерной хиноноксимной формы:



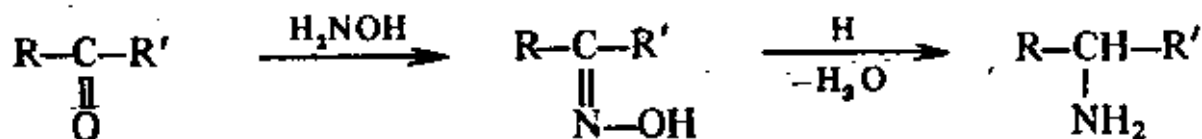
Среди реакций другого типа, приводящих к образованию аминов, следует отметить гидролиз изоцианатов (Вюрц, 1848), перегруппировку амидов кислот в амины по Гофману:



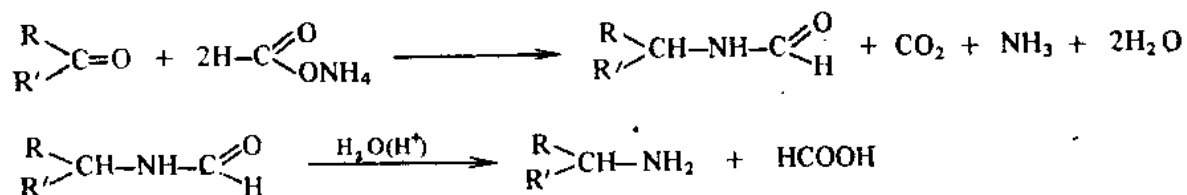
По аналогичной схеме протекает перегруппировка гидразидов кислот (Курциус) и гидроксамовых кислот (Лоссен) в изоцианаты:



и далее, как в случае перегруппировки Гофмана. В лабораторной практике для получения аминов часто используются оксосоединения, которые переводят в соответствующий оксим или гидразон, а затем восстанавливают в целевой продукт:



Более удобной в этом плане является реакция Лейкарта — нагревание альдегидов и кетонов с муравьинокислым аммонием:



Среди других способов получения первичных аминов селективным процессом является каталитическое гидрирование нитрилов на палладиевом катализаторе или их восстановление с помощью натрия в спирте:



К реакциям аминирования следует отнести взаимодействие кислот и их производных с аммиаком и аминами, также протекающие по механизму нуклеофильного замещения. По традиции они рассматриваются как реакции ацилирования.

Выделение аминов осуществляют обычными приемами выделения жидких и твердых веществ. В случае получения смесей первичных, вторичных и третичных аминов используют фракционную перегонку.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Меры предосторожности при выполнении синтезов определяются выбранной методикой и используемыми реактивами. Следует учитывать также, что получаемые амины являются токсичными веществами и поэтому работать с ними необходимо в вытяжном шкафу, надев на руки перчатки.

1. Ацетамид



Реактивы:

Этилацетат — 50 г; аммиак;
25%-ный раствор — 75 г;
аммиак газообразный (из баллона).

Посуда и оборудование: колба плоскодонная вместимостью 250 мл; колба Вюрца; холодильник водяной; холодильник воздушный; установка для перегонки в вакууме; баня ледяная; воронка Шотта.

В плоскодонной колбе с притертой пробкой смешивают 50 г этилацетата и 75 г 25%-ного раствора аммиака. Охлаждая смесь до 8...10 °С, ее насыщают газообразным аммиаком до получения гомогенной жидкости. Колбу закрывают пробкой и оставляют на два дня в холодильнике. Затем реакционную массу переливают в колбу Вюрца и перегоняют сначала с водяным (до 150 °С), а потом с воздушным холодильником. В интервале 190...225 °С собирают фракцию ацетамида, который застывает в приемнике. Полученный продукт отжимают на воронке Шотта, сушат в эксикаторе над серной ки-

слотой и еще раз перегоняют при атмосферном давлении или в вакууме, либо перекристаллизовывают из эфира.

Выход 22 г (69 % от теоретического).

Ацетамид — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, спирте, глицерине, ограничено — в хлороформе, эфире.

T пл. 81 °С,

T кип. 222 °С.

2. Аминоуксусная кислота



Реактивы:

Монохлоруксусная кислота — 5 г;

аммиак, 25%-ный водный раствор — 10 мл;

карбонат аммония — 22,5 г;

этиловый спирт — 140 мл;

активированный уголь.

Посуда и оборудование: колба круглодонная вместимостью 25 мл; колба коническая вместимостью 50 мл; холодильник прямой; термометр; воронка для горячего фильтрования; водяная баня.

В круглодонную колбу, снабженную нисходящим холодильником и термометром, доходящим почти до дна колбы, помещают 22,5 г карбоната аммония, 10 мл, концентрированного водного раствора аммиака, 5 мл воды и осторожно нагревают на водяной бане до 55 °С. При этой температуре в течение 15 мин медленно добавляют раствор 5 г монохлоруксусной кислоты, содержащей 95 % чистого вещества, в 4 мл воды. Температура реакционной смеси не должна превышать 60 °С. При этой температуре смесь нагревают в течение 4 ч. Затем постепенно повышают температуру до 80 °С и отгоняют аммиак и диоксид углерода в приемник с водой. Под конец смесь нагревают на пламени горелки, пока температура жидкости не достигнет 112 °С. После этого, добавляют 0,1 г активированного угля, кипятят 10 мин и отфильтровывают горячую жидкость. Фильтрат (около 10 мл) охлаждают до 70 °С и смешивают с 40 мл этилового спирта. Через несколько часов образуются кристаллы сырого продукта. Его очищают суспендированием в течение 2 ч с 20 мл этилового спирта и отсасывают на воронке Бюхнера.

Выход 2,5 (64 % от теоретического).

Полученный продукт загрязнен хлоридом аммония. Для окончательной очистки аминоуксусную кислоту растворяют в небольшом количестве воды (5 ... 7 мл), нагревают до слабого кипения с небольшим количеством активированного угля и фильтруют в горячем виде. При добавлении 75 мл этилового спирта кислота выпадает в осадок, который отфильтровывают и промывают на фильтре 5 мл этилового спирта.

Аминоуксусная кислота (гликоколь, глицин) — белое кристаллическое вещество.

T пл. 232... 236 °С,

Трудно растворяется в этиловом спирте (0,43 г в 100 мл при 25 °С), хорошо — в воде (25,3 г в 100 мл при 25 °С).

XI. ГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ

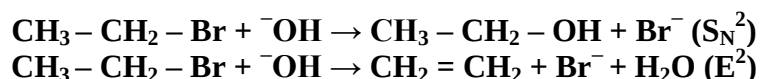
К гидроксилированию относят реакции замещения атомов или групп атомов гидроксильной группой. Наиболее распространенными реакциями этого типа являются процессы замещения галогена и сульфогруппы (в ароматическом ряду).

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

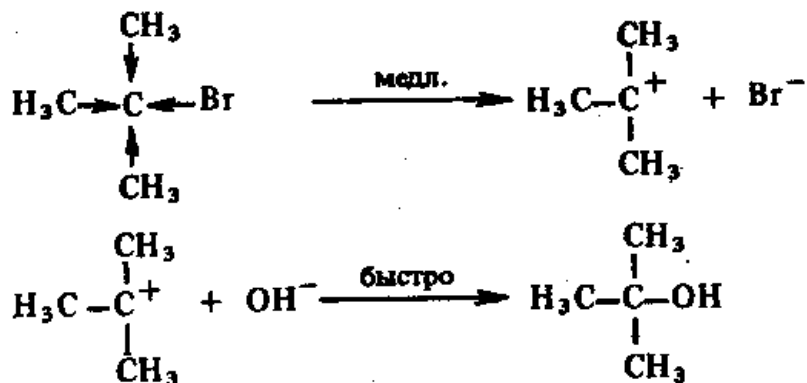
Гидроксилирование — типичный процесс нуклеофильного замещения. В зависимости от строения субстрата реакция протекает либо через переходное состояние (алкилгалогениды), либо через стадию образования промежуточного продукта присоединения (арилгалогениды). На примере гидролиза алкилгалогенидов схемы превращений выглядят так:



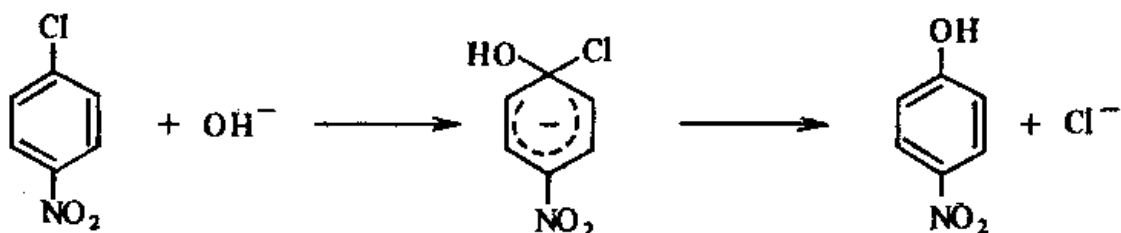
Механизм обмена галогена на гидроксигруппу определяется влиянием положительного индукционного эффекта (+/) алкильной группы на диссоциацию алкилгалогенида. Так, в случае гидролиза бромистого этила реакция является типично бимолекулярной и сопровождается образованием побочного продукта β-элиминирования — этилена:



Нуклеофильное замещение в третичном бромистом бутиле протекает по S_N1 механизму, так как в этом случае реакция включает две стадии и медленная стадия является мономолекулярной (S_N1):



В ароматических соединениях, не активированных акцепторными заместителями, процесс осуществляется труднее, но при наличии, например, нитрогруппы замещение галогенов протекает легко. В этом случае реакция идет по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_N2):



ГИДРОКСИЛИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ

Широко используемыми реагентами являются вода и гидроксиды щелочных металлов. Соли сильных оснований и слабых кислот, дающие в водном растворе достаточную концентрацию ионов гидроксила, также могут применяться в качестве гидроксилирующих агентов.

Вода является слабым нуклеофильным реагентом, поэтому с ней реакцию проводят в присутствии кислот Льюиса.

УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ

Легкость замены галогенов гидроксигруппой зависит в значительной степени от природы субстрата, уходящей группы и характера растворителя. Если для осуществления Нуклеофильного замещения галогена в неактивированных системах требуется использование катализаторов, повышенные температура и давление, то при наличии в субстратах электроноакцепторных заместителей реакция протекает в мягких условиях. Легкость замены галогенов определяется также их анионной устойчивостью и увеличивается от фтора к йоду, а реакционная способность галогенопроизводных зависит от природы радикала и изменяется в ряду аллил, бензил и третичные > вторичные > первичные.

Из растворителей, содействующих нуклеофильному замещению, интересны, прежде всего, диполярные апротонные растворители: ацетон, ацетонитрил, диметилформамид, диметилацетамид, диметил сульфоксид, сульфолан и др. Большую роль в проведении этих реакций играют катализаторы — кислоты Льюиса: галогениды бора, алюминия, цинка, сурьмы, железа, меди и т. п.

