

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Владимирский государственный университет

Е.В. ЕРМОЛАЕВА
И.С. АКЧУРИНА
Е.С. ИЛЬИНА

ОСНОВЫ СИНТЕЗОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебное пособие

Владимир 2010

УДК 547
ББК 24.2
О-75

Рецензенты:

Доктор медицинских наук, профессор зав. кафедрой химии
Владимирского государственного гуманитарного университета
Н.П. Ларионов

Кандидат химических наук, доцент кафедры химии
Владимирского государственного университета
Е.П. Гришина

Печатается по решению редакционного совета
Владимирского государственного университета

Ермолаева, Е. В.

О-75 Основы синтезов органических соединений : учеб. пособие / Е. В. Ермолаева, И. С. Акчурина, Е. С. Ильина ; Владим. гос. ун-т. – Владимир : Изд-во Владим. гос. ун-та, 2010. – 104 с.
ISBN 978-5-9984-0052-0

Содержит необходимый материал для проведения лабораторного практикума по курсу органической химии. Тематически подобранные методики проведения работ сопровождаются необходимым теоретическим и справочным материалом, вопросами для самоконтроля студентов и планами коллоквиумов.

Предназначено для студентов химических специальностей университета I – III курсов всех форм обучения, изучающих дисциплину «Органическая химия».

Ил. 17. Табл. 3. Библиогр. : 5 назв.

ISBN 978-5-9984-0052-0

© Владимирский государственный университет, 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
Основные правила работы в лаборатории органической химии.....	6
Часть I. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ, ОЧИСТКИ И ИДЕНТИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ.....	10
1. Методы разделения и очистки жидкостей.....	10
Лабораторная работа 1.1. Простая перегонка при атмосферном давлении.....	10
Лабораторная работа 1.2. Перегонка смесей при атмосферном давлении.....	12
Лабораторная работа 1.3. Перегонка в вакууме.....	14
Лабораторная работа 1.4. Перегонка с водяным паром.....	16
Лабораторная работа 1.5. Экстракция жидкостей.....	17
2. Очистка твердых веществ.....	20
Лабораторная работа 2.1. Перекристаллизация.....	20
Лабораторная работа 2.2. Возгонка.....	23
Лабораторная работа 2.3. Экстракция твердых веществ.....	25
3. Идентификация органических веществ.....	26
Лабораторная работа 3.1. Определение показателя преломления органического вещества.....	26
Лабораторная работа 3.2. Определение плотности органического вещества.....	28
Лабораторная работа 3.3. Определение температуры плавления вещества.....	29
Часть II. СИНТЕЗЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ.....	32
4. Реакции нуклеофильного замещения.....	32
4.1. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду.....	32
4.2. Реакции первичных алкилгалогенидов. Механизм S_N2	32
4.3. Реакции третичных алкилгалогенидов. Механизм S_N1	38
4.4. Особенности нуклеофильного замещения в спиртах.....	42
Лабораторная работа 4.1. Синтез бромистого бутила.....	43
Лабораторная работа 4.2. Синтез дибутилового эфира.....	44
Лабораторная работа 4.3. Синтез н-бутилацетата.....	46
5. Реакции электрофильного замещения.....	47
5.1. Механизм реакций электрофильного замещения.....	47
5.2. Основные реакции электрофильного замещения и генерирование электрофильной частицы в реакционной среде.....	49
5.3. Влияние заместителей на реакционную способность и направление реакций электрофильного замещения.....	53

Лабораторная работа 5.1. Синтез сульфаниловой кислоты.....	59
Лабораторная работа 5.2. Синтез <i>n</i> -толуолсульфокислоты.....	60
6. Реакции окисления.....	62
Лабораторная работа 6.1. Синтез бензойной кислоты.....	65
Лабораторная работа 6.2. Синтез масляной кислоты.....	66
Лабораторная работа 6.3. Синтез масляного альдегида.....	68
7. Реакции с участием карбонильных соединений.....	69
7.1. Реакции альдольно-кетоновой конденсации.....	69
Лабораторная работа 7.1. Синтез дибензальацетона.....	72
7.2. Реакция Перкина.....	73
Лабораторная работа 7.2. Синтез коричной кислоты.....	74
7.3. Реакция окислительно-восстановительного диспропорционирования альдегидов (реакция Канниццаро).....	75
Лабораторная работа 7.3. Синтез бензойной кислоты и бензилового спирта.....	77
Лабораторная работа 7.4. Синтез бензилового спирта.....	78
8. Реакции с участием азотсодержащих соединений.....	79
8.1. Восстановление нитросоединений.....	79
Лабораторная работа 8.1. Синтез анилина.....	82
Лабораторная работа 8.2. Синтез ацетанилида.....	84
8.2. Реакция с участием diaзосоединений.....	86
Лабораторная работа 8.3. Синтез фенола.....	90
Лабораторная работа 8.4. Синтез йодбензола.....	91
Лабораторная работа 8.5. Синтез β -нафтолоранжа.....	93
Лабораторная работа 8.6. Синтез <i>n</i> -нитроанилинового красного.....	94
Приложения.....	96
Список рекомендуемой литературы.....	104