Значительно больший практический интерес представляет обмен галогена и особенно хлора в ароматическом ряду. Так, гидролиз хлорбензола разбавленными растворами щелочей можно осуществить при высокой температуре (до 300 °С) и высоком давлении (20 МПа или 200 атм) в присутствии хлорида меди. Наличие в бензольном ядре в *о*- и /*г*-положении к галогену активирующих его нитрогрупп облегчает гидролиз и вследствие этого *о*-или *п*-нитрофенол можно получить с количественным выходом из соответствующих нитрохлорбензолов уже при 130... 160 °С и 0,2... 0,6 МПа (2...6 атм). 2,4-Динитрохлорбензол превращается в 2,4-динитрофенол при нагревании с водным раствором гидроксида натрия или соды при обычном давлении.

Для получения гидроксипроизводных ароматического ряда (фенолов) используют также метод щелочного плавления легко доступных ароматических сульфокислот. Этот метод является промышленным и осуществляется обычно сплавлением натриевых солей сульфокислот с едким натром (едкое кали для этих целей, несмотря на более высокий выход фенолов, используется реже вследствие его дороговизны):

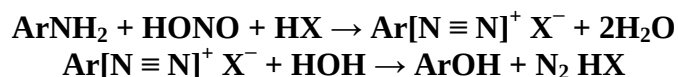


Процесс щелочного плавления проводится в пределах 250... 350 °С в зависимости от природы исходного вещества. Нуклеофильное замещение сульфогруппы гидроксигруппой, как правило, сопровождается образованием небольших количеств продуктов окисления. Например, при получении фенола образуются также резорцин и флороглюцин.

Согласно приведенному выше уравнению необходимо минимум 2 моль NaOH для замещения сульфогрупп в 1 моль моносulfокислоты, однако на практике для достижения равномерной консистенции плава берут 3 моль NaOH, а в некоторых случаях и больше. Чтобы создать большую подвижность плава при температуре более низкой,

чем температура плавления безводного гидроксида натрия (327,6 °С), к нему добавляют 5 ... 10 % воды. В этом случае жидкий плав образуется при температуре 275... 280 °С. Вода постепенно испаряется, но плав остается подвижным. К нему добавляют постепенно, порциями сульфат натрия в виде сухого, тщательно измельченного порошка. Можно применять также насыщенный водный раствор этой соли. Процесс осуществляют при постоянном перемешивании и после прибавления всего количества сульфата выдерживают реакционную массу при указанной температуре 30...60 мин.

Получение фенолов путем замены гидроксидом диазогруппы (1866, Грисс) идет по уравнениям:



Чтобы исключить возможность образования побочных продуктов, используют арилдиазонийгидросульфат ($\text{HX} = \text{H}_2\text{SO}_4$). Установлено, что с количественным выходом фенол можно получить при разложении 0,6%-ного водного раствора гидросульфата фенилдиазония.

В случае малореакционноспособных диазосоединений для их разложения применяют в качестве катализатора сульфат меди. Хорошие' выходы гидроксисоединения получаются при медленном добавлении раствора арилдиазония к кипящему раствору сульфата меди (II). В промышленности замена диазогруппы гидроксильной осуществляется без применения катализатора нагреванием водного раствора сернокислой соли диазония до температуры, превышающей 100 °С.

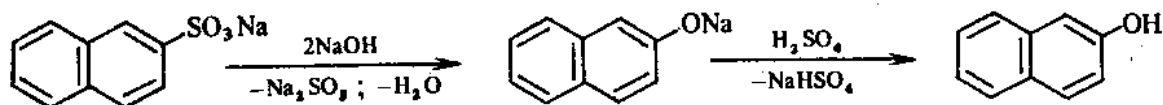
Выделение продуктов реакции определяется ее типом. В лабораторной практике выделение продукта замены галогена гидроксильной группой не вызывает особых осложнений и сводится обычно к перегонке.

Для выделения фенолов из плава его растворяют в воде, в результате чего образуется концентрированный водный раствор фенолята натрия и выделяется плохо растворимый в этом растворе сульфит натрия, отделяемый фильтрованием. Из фенолята подкислением выделяют фенол, который известными методами подвергают очистке.

Выделение гидроксипроизводных ароматического ряда, полученных по реакции замены диазогруппы, обычно осуществляют отгонкой фенолов в процессе разложения.

Меры предосторожности определяются характером условий проведения процесса. Замена галогенов в неактивированных системах с использованием автоклавов требует соблюдения правил эксплуатации аппаратов, работающих под давлением, и проводится в специальных помещениях. Выполнение синтезов по методу щелочного плавления ведут в вытяжном шкафу с использованием перчаток и защитных очков.

1. β-Нафтол



Реактивы:

Натриевая соль 2-нафталинсульфокислоты — 23 г;

гидроксид натрия — 20 г;

серная кислота 50%-ная — 50 мл.

Посуда и оборудование: стакан железный вместимостью 100 мл; противень железный; стакан вместимостью 250 мл; мешалка; установка для перегонки с водяным паром; колбы конические вместимостью 250 мл — 2 шт.

В железном стакане расплавляют 20 г гидроксида натрия с 6 мл воды и при 270 °С и постоянном перемешивании (термометр должен быть защищен медной гильзой) вносят в течение 45 мин 23 г сухой хорошо измельченной натриевой соли 2-нафталинсульфокислоты. Температуру медленно повышают и к концу внесения сульфокислоты доводят до 318 °С. При этой температуре сплавление продолжают еще 15 мин. Горячий плав выливают на железный противень. После охлаждения застывшую массу измельчают и растворяют при нагревании в 200 мл воды. Кипящий раствор частично нейтрализуют 50%-ной серной кислотой до исчезновения реакции на тиазоловую бумагу, и быстро отделяют фильтрованием от смолистых примесей. Фильтрат нейтрализуют при перемешивании серной кислотой до кислой реакции на лакмус и охлаждают. Выпавший 2-нафтол отсасывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре водой и сушат. Для получения достаточно чистого продукта 2-нафтола перегоняют с водяным паром.

Выход неперегнанного 2-нафтола 13,4 г (93 %), после перегонки — 11,8 г.

2-Нафтол (β-нафтол, β-гидроксинафталин) - бесцветные моноклинные листочки.

Тпл. 122 °С.

Ткип. 294,8 °С.

Продукт очень трудно растворим в воде (0,074 г в 100 мл при 25 °С), хорошо — в этаноле (12,5 г в 100 мл при 25 °С) и диэтиловом эфире (76,9 г в 100 мл при 25 °С), растворим в хлороформе.

IX. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

В основе синтеза высокомолекулярных соединений (полимеров) лежат реакции полимеризации и поликонденсации.

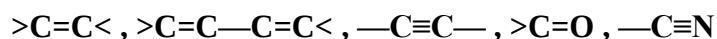
Полимеризацией называют процесс соединения молекул мономеров, приводящий к образованию макромолекул (веществ, имеющих большую молекулярную массу), без выделения побочных продуктов. Строение элементарного звена в этом случае идентично строению исходного мономера.

Образование высокомолекулярных соединений за счет взаимодействия мономеров, сопровождающееся одновременным выделением какого-либо низкомолекулярного продукта (вода, галогено- водород, аммиак, спирт и др.) относят к процессам поликонденсации. Строение элементарного звена таких полимеров отличается от строения исходных мономеров.

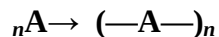
Эти определения условны, так как имеется много примеров, когда по приведенному признаку необходимо было бы отнести реакцию к процессам полимеризации, тогда как на самом деле она является поликонденсацией, и наоборот.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

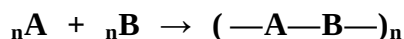
Реакции полимеризации подвергается большое число непредельных и циклических, соединений путем насыщения главных валентностей исходных мономерных молекул в результате разрыва в них кратных связей:



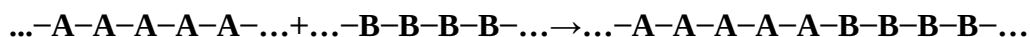
Полимеризацию, в которую вступают молекулы одного вещества, называют *гомополимеризацией*:



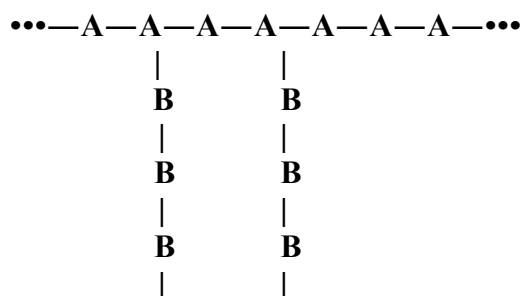
Если в реакцию полимеризации вступают разные молекулы, ее называют *сополимеризацией*:



Различают также *блок-сополимеризацию*, когда в реакции участвуют различные олигомеры (соединения с молекулярной массой от 1000 до 5000):



и привитую сополимеризацию (*графтс-полимеризацию*), когда к полимерной цепи, состоящей из одного типа мономеров, прививают ответвления из других мономеров, способных образовывать олигомеры небольшой длины:



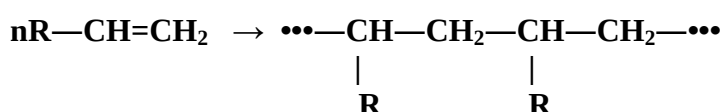
Обязательными стадиями полимеризации являются инициирование мономера, рост цепи макромолекулы и обрыв этой цепи:

а) инициирование: $A \rightarrow A^\bullet$

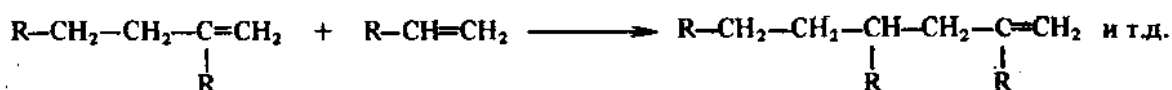
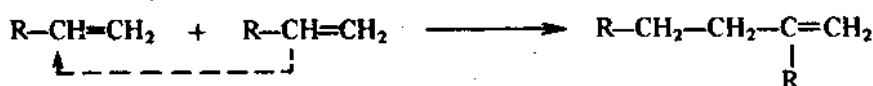
б) рост цепи: $A + A \rightarrow A_2^\bullet$
 $A_2^\bullet + A \rightarrow A_3^\bullet$

в) обрыв цепи: $A_{n-1}^\bullet + A \rightarrow A_n$
 $A_{n+} \rightarrow A_n$

Полимеризацию делят на цепную и ступенчатую. При цепной полимеризации начальные продукты этого процесса не представляют собой устойчивых молекул и не могут быть изолированы. Конечным продуктом являются вещества с большой молекулярной массой:



При ступенчатой полимеризации продукты реакции могут быть изолированы на различных стадиях процесса:

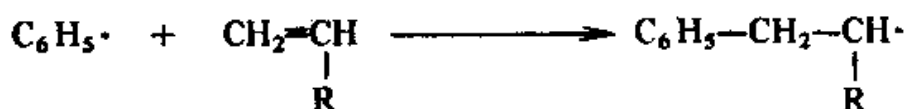


МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

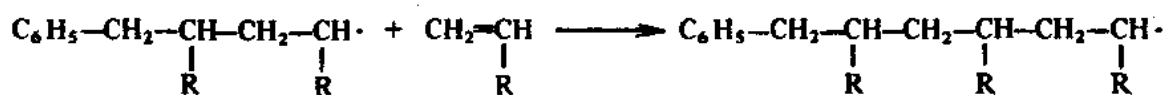
В зависимости от условий проведения полимеризации процесс может протекать по радикальному или ионному механизму.

Радикальная полимеризация вызывается (инициируется) веществами, способными в условиях реакции распадаться на свободные радикалы (пероксиды, персульфаты, азо- и диазосоединения и др.), а также действием теплоты и света. Радикалы инициаторов входят в состав молекулы полимера, образуя его конечную группу. Обрыв цепи происходит при столкновении концевой группы полимера с молекулой специально добавляемого регулятора роста цепи или за счет реакций рекомбинации и диспропорционирования.

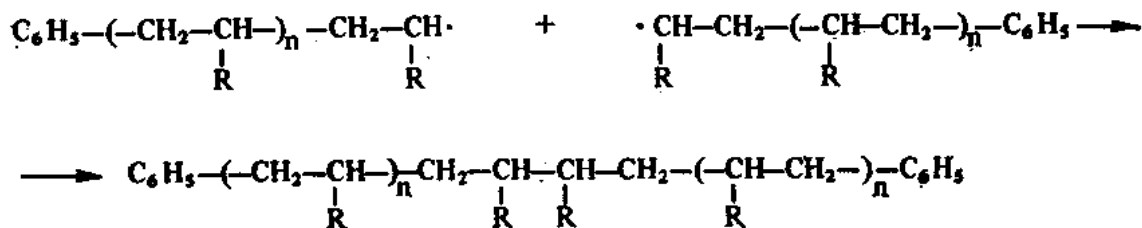
I стадия — зарождение цепи:



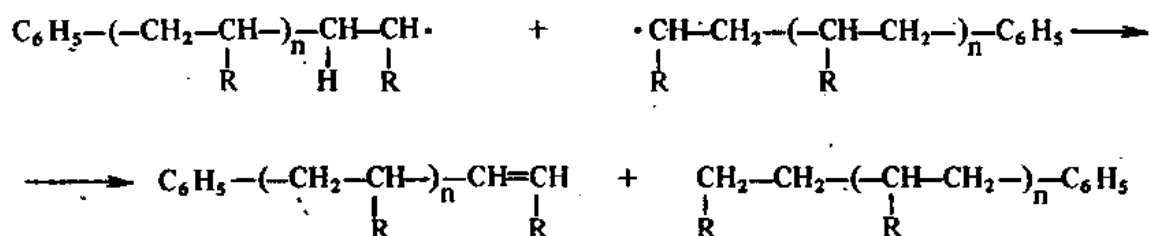
II стадия — рост цепи:



III стадия — обрыв цепи: а) рекомбинация:

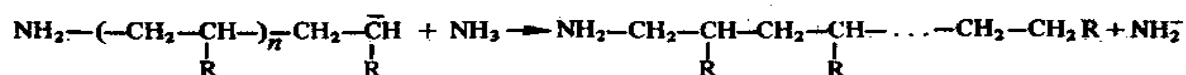
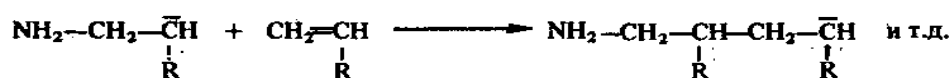
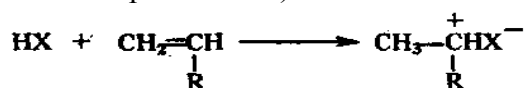


б) диспропорционирование:



Ионная полимеризация протекает благодаря образованию из молекулы мономера реакционноспособных ионов в присутствии катализаторов (кислоты, катализаторы Фриделя – Крафтса, щелочные металлы, амиды этих металлов, металлоорганические соединения, комплексные катализаторы Циглера – Натта и др.). При ионной полимеризации катализатор регенерируется и не входит в состав полимера.

Ионная полимеризация может происходить как по цепному, так и по ступенчатому механизму. В зависимости от природы катализатора различают полимеризацию катионную (рост цепи осуществляется карбокатионом) и анионную (рост цепи осуществляется карбанионом):



УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ

Полимеризация в блоке. Процесс проводят без растворителя с использованием катализаторов ионной полимеризации, растворимых в мономере. Если полимеризацию ведут до полного превращения мономера, то получают монолит (блок), имеющий форму сосуда. Сложность проведения процесса связана с необходимостью быстрого отвода теплоты, выделяющейся при реакции.

Полимеризация в растворе. В этом случае могут быть реализованы два варианта:

а) мономер и полимер растворимы в жидкости, в которой проводится полимеризация (лаковый способ);

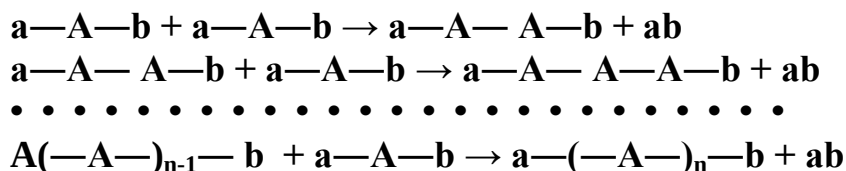
б) растворим только мономер, а образующийся полимер выпадает из раствора и может быть отделен фильтрованием.

При такой полимеризации применяют радикальные инициаторы и катализаторы ионной полимеризации, растворимые в реакционной среде. Преимущество этого способа — легкость отвода теплоты, недостаток — трудность освобождения от растворителя и необходимость грануляции полимера.

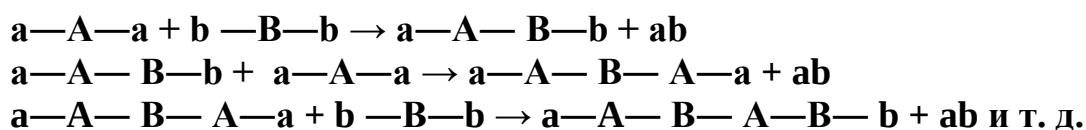
Полимеризация в эмульсии. Это наиболее распространенный промышленный способ получения полимеров. Полимеризацию проводят в жидкой среде (чаще всего в воде), не растворяющей ни мономер, ни полимер. Для стабилизации эмульсии, используют мыла (олеаты, пальмитаты, натриевые соли ароматических и высокомолекулярных жирных кислот), а также поливиниловый спирт, карбоксиметилцеллюлозу и некоторые другие вещества. Этот тип полимеризации обычно иницируют водорастворимыми низкотемпературными инициаторами. Наряду с ними в систему вводят регуляторы — буферные вещества (гидрокарбонаты, фосфаты, ацетаты щелочных металлов) — для поддержания постоянного значения pH среды. При эмульсионной полимеризации продукт образуется в виде мелких гранул. Преимущество этого способа — легкость отвода теплоты и получение продукта с высокой молекулярной массой. Недостаток — необходимость отмывания полимера от стабилизатора.

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

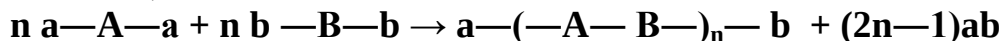
Реакции поликонденсации определяются наличием в исходных мономерах реакционноспособных функциональных групп. Если эти группы находятся в молекуле одного мономера $a-A-b$ (a и b — функциональные группы, способные взаимодействовать друг с другом), то процесс взаимодействия таких молекул друг с другом называют гомополиконденсацией:



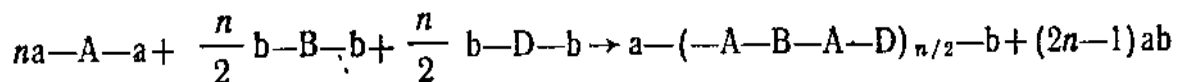
Полимер, образованный в результате взаимодействия функциональных групп молекул разных мономеров, является продуктом *гетерополиконденсации*:



Или в общем виде:



Если в реакции принимает участие больше двух мономеров, то такой процесс называется *сополиконденсацией*:



МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Принципиально механизм реакций в процессах поликонденсации не отличается от механизма аналогичных реакций с низкомолекулярными соединениями и определяется природой и реакционной способностью мономеров.

УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ

Известны четыре способа проведения поликонденсации: в расплаве, на поверхности раздела фаз, в растворе и в твердой фазе.

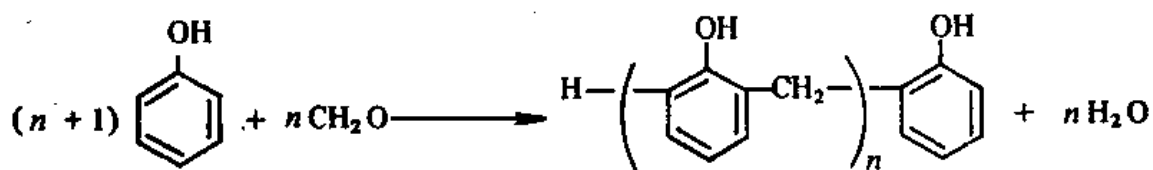
Если исходные мономеры и полимер при температуре плавления устойчивы, поликонденсацию проводят в расплаве, обычно при температуре 200...280 °С. Процесс осуществляют в атмосфере инертного газа, чтобы исключить побочные реакции окисления, деструкции, декарбоксилирования, и применяют вакуум для удаления образующихся простейших веществ (воды, аммиака, хлороводорода и др.). Для переработки полимера расплавленную массу выдавливают из реактора в виде ленты, которую после охлаждения измельчают. Из этой крошки далее формуют изделия.

Поликонденсацию в растворе проводят при 20...50 °С в присутствии катализаторов и, при необходимости, акцепторов выделяющихся простейших веществ. Растворители для этой цели подбирают таким образом, чтобы они не взаимодействовали с мономерами.

Широко используется метод поликонденсации на поверхности раздела двух несмешивающихся жидких фаз. Для получения, например, полиамидов или полиэфиров диамины или диолы растворяют в воде, а дихлорангидриды - в бензоле или хлороформе. Поликонденсация происходит при комнатной температуре в органической фазе, в которую диффундируют молекулы диамина или диола. Выделяющийся хлороводород быстро уходит в водный слой и нейтрализуется в нем добавленным гидрокарбонатом натрия или другим акцептором протонов. Полимер в виде пленки образуется на поверхности раздела двух фаз. Иногда получают эмульсию двух несмешивающихся жидкостей, при этом образующийся полимер выпадает в виде хлопьев.

Поликонденсация в твердой фазе, так же как и полимеризация, протекает вблизи температуры плавления мономеров с высокой скоростью. Этот метод имеет большое значение для получения полимеров из веществ, разлагающихся при температуре плавления.

1. Фенолоформальдегидная смола



Реактивы:

Фенол (свежеперегнаный) — 18,8 г;

формалин — 13 г;

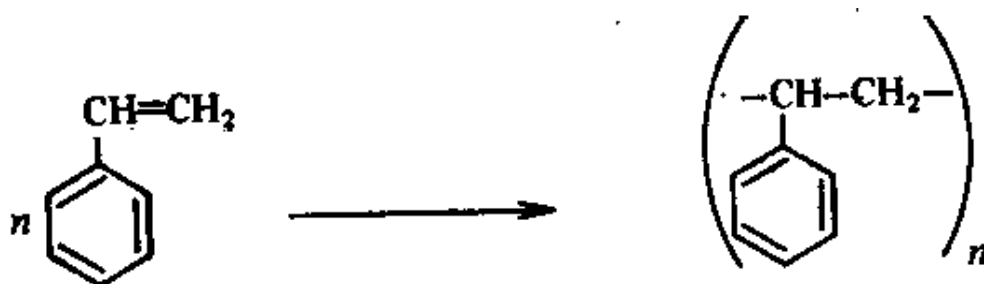
соляная кислота ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) — 0,4 мл.

Посуда и оборудование: колба круглодонная вместимостью 200 мл; холодильник шариковый; баня водяная; термометр; фарфоровый тигель; противень из белой жести.

(Работу проводить в вытяжном шкафу!)

В круглодонную колбу помещают 18,8 г свежеперегнанного фенола и добавляют 13 г формалина. Содержимое колбы энергично встряхивают до полного растворения фенола, добавляют 0,4 мл концентрированной соляной кислоты, соединяют колбу с обратным холодильником и нагревают на водяной бане при температуре 90 °С до образования двух слоев: нижний — смола, верхний — вода. Верхний слой после отстаивания сливают, а смолу несколько раз промывают теплой водой до нейтральной реакции промывной воды по метиловому оранжевому, сушат, а затем постепенно нагревают в фарфоровом тигле до 200 °С (термометр в смоле). Расплавленную смолу выливают на лист белой жести, дают охладиться и определяют выход. Смолу проверяют на растворимость в спирте и ацетоне.

2. Полистирол



Реактивы:

Стирол (свежеперегнаный) — 10 г (11 мл);

пероксид бензоила — 0,1 г.

Посуда и оборудование: широкая пробирка (150×25 мм); стеклянная трубка (25...30 см); баня водяная; термометр.

В широкую пробирку помещают 11 мл свежеперегнанного стирола, 0,1 г пероксида бензоила и закрывают пробкой со вставленной стеклянной трубкой, которая служит обратным холодильником. Содержимое пробирки нагревают на водяной бане в течение

2 ч: вначале при 80...90 °С, а к концу реакции температуру поднимают до 100 °С. После завершения процесса пробирку охлаждают. Иногда полистирол трудно извлечь из пробирки, тогда отрезают нижнюю часть и разбивают стекло.

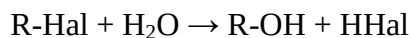
Полистирол — бесцветный прозрачный стекловидный продукт.

Температура стеклования 80 °С.

При 145 °С полистирол деполимеризуется с образованием мономера — стирола.

ХШ. ГИДРОЛИЗ ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ

При нагревании с водой органические галоидопроизводные, содержащие не более одного атома галоида у одного атома углерода, подвергаются гидролизу с образованием спиртов:



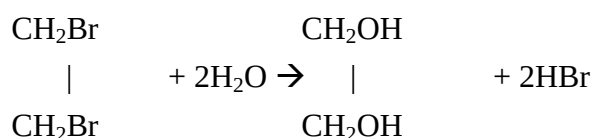
Скорость, с которой проходит гидролиз различных галоидопроизводных, неодинакова. Из соединений жирного ряда легче всего гидролизуются третичные галоидные алкилы; из ароматических соединений очень легко галоидопроизводные с атомом галоида в боковой цепи при атоме углерода, ближайшем к ядру. Напротив, галоид в ароматическом ядре очень трудно заместить на гидроксильную группу.

Гидролиз галоидопроизводных проходит значительно легче в присутствии оснований, связывающих образующуюся кислоту и создающих слабощелочную реакцию. Применение растворов едких щелочей приводит к усилению побочной реакции - образованию олефина с выделением галоидоводорода (за исключением, конечно, тех случаев, когда галоидосодержащая группа связана с третичным атомом углерода). К образованию непредельных соединений особенно склонны третичные галоидные алкилы.

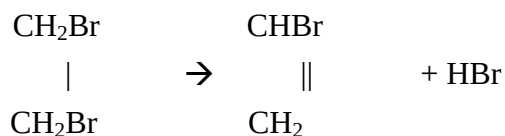
Если гидролизу подвергается дигалоидопроизводное, в котором оба атома галоида находятся при одном атоме углерода, реакция приводит к образованию соответствующего альдегида или кетона. Гидролиз тригалоидопроизводных, содержащих 3 атома галоида при одном атоме углерода, приводит к образованию кислот.

1. Этиленгликоль

Этиленгликоль образуется при гидролизе бромистого этилена согласно уравнению:



Гидролиз ведут в присутствии углекислого калия, нейтрализующего бромистоводородную кислоту и создающего слабощелочную реакцию раствора, способствующую ускорению процесса. В качестве побочного продукта реакции получается легколетучий (темпл. кип. 16°) бромистый винил:



Реактивы:

Бромистый этил.....26 мл или 56,5 г (0,3 моля)

углекислый калий безводный.....41,5 г (0,3 моля)

абсолютный спирт.

В круглодонную колбу емкостью 750 мл вливают 300 мл воды, прибавляют углекислый калий и бромистый этилен, присоединяют обратный холодильник и кипятят смесь в течение 20-30 ч., нагревая колбу на воздушной или на песочной бане. Для

уменьшения толчков при кипении в колбу бросают длинные, тонкие деревянные палочки, которые должны стоять в колбе вертикально.

Когда реакция закончится (о чем можно судить по исчезновению маслянистого слоя бромистого этилена), раствор упаривают в вакууме. Упаривание ведут в колбе Кляйзена емкостью 200 мл; взамен термометра присоединяют капельную воронку, через которую, по мере испарения жидкости в колбе, понемногу прибавляют новые порции раствора. Колбу погружают в водяную баню, нагретую до 50°.

Отгнав воду, дважды экстрагируют почти сухой остаток абсолютным спиртом (порциями по 25 мл). Спиртовые вытяжки соединяют и отгоняют спирт в вакууме из небольшой снабженной капилляром перегонной колбы (без термометра); отгонку спирта ведут на водяной бане, нагретой до 50°.

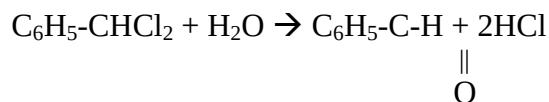
Остаток в перегонной колбе перегоняют при обыкновенном давлении, собирая три фракции: I - до 110°, II - от 110 до 170° и III - от 170 до 210°. Фракцию I отбрасывают, фракцию II перегоняют еще раз и дистилят, переходящий в пределах 170-210°, присоединяют к фракции III, которую перегоняют вторично, собирая продукт, кипящий в пределах 190-200°.

Выход около 6 г.

*Чистый этиленгликоль представляет собой густую жидкость с темп. кип. 197°.
d = 1,109.*

2. Бензойный альдегид

Гидролиз хлористого бензилидена является обычным техническим способом получения бензойного альдегида:



Хлористый бензилиден обычно содержит примесь хлористого бензила и бензотрихлорида, дающих при гидролизе бензиловый спирт и бензойную кислоту. Особенно нежелательна примесь хлористого бензила, так как образующийся из него бензиловый спирт трудно отделить от альдегида. От бензойной кислоты освобождаются перегонкой альдегида с водяным паром из щелочной среды; для освобождения от других примесей переводят альдегид в бисульфитное производное.

Реактивы:

Хлористый бензилиден.....32,2 г (0,2 моля);

железо (в порошке);

углекислый натрий;

бисульфит натрия;

хлористый кальций;

соляная кислота.

В колбе емкостью 250 мл смешивают хлористый бензилиден, свободный от хлористого бензила (тщательной перегонкой должна быть удалена фракция, кипящая ниже 180°), с 0,1 г порошка железа и при перемешивании нагревают в течение получаса при 30°. Затем добавляют 5 мл воды и осторожно нагревают на водяной бане приблизительно до 100°, пока не начнется выделение хлористого водорода. В дальнейшем реак-

ция продолжается сама собой без подогревания. Реакцию заканчивают кратковременным нагреванием колбы на водяной бане.

По окончании реакции прибавляют около 4 г углекислого натрия до ясно щелочной реакции по лакмусу и отгоняют бензойный альдегид с водяным паром. К отгону прибавляют 50-60 г бисульфита натрия, перемешивают и оставляют стоять на ночь. Маслянистый слой отделяют при помощи делительной воронки, а к прозрачной жидкости прибавляют растертый в порошок углекислый натрий в количестве, достаточном для полного разложения бисульфитного производного. Выделившийся альдегид отделяют при помощи делительной воронки, сушат небольшим количеством хлористого кальция и перегоняют.

Выход около 15 г.

$d = 1,050$;

$n = 1,5456$.

Так как бензойный альдегид легко окисляется кислородом воздуха, все операции должны производиться быстро одна за другой.

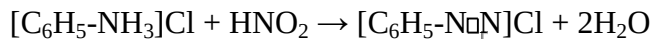
К остатку в колбе после перегонки с водяным паром прибавляют при нагревании соляную кислоту до кислой реакции (по конгорот) и фильтруют. Из фильтрата по охлаждении выпадает чистая бензойная кислота. Ее отсасывают, промывают небольшим количеством холодной воды и высушивают между листами фильтровальной бумаги.

Выход 2-2,5 г.

Темп. пл. $121,5^{\circ}$.

XIV. ДИАЗОТИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ И РЕАКЦИИ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

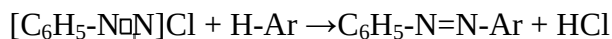
В водном растворе соли первичных ароматических аминов реагируют на холоду с азотистой кислотой с образованием солей диазония:



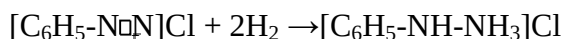
Соли диазония весьма неустойчивы и уже при комнатной температуре разлагается с выделением азота. Эта неустойчивость и связанная с ней большая химическая активность позволяют использовать диазониевые соли для разнообразных синтезов. Из реакций солей диазония отметим следующее:

1. Реакции, сопровождающиеся выделением азота и замещением диазогруппы на гидроксил, галоид или циан (а также и на водород при действии энергичных восстановителей).

2. Реакции сочетания с ароматическими соединениями, содержащими подвижный атом водорода. При этом отщепляется хлористый водород и образуется устойчивое окрашенное азосоединение:

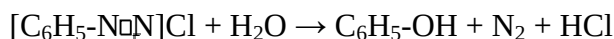


3. Реакции восстановления, приводящие к образованию ароматических гидразинов:

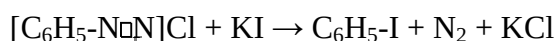


ЗАМЕЩЕНИЕ ДИАЗОГРУППЫ НА ГИДРОКСИЛ, ГАЛОИД ИЛИ ЦИАН

Замещение диазогруппы на гидроксил происходит при нагревании водного раствора соли диазония:



Замещение диазогруппы на иод происходит при нагревании раствора соли диазония с раствором иодистого калия:

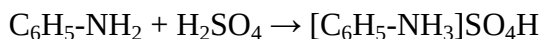


С бромистыми и хлористыми солями осуществить подобным образом замену диазогруппы на бром или хлор не удастся. Такое замещение, однако, возможно в присутствии солей закиси меди, действующих каталитически.

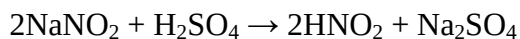
1. Фенол

Фенол может быть получен из анилина путем превращения его в диазосоединение и кипячением последнего с водой.

Для этого анилин сначала переводят в сернокислую соль:

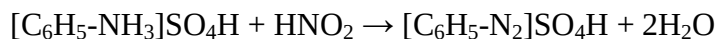


Серную кислоту берут в количестве, достаточном не только для образования кислого сернокислого анилина, но также для вытеснения свободной азотистой кислоты из ее соли, добавляемой в дальнейшем к реакционной смеси:



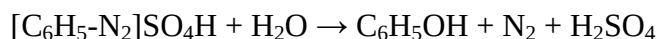
и для создания кислой среды при диазотировании.

Азотистая кислота реагирует с серноокислым анилином с образованием серноокислого фенилдиазония:



Реакцию проводят при низкой температуре, постепенно прибавляя малыми порциями, раствор азотистокислой соли и хорошо охлаждая реакционную смесь; для охлаждения обычно вносят лед непосредственно в раствор с реагирующими веществами. Конец реакции устанавливают при помощи иодкрахмальной бумажки^{*1}, посинение которой указывает на присутствие свободной азотистой кислоты и, следовательно, на окончание процесса диазотирования.

Полученное диазосоединение при нагревании разлагается с выделением азота и образованием фенола:



От побочных продуктов реакции и других примесей фенол отделяют перегонкой с водяным паром.

Реактивы:

*Анилин.....9,3 г (0,1 моля);
серная кислота конц.....10 мл (0,18 моля);
азотистокислый натрий.....7,5 г (0,11 моля);
хлористый натрий;
эфир;
хлористый кальций.*

В стакан емкостью 300-500 мл наливают 50 мл воды и при перемешивании прибавляют серную кислоту. К еще горячей жидкости медленно при перемешивании приливают свежеперегнанный анилин. Раствор охлаждают до комнатной температуры и затем прибавляют 70 г толченого льда. При охлаждении из раствора выпадает трудно-растворимый серноокислый анилин; выпадение его не мешает дальнейшей работе.

К охлажденному таким образом до температуры около 0° раствору постепенно при энергичном перемешивании приливают раствор азотистокислого натрия в 30 мл воды. После того как большая часть раствора соли будет прибавлена, проверяют конец реакции при помощи иодкрахмальной бумажки. Если спустя несколько минут после прибавления последней порции азотистокислого натрия капля раствора, нанесенная на иодкрахмальную бумажку, вызовет ее посинение, то реакцию можно считать оконченной. В противном случае добавляют еще некоторое количество раствора азотистокислого натрия. Реакция среды должна быть кислой (по конго красному).

Полученный раствор соли фенилдиазония переливают в круглодонную колбу емкостью 500 мл и нагревают при 40-50° (на слабо кипящей водяной бане) до почти полного прекращения выделения азота. Образовавшийся фенол перегоняют с водяным паром; перегонку заканчивают, когда проба дистиллята при прибавлении бромной воды будет давать лишь слабую муть трибромфенола.

Дистиллят насыщают растертым в порошок хлористым натрием, переливают в делительную воронку и несколько раз извлекают фенол эфиром. Соединенные эфирные вытяжки сушат хлористым кальцием и эфир отгоняют на водяной бане. Заменив водя-

ной холодильник коротким воздушным, перегоняют фенол, нагревая перегонную колбу на сетке. В приемнике фенол быстро застывает в бесцветную кристаллическую массу.

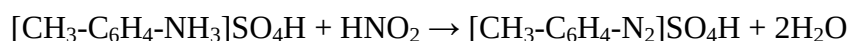
Выход 6-7 г.

Темп. пл. 42,3°;

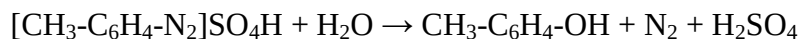
темп. кип. 182,1°.

2. *n*-Крезол

Получение *n*-крезола из *n*-толуидина аналогично получению фенола из анилина. При взаимодействии кислого сернокислого *n*-толуидина с азотистой кислотой образуется соль диазония:



которая при нагревании разлагается с образованием *n*-крезола:



Реактивы:

n-Толуидин.....10,8 г (0,1 моля);

серная кислота конц.....10 мл (0,18 моля);

азотистокислый натрий.....7,5 г (0,11 моля);

хлористый натрий;

эфир;

хлористый кальций.

В полулитровом стакане смешивают серную кислоту с 75 мл воды, постепенно вносят при помешивании толуидин, охлаждают, прибавляют 120 г льда, диазотируют и далее поступают, как при получении фенола. Полученный *n*-крезол перегоняют, собирая фракцию, кипящую в пределах 195-200°.

Выход 5-6 г.

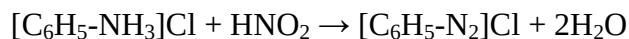
Темп. пл. чистого n-крезола 33,8°.

Темп. кип. 202,1°.

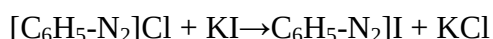
3. Иодбензол

Иодбензол получают из анилина.

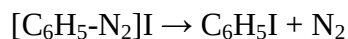
Диазотированием солянокислого анилина получают хлористый фенилдиазоний:



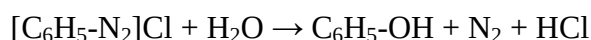
При взаимодействии последнего с иодистым калием образуется иодистый фенилдиазоний:



Иодистый фенилдиазоний при нагревании разлагается с выделением азота и образованием иодбензола:



В качестве побочного продукта реакции получается фенол согласно уравнению:



Присутствие избытка иодистого калия препятствует последней реакции.

Реактивы:

*Анилин.....9,3 г (0,1 моля);
соляная кислота конц.....25 мл (0,30 моля);
азотистокислый натрий.....8 г (0,12 моля);
иодистый калий.....20 г (0,12 моля);
едкий натр; хлористый кальций.*

В стакане емкостью 300 мл смешивают соляную кислоту с 50 мл воды и прибавляют свежеперегнанный анилин. К раствору, охлажденному льдом до температуры 1-2°, постепенно при перемешивании приливают раствор азотистокислого натрия в 40 мл воды до посинения иодкрахмальной бумажки. Во время диазотирования стакан должен постоянно находиться в смеси льда с водой; в случае повышения температуры в раствор бросают кусочки льда.

Полученный раствор соли диазония смешивают в полулитровой колбе с раствором иодистого калия в 25 мл воды и оставляют стоять в течение нескольких часов при охлаждении. Затем соединяют колбу с обратным холодильником и нагревают на умеренно кипящей бане до прекращения выделения азота.

Иодбензол перегоняют с водяным паром, предварительно прибавив к жидкости концентрированный раствор едкого натра до резко щелочной реакции, чтобы связать образовавшийся в качестве побочного продукта фенол. При сборке прибора надо обратить внимание на то, чтобы подводящая пар трубка доходила почти до самого дна колбы.

Перегнанный иодбензол при помощи делительной воронки отделяют от воды, сушат хлористым кальцием и перегоняют из маленькой перегонной колбы с воздушным холодильником.

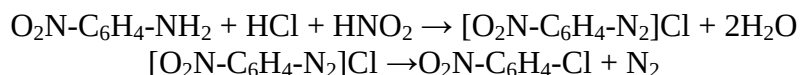
Выход около 18 г.

Темп. кип. 188,7°.

Препарат может быть использован для синтеза этилбензола и для синтеза бензойной кислоты.

4. *м*-Нитрохлорбензол

При получении *м*-нитрохлорбензола исходят из *м*-нитроанилина. Последний диазотируют и полученное диазосоединение переводят в *м*-нитрохлорбензол, нагревая его в присутствии хлористой меди:



Реактивы:

**м*-Нитроанилин.....13,8 г (0,1 моля);
соляная кислота конц.....40 мл (0,5 моля);
азотистокислый натрий.....7,5 г (0,11 моля);*

*хлористая медь (готовят непосредственно перед работой);
бензол;
едкий натр;
хлористый кальций.*

Соляную кислоту разбавляют 25 мл воды, нагревают и растворяют в ней *m*-нитроанилин; раствор хорошо охлаждают льдом и, поддерживая температуру около 1°, постепенно при перемешивании прибавляют раствор азотистокислого натрия в 20 мл воды; конец реакции устанавливают посредством иодкрахмальной бумажки.

Выделившийся осадок отфильтровывают, а фильтрат при перемешивании приливают к суспензии хлористой меди (получение ее см. ниже), помещенной в полулитровую колбу. Дают смеси стоять один час при периодическом перемешивании, присоединяют к колбе обратный холодильник и нагревают на слабо кипящей бане до прекращения выделения азота.

По охлаждении сливают жидкость с осадка нитрохлорбензола и обрабатывают его 50 мл бензола. Бензольный раствор промывают водой, разбавленным раствором едкого натра, снова водой и сушат хлористым кальцием. Отогнав бензол, осадок перегоняют в вакууме.

Выход около 10 г.

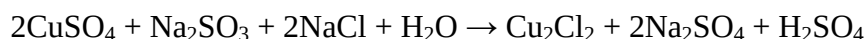
Темп. кип. 124-125° при 18 мм давления; 116-117° при 12 мм давления.

Аналогичным образом может быть получен хлорбензол из анилина. Хлорбензол отгоняют с водяным паром, отделяют от воды, сушат хлористым кальцием и перегоняют.

Из 0,1 моля анилина получают около 6 г хлорбензола.

Темп. кип. 130°.

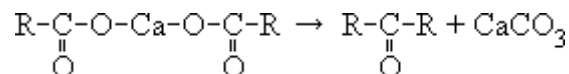
Получение хлористой меди. Хлористую медь получают непосредственно перед опытом в результате следующей реакции:



Растворяют 30 г медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 10 г хлористого натрия в 100 мл воды и к нагретому до 60 - 70° раствору прибавляют раствор 5 г бисульфита натрия и 2,5 г едкого натра в 25 мл воды. Выпавший белый осадок хлористой меди отсасывают и возможно быстро размешивают в 35 мл концентрированной соляной кислоты и 50 мл воды.

XV. ПОЛУЧЕНИЕ КЕТОНОВ ПИРОЛИЗОМ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ СОЛЕЙ

Для получения кетонов большое значение имеет метод сухой перегонки кальциевых или бариевых солей карбоновых кислот:



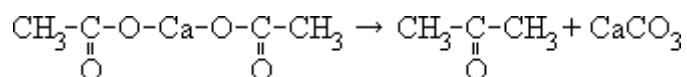
Этим путем могут быть получены кетоны как симметричного, так и несимметричного строения. В последнем случае подвергают сухой перегонке тщательно растертую смесь солей двух различных кислот. Однако кетоны несимметричного строения получаются с худшими выходами. При сухой перегонке солей двухосновных кислот получают кетоны циклического строения.

Кетоны могут быть получены не только из солей кислот, но также и из свободных кислот путем пропускания паров последних над нагретым катализатором. В качестве катализаторов применяют железо в виде стружек, цинк в виде цинковой пыли и другие металлы. Каталитическое действие этих металлов сводится, повидимому, к тому, что окись, находящаяся в виде тонкой пленки на поверхности металла, взаимодействует с кислотой, образуя соль. При температуре реакции соль разлагается с образованием кетона и карбоната. Образовавшийся же карбонат при нагревании разлагается и дает CO_2 и окись металла, которая реагирует далее с новыми количествами кислоты.

1. Ацетон

а) Получение из уксуснокислого кальция

Ацетон получают при нагревании сухого уксуснокислого кальция до 400° ; реакция протекает согласно уравнению:



Реактивы:

Уксусная кислота ледяная.....30 г (0,5 моля);

углекислый кальций.....25 г (0,25 моля);

углекислый калий.

Уксусную кислоту помещают в фарфоровую чашку, приливают 40 мл воды и нейтрализуют углекислым кальцием, прибавляя последний небольшими порциями. Полученный раствор выпаривают досуха на водяной бане и для окончательного высушивания нагревают 1 час в сушильном шкафу при 120° .

Сухой уксуснокислый кальций растирают в ступке и насыпают в широкую пробирку из тугоплавкого стекла длиной 30-40 см. Пробирку закрывают пробкой, соединяют при помощи изогнутой стеклянной трубки с нисходящим холодильником, укрепляют в слегка наклонном положении и подогревают на горелке (или, что еще удобнее, нагревают в печи для элементарного анализа). Сначала проводя пламенем горелки вдоль всей пробирки, подогревая ее, следя за тем, чтобы не вызвать пригорания пробирки; затем начинают нагревать более энергично нижнюю часть пробирки и, постепенно перемещая пламя горелки, подогревают вышележащие слои уксуснокислого кальция. Время от времени слегка подогревают незаполненную солью верхнюю часть пробирки, чтобы избежать конденсации паров жидкости; в противном случае нагретая

часть пробирки может лопнуть в результате попадания на нее капля конденсата. Нагревание прекращают, когда из холодильника перестанут стекать капли погона.

К полученному сырому ацетону прибавляют сухой углекислый калий до резко щелочной реакции, отделяют нижний водный слой при помощи делительной воронки, сушат ацетон прокаленным углекислым калием и перегоняют, собирая фракцию, кипящую в пределах 50-60°.

Выход 7-8 г.

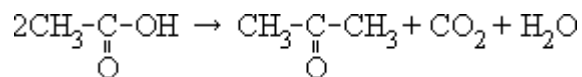
T кип. чистого ацетона 56°.

d = 0,7920.

показатель преломления n = 1,3590.

б) Получение путем каталитического разложения уксусной кислоты

При пропускании над накаливаемыми железными стружками (катализатор) паров уксусной кислоты, последняя разлагается согласно уравнению:



Реактивы:

Уксусная кислота ледяная.....30 г (0,5 моля);

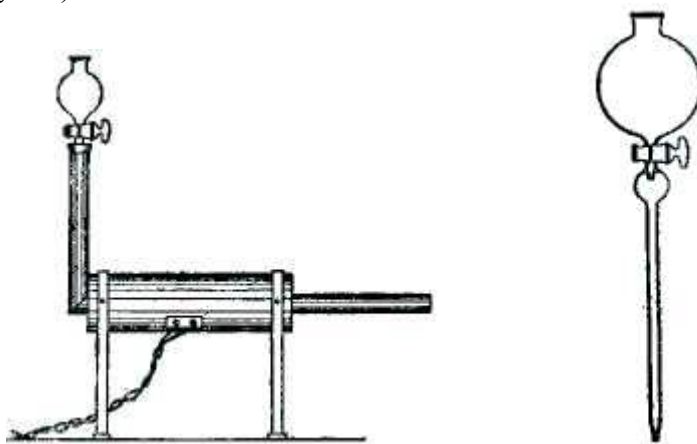
железо (стружки); эфир;

соляная кислота (конц.);

спирт;

углекислый калий.

Реакцию проводят в железной трубке диаметром 2 см; трубку изгибают под прямым углом так, чтобы колена ее имели длину 20 и 50 см. В длинное колено трубки насыпают железные стружки, предварительно обезжиренные эфиром, протравленные концентрированной соляной кислотой, промытые дистиллированной водой и спиртом и высушенные. Трубку помещают в газовую или электрическую печь для нагревания трубок таким образом, чтобы короткое колено, направленное вертикально вверх, непосредственно примыкало к краю печи, а длинное колено выдавалось из печи примерно на 20 см (см. рисунок).



В короткое колено на корковой пробке вставляют капельную воронку (удобно пользоваться воронкой, изображенной на рисунке, позволяющей следить за прибавле-

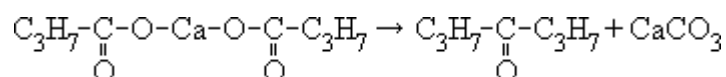
нием жидкости). К длинному колену (также при помощи корковой пробки) присоединяют короткий холодильник и приемник (колбу для отсасывания).

По окончании процесса приемник отъединяют и к конденсату, содержащему ацетон, непрореагировавшую уксусную кислоту и воду, прибавляют углекислый калий до полной нейтрализации кислоты (щелочная реакция по лакмусу). Всплывающий слой ацетона отделяют, сушат безводным углекислым калием и перегоняют.

Выход около 10 г.

2. Бутирон

Бутирон, или дипропилкетон, получается при сухой перегонке маслянокислого кальция:



Реактивы:

н-Масляная кислота.....44 г (0,5 моля);

углекислый кальций.....26 г (около 0,25 моля);

углекислый калий.

В колбу, снабженную обратным холодильником, помещают углекислый кальций, приливают 100 мл воды и при нагревании на водяной бане постепенно прибавляют *н*-масляную кислоту. Нагревание и перемешивание продолжают до тех пор, пока не прекратится выделение углекислого газа. Затем содержимое колбы переносят в фарфоровую чашку и выпаривают досуха на водяной бане. Для окончательного высушивания полученной соли чашку ставят на 1 час в нагретый до 120° сушильный шкаф. При помощи шпателя сухой маслянокислый кальций соскабливают со стенок чашки, крупные куски измельчают в ступке и помещают в реторту или в широкую, запаянную с одного конца трубку из тугоплавкого стекла. Сухую перегонку и дальнейшую обработку бутирона ведут, как при получении ацетона.

Выход около 9 г.

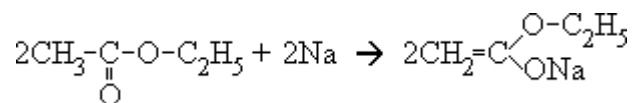
T кип. бутирона 143°; d = 0,8160.

Показатель преломления n=1,4073.

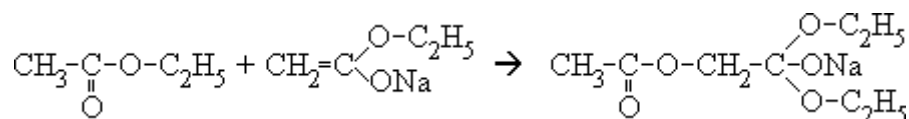
Аналогичным образом из изомасляной кислоты получают диизопропилкетон, T кип. которого 124°.

XVI. СЛОЖНОЭФИРНЫЕ КОНДЕНСАЦИИ

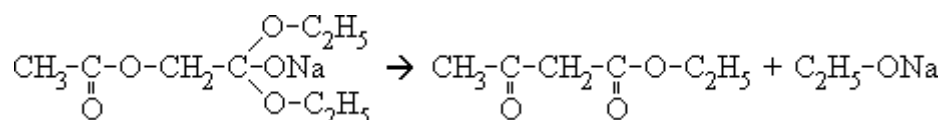
Сложные эфиры в присутствии металлического натрия способны энолизироваться; образующиеся энолы дают с натрием соответствующие энولاتы, например:



Двойная связь в таких энолатах исключительно реакционноспособна, обуславливая их склонность к разнообразным реакциям присоединения; в частности, легко происходит присоединение другой молекулы сложного эфира:

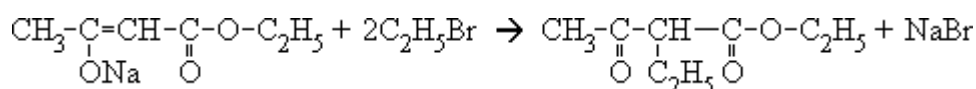
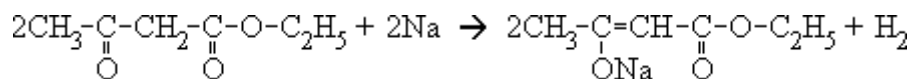


Из полученного продукта присоединения путем отщепления алкоголята натрия образуется ацетоуксусный эфир:

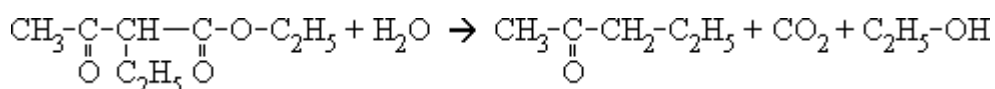


Эта реакция имеет большое значение и позволяет получать конденсацией двух молекул сложного эфира соответствующие эфиры β-кетонкислот. Аналогичным образом при конденсации эфиров дикарбоновых кислот получают циклические кетонкислоты, а при конденсации эфиров с энолатами кетонов образуются β-дикетоны.

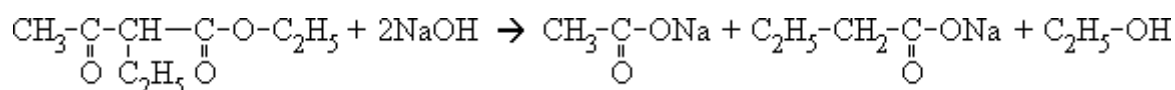
Ацетоуксусный эфир имеет большое применение при различных синтезах, так как его натриевое соединение легко взаимодействует с галоидными алкилами, образуя продукты замещения водорода в группе CH₂ на соответствующие радикалы, например:



Полученный продукт может подвергаться так называемому кетонному и кислотному разложению. При нагревании с минеральными кислотами имеет место кетонное разложение с образованием метилпропилкетона:



При нагревании с концентрированным раствором щелочи происходит кислотное разложение, и получают уксусная и масляная кислоты:

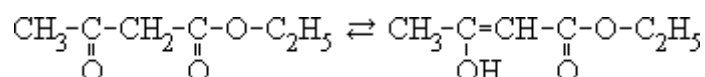


1. Ацетоуксусный эфир

Механизм реакции образования ацетоуксусного эфира был разобран выше. При проведении синтеза необходимо обратить внимание на тщательное высушивание как уксусноэтилового эфира, так и прибора, в котором проводится реакция.

Выход ацетоуксусного эфира зависит от качества взятого уксусноэтилового. Он должен быть свободен от влаги, и содержать не более 2 % спирта. Обычно уксусноэтиловый эфир содержит большие количества спирта, что вызывает слишком бурную реакцию и снижает выход. Продажный эфир следует промыть насыщенным раствором хлористого кальция и высушить над сплавленным углекислым калием. Синтез ацетоуксусного эфира следует заканчивать в течение одного дня, так как перерыв в работе отрицательно влияет на выход.

Ацетоуксусный эфир представляет собой смесь двух таутомерных форм - кетонной и энольной:



Содержание энольной формы в обычных условиях составляет 7 %. Присутствие энольной формы может быть обнаружено характерной цветной реакцией с хлорным железом.

Реактивы:

Уксусноэтиловый эфир.....56 мл или 50 г (0,57 моля);
натрий металлический.....5 г (0,22 граммома);
уксусная кислота;
хлористый натрий.

Круглодонную колбу емкостью 250 мл соединяют при помощи двурогой насадки с обратным холодильником и капельной воронкой. Верхний конец холодильника закрывают хлоркальциевой трубкой.

В сухую колбу вносят металлический натрий, очищенный от корки и нарезанный на возможно тонкие ломтики. Через воронку приливают хорошо высушенный уксусноэтиловый эфир. Постепенно начинается слабое выделение водорода и спустя некоторое время жидкость закипает. Через 15 мин. колбу ставят на предварительно нагретую водяную баню и поддерживают слабое кипение смеси в течение 2-3 ч., пока почти весь натрий не растворится. Небольшие остатки натрия не мешают дальнейшей работе.

К теплой жидкости при помешивании постепенно приливают около 50 мл 50%-ной уксусной кислоты до кислой реакции (по лакмусу) и затем прибавляют равный объем насыщенного на холоде раствора хлористого натрия. Если при этом выпадает осадок, его следует растворить, прибавляя небольшое количество воды и перемешивая раствор. Верхний слой отделяют в делительной воронке и, если нужно, фильтруют через небольшой складчатый фильтр.

Фильтрат переливают в перегонную колбу и отгоняют взятый в избытке уксусноэтиловый эфир, нагревая колбу горелкой через асбестовую сетку. Когда термометр покажет 95°, перегонку прекращают и остаток перегоняют в вакууме. Сначала перегоняется смесь спирта, уксусной кислоты и воды, затем температура повышается и в пределах нескольких градусов перегоняется ацетоуксусный эфир.

Ткип. 74° при 14 мм давления и 79° при 18 мм давления.

d = 1,0247.

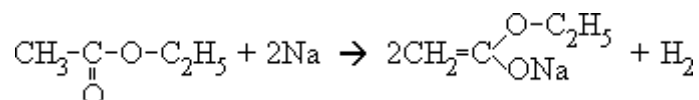
n = 1,4197.

Присутствие энольной формы в ацетоуксусном эфире может быть обнаружено следующим опытом. Несколько капель ацетоуксусного эфира растворяют в воде и прибавляют 1-2 капли раствора хлорного железа. Появляется красное окрашивание. При прибавлении бромной воды окрашивание исчезает (так как бром реагирует с энольной формой эфира), но через время появляется вновь, так как энол постепенно образуется вновь из кетонной формы эфира.

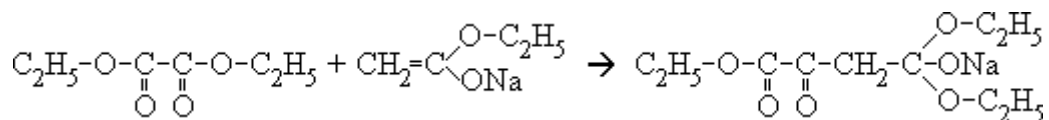
2. Щавелевоуксусный эфир

Механизм реакции образования щавелевоуксусного эфира аналогичен механизму образования ацетоуксусного эфира.

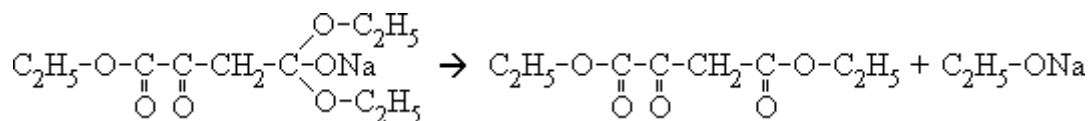
При действии металлического натрия уксусноэтиловый эфир образует энولات:



Энолят взаимодействует с молекулой щавелевоэтилового эфира, давая продукт конденсации:



Последний, отщепляя алкоголь натрия, образует щавелевоуксусный эфир:



Реактивы:

Диэтиловый эфир щавелевой кислоты.....15 г (0,1 моля);
натрий металлический.....24 г (0,1 грамматома);
уксусноэтиловый эфир.....12 мл или 10,8 г (0,12 моля);
абсолютный эфир;
серная кислота;
углекислый натрий;
хлористый кальций.

В круглодонную колбу емкостью 250 мл помещают 80 мл абсолютного эфира и вносят тонко нарезанный металлический натрий. Прибавляют щавелевоэтиловый эфир и затем через капельную воронку медленно, по каплям, приливают хорошо высушенный уксусноэтиловый эфир; реакция начинается сама собой. После того как весь уксусноэтиловый эфир прибавлен, реакционную смесь нагревают на водяной бане при 30° до тех пор, пока весь натрий не растворится (на что требуется около 1,5 часа), и оставляют стоять в течение ночи.

На следующий день, выделившийся в виде желтой массы натрийщавелевоуксусный эфир отсасывают на воронке Бюхнера и промывают небольшим количеством сухого эфира. Затем смешивают натрийщавелевоуксусный эфир с небольшим количеством воды, прибавляют несколько кусочков льда и подкисляют 10%-ным раствором серной кислоты. Раствор переливают в делительную воронку и 4 раза извлекают эфиром, беря

в первый раз 25 мл эфира и затем 3 раза по 15 мл. Соединенные эфирные вытяжки промывают 5 мл 10%-ного раствора углекислого натрия, затем два раза водой (10 и 5 мл) и сушат хлористым кальцием.

Высушенный раствор фильтруют через небольшой складчатый фильтр, переливают в колбу Кляйзена и отгоняют эфир на водяной бане. Оставшийся в колбе щавелевоуксусный эфир перегоняют в вакууме.

Выход около 15 г.

Ткип. 131-132° при 24 мм давления.

d = 1,1715.

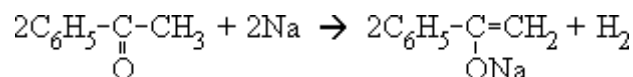
n = 1,4561.

Наличие энольной формы может быть обнаружено так же, как и в ацетоуксусном эфире. Содержание ее в щавелевоуксусном эфире составляет 80 %.

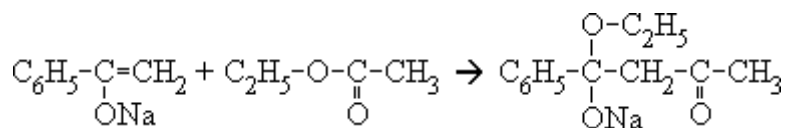
3. Бензоилацетон

Синтез бензоилацетона является примером получения β-дикетонов в результате конденсации энولات кетона с уксусноэтиловым эфиром.

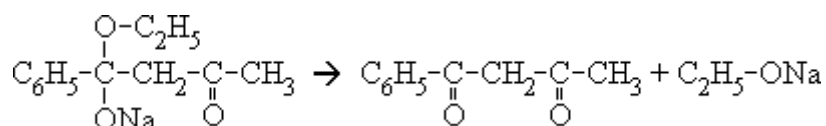
В качестве исходного вещества берут ацетофенон, который при действии металлического натрия образует энolat:



Энolat конденсируется с уксусноэтиловым эфиром:



При отщеплении от полученного продукта алкоголята натрия образуется бензоил-ацетон:



Реактивы:

Уксусноэтиловый эфир.....18 г (0,2 моля)

ацетофенон.....10 г (0,08 моля)

натрий металлический.....2 г (0,09 моля)

абсолютный эфир;

уксусная кислота

Круглодонную колбу емкостью 250 мл соединяют с обратным холодильником и верхний конец последнего закрывают хлоркальциевой трубкой. В колбу приливают раствор ацетофенона и уксусноэтилового эфира в 60 мл абсолютного эфира и прибавляют нарезанный тонкими ломтиками натрий. Через короткое время начинается реакция и эфир закипает. После того как эфир перестанет кипеть, колбу нагревают еще в течение 45 мин. на водяной бане.

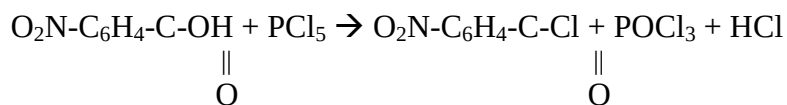
Реакционной смеси дают охладиться, выделившийся натрийбензоилацетон отсасывают на воронке Бюхнера, промывают сухим эфиром и отжимают между листьями фильтровальной бумаги. Продукт растворяют в 100 мл воды, фильтруют и из фильтрата осаждают бензоилацетон, подкисляя раствор уксусной кислотой (при охлаждении льдом). Выделившиеся кристаллы отсасывают, промывают водой и высушивают в эксикаторе.

Выход около 8 г.

T пл. 60°.

4. Хлористый *n*-нитробензоил

Образование хлористого *n*-нитробензоила протекает согласно уравнению:



Реактивы:

n-Нитробензойная кислота.....16,7 г (0,1 моля);

Пятихлористый фосфор.....21 г (0,1 моля).

Работу проводят в хорошо действующем вытяжном шкафу.

В колбе Кляйзена емкостью 100 мл смешивают *n*-нитробензойную кислоту с пятихлористым фосфором; оба горла колбы закрывают резиновыми пробками, а к отводной трубке присоединяют изогнутую стеклянную трубку, конец которой опускают в колбу с водой для поглощения, выделяющегося хлористого водорода. Надо следить, чтобы конец трубки находился над поверхностью воды, - в противном случае вода будет втянута в реакционную колбу.

Колбу помещают на водяную баню и нагревают до начала реакции. Примерно через 15-20 мин. реакция заканчивается и содержимое колбы превращается в однородную жидкость. Образовавшуюся смесь хлористого *n*-нитробензоила и хлорокиси фосфора разделяют перегонкой, применяя воздушный холодильник. Сначала отгоняют хлорокись фосфора на масляной бане, нагретой до температуры 200-220° (термометр должен быть погружен в масло). Оставшуюся жидкость перегоняют в вакууме; сначала отгоняется небольшое количество хлорокиси фосфора, после чего меняют приемник и продолжают перегонку. При 155° и 20 мм остаточного давления перегоняется хлористый *n*-нитробензоил, застывающий в желтую кристаллическую массу, плавящуюся при 71°.

Выход около 16 г.

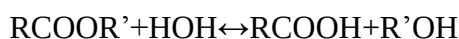
XVII. Гидролиз сложных эфиров

Гидролиз эфиров карбоновых кислот можно осуществить при помощи воды, водных растворов кислот и щелочей, а так же в присутствии специальных катализаторов.

Гидролиз в щелочной среде.

Для гидролиза сложных эфиров используют многочисленные основные вещества, однако наиболее часто применяют водные растворы гидроксидов калия, натрия и кальция. Для ускорения реакции используют температуру.

Гидролиз сложных эфиров – реакция обратимая:



Гидролиз, или омыление, жиров происходит под действием воды (обратимо) или щелочей (необратимо). При щелочном гидролизе образуются соли высших жирных кислот, называемые мылами.

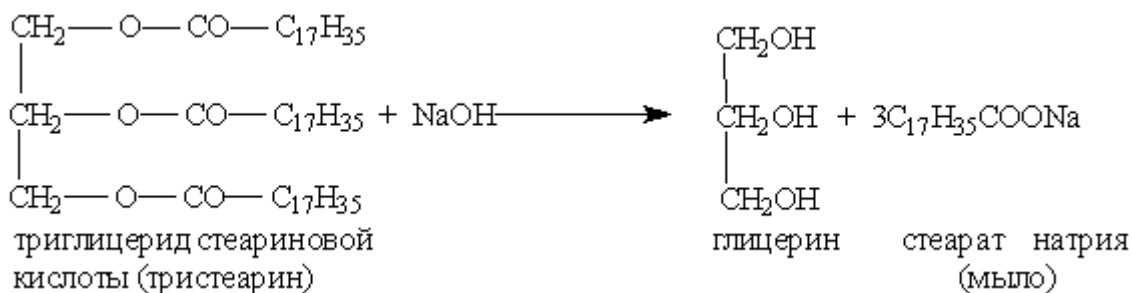
Мыла — это соли высших карбоновых кислот. Обычные мыла состоят главным образом из смеси солей пальмитиновой, стеариновой и олеиновой кислот. Натриевые соли образуют твердые мыла, калиевые соли — жидкие мыла.

Число омыления (количество миллиграммов едкого натра необходимые для омыления 1 г. жира).

Жиры	Число омыления (мг.)
Арахисовое масло	132,5 – 140,7
Бараний жир	138 - 143
Касторовое масло	125,7 – 130,7
Кокосовое масло	181,4 – 188.2
Пальмовое масло	140 – 146,8
Свиной жир	139 – 140

1. Мыло

Мыла получают при гидролизе жиров в присутствии щелочей:



Реактивы:

Свиной жир – 900 г.;

Кокосовое масло – 100 г.;

Гидроксид натрия – 142 г.;

Хлористый натрий – 140 г.

Оборудование: Котел, эмалированный с крышкой; лопатка деревянная

В эмалированный котёл помещают 900 г. свиного жира и 100 г. кокосового масла и нагревают на слабом огне (электроплитка) до температуры 80 °С и, сильно перемешивая деревянной лопаткой, понемногу приливают 430 мл. 33 % раствора гидроксида натрия. Затем смесь перемешивают 30 мин., закрывают крышкой и варят 3-4 часа до тех пор, пока при стекании мыла с лопатки не станет образовываться нить, а мыло не будет застывать на лопатке в однородную прозрачную массу. Хорошее мыло должно содержать около 0,35 % свободного гидроксида натрия.

Не прекращая нагревания, приступают к высаливанию, добавляя к смеси, при сильном перемешивании, 400 мл. горячего концентрированного раствора поваренной соли (140 г. соли в 400 мл. воды), после чего сосуд закрывают и оставляют на ночь.

Полученное мыло отделяют от подмыльных щёлоков, режут на куски требуемой величины и сушат.

Выход – 100 %. Мыло представляет собой твёрдое тело жёлтого цвета; при нагревании оно размягчается, растворяется в воде и спирте.

Примечание.

Испаряющуюся воду необходимо восполнять, доливая соответствующее количество кипящей воды.

Мыло легко пригорает, поэтому нагревать раствор нужно осторожно, при сильном перемешивании.

При недостатке щелочей происходит неполное омыление жира. Полученное мыло плохо пенится и приобретает неприятный запах прогорклого жира.

При избытке щелочей получается хрупкое мыло и может вызвать ожоги кожи.

Полученное этим способом мыло называется ядровым.

СОДЕРЖАНИЕ

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

Общие методы работы

<i>I. Техника безопасности при работе в лаборатории органической химии</i>	3
<i>II. Первая помощь при несчастных случаях</i>	7
<i>I. Аппаратура и общие приемы работы</i>	8
1. Сборка приборов	8
2. Нагревание	8
3. Охлаждение	11
4. Перемешивание	12
5. Фильтрация	13
<i>II. Выделение и очистка органических соединений</i>	16
1. Кристаллизация	16
2. Перекристаллизация	16
3. Экстракция	20
4. Высушивание жидкостей	22
5. Перегонка	23
6. Возгонка	26
7. Хроматография	27
<i>III. Определение физических констант органического соединения</i>	33
1. Определение температуры плавления	33
2. Определение температуры кипения	35
3. Определение относительной плотности	37
4. Определение показателя преломления	38
<i>IV. Запись работы</i>	41

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

Малый практикум

<i>Лабораторная работа № 1</i>	42
<i>Лабораторная работа № 2</i>	46
<i>Лабораторная работа № 3</i>	49
<i>Лабораторная работа № 4</i>	53
<i>Лабораторная работа № 5</i>	57
<i>Лабораторная работа № 6</i>	61
<i>Лабораторная работа № 7</i>	65
<i>Лабораторная работа № 8</i>	69
<i>Лабораторная работа № 9</i>	74
<i>Лабораторная работа № 10</i>	77

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

Органический синтез

<i>I. Реакции алкилирования</i>	80
1. Диэтиловый эфир	83
2. Изоамиловый эфир	84
3. Фенетол	85

4. Этилпропиловый эфир	86
5. Изопропилбензол	86
6. Этиловый эфир β -афтола	88
II. Реакции ацилирования	89
1. Уксусноэтиловый эфир	91
2. Бензойноэтиловый эфир	92
3. Диэтиловый эфир щавелевой кислоты	93
4. Ацетилсалициловая кислота	94
5. Ацетанилид	94
6. Глицеринтрибензоат	96
III. Восстановление	97
1. Анилин	100
2. Бензиловый спирт	101
3. Этилбензол	101
4. Циклогексан	102
5. о-Крезол	104
IV. Нитрование	105
1. Нитрометан	108
2. Нитробензол	109
3. Нитрофенол (орто- и пара-)	110
4. Нитробензойная кислота	112
V. Сульфирование	113
1. Сульфаниловая кислота	117
2. Толуолсульфокислота	118
3. Бензолсульфокислота	119
VI. Галогенирование	120
1. Монохлоруксусная кислота	122
2. Бромбензол	123
3. а-Бромнафталин	124
4. Хлористый бензил	126
5. Хлористый бензилиден (бензальхлорид)	127
6. Бромбензол	129
7. Бромистый этил	130
8. 2,4,6-трибромфенол	131
9. Бромистый этилен	132
10. Дибромэтан	134
VII. Диазотирование	137
1. о-Хлорбензойная кислота	138
2. п-Динитролбензол	139
VIII. Азосочетание (получение красителей)	140
1. п-Нитроанилиновый красный	141
2. Метиловый красный	142
3. Красный стрептоцид	143
4. Гелиантин (метиловый оранжевый, метилоранж)	144
5. Фенилгидразин	145
IX. Окисление	147
1. Ацетон	150
2. Бензойная кислота	150
X. Аминирование	152

1. Ацетамид	155
2. Аминоуксусная кислота	156
XI. Гидроксилирование	157
1. β -Нафтол	160
XII. Полимеризация и поликонденсация	161
1. Фенолформальдегидная смола	166
2. Полистирол	166
XIII. Гидролиз галогенопроизводных	168
1. Этиленгликоль	168
2. Бензойный альдегид	169
XIV. Диазотирование ароматических аминов и реакции диазосоединений	171
1. Фенол	171
2. п-Крезол	173
3. Иодбензол	173
4. м-Нитрохлорбензол	174
XV. Получение кетонов пиролизом карбоновых кислот и их солей	176
1. Ацетон	176
2. Бутирон	178
XVI. Сложноэфирные конденсации	179
1. Ацетоуксусный эфир	180
2. Щавелевоуксусный эфир	181
3. Бензоилацетон	182
4. Хлористый п-нитробензоил	183
XVII. Гидролиз	184
1. Мыло	184

Учебное издание

Толстенко Юлия Викторовна
Ткаченко Элла Владимировна

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ПРАКТИКУМ

*Учебно-методическое пособие
к лабораторным и самостоятельным занятиям*

Редактор - О.В. Дмитриева

Изд. № 16/18. Объем 11,75 п.л.
РИИЦМ ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»