Введение

Органическая химия является одной из основополагающих учебных дисциплин в системе химического образования. Общая стратегия обучения органической химии строится на фундаментальных теоретических положениях и законах, управляющих поведением органических веществ в химических реакциях. Однако успешное освоение курса органической химии невозможно без выполнения необходимого минимума лабораторных работ.

Студент должен уметь критически оценить условия проводимой им реакции, контролировать ее ход, знать достоинства и недостатки избранного метода и возможность применения других методов получения и очистки синтезируемых соединений, отчетливо представлять себе физические и химические свойства исходных и конечных продуктов. Данное учебное пособие составлено таким образом, что позволяет помочь студенту в приобретении перечисленных знаний и умений.

Лабораторные работы сгруппированы в двух частях: методы выделения, очистки и идентификации органических веществ, а также методы синтезов органических соединений. Работы по синтезам объединены в блоки в соответствии с механизмами проходящих реакций. Каждый блок сопровождается необходимой теоретической информацией, а работы – контрольными вопросами, позволяющими студенту глубже понять происходящие процессы, соотносить полученные продукты с механизмом реакций, усвоить общие принципы проведения синтезов, научиться выделять особенности каждой конкретной реакции.

Данное учебное пособие предназначается для студентов химических специальностей университета для использования при подготовке и проведении лабораторных работ по органической химии.

Основные правила работы в лаборатории органической химии

При выполнении лабораторных и практических работ по курсу органической химии студенты должны научиться проводить несложные синтезы, выделять образующиеся продукты из реакционной смеси, очищать их, определять основные физико-химические константы полученных веществ.

Для этого, прежде всего, нужно усвоить важнейшие правила безопасности работы в химической лаборатории.

1. Приступать к выполнению какого-либо эксперимента можно только после разрешения преподавателя и отметки в журнале о допуске к работе (под роспись).

2. Все работы в лаборатории должны проводиться в хлопчатобумажных халатах, застегивающихся спереди.

3. При работе в лаборатории органической химии всегда нужно помнить, что органические соединения в той или иной мере ядовиты и многие из них огнеопасны и взрывоопасны. Поэтому в процессе работы необходимо соблюдать чистоту, аккуратность, быть внимательным, стремиться к тому, чтобы вещества не попадали на кожу, не трогать руками лицо и глаза, не принимать пищи во время работы, после работы и перед едой тщательно мыть руки, не пить и не курить, а также не создавать опасности для своих соседей по лаборатории.

4. Категорически запрещается оставлять действующий прибор без наблюдения и одному работать в лаборатории.

5. На всех банках, склянках и на любой другой посуде, в которой хранятся вещества, должно быть указано название последних. **Пользоваться реактивами неизвестного происхождения категорически запрещается.**

6. Нельзя производить какие бы то ни было опыты в загрязненной посуде. Посуду следует мыть сразу же после окончания опыта.

7. Нельзя наклоняться над сосудом, в котором что-либо кипит или в который наливается какая-нибудь жидкость (особенно едкая). При нагревании жидкости в пробирке отверстие ее не должно быть направлено ни на кого из работающих в лаборатории.

8. Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус. Нюхать вещества можно, только если есть полная уверенность, что они не ядовиты. При этом, не делая глубоко вдоха, не наклоняясь над сосудом, следует направлять к себе пары или газы движением руки.

9. При работе со стеклом и химической посудой необходимо соблюдать правила предосторожности во избежание ранения осколками стекла. Тонкостенную химическую посуду нагревают не на открытом огне, а на асбестовой сетке; причем необходимо следить, чтобы пламя горелки не выбивалось из-под сетки, так как в результате неравномерного нагревания сосуд может лопнуть. Большие химические стаканы с жидкостями следует поднимать только двумя руками, поддерживая стакан одной рукой за дно.

10. Вставляя стеклянную трубку в резиновую пробку или шланг, нужно держать трубку как можно ближе к вставляемому концу и не проталкивать, а ввинчивать, смочив водой, вазелином или глицерином. Конец трубки необходимо предварительно оплавить.

11. Переливать кислоты или растворы щелочей можно только в вытяжном шкафу, закрыв дверцу шкафа так, чтобы лицо было защищено от возможных брызг.

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

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

14. Все работы с легковоспламеняющимися веществами должны проводиться в вытяжном шкафу. При этом по соседству не должно быть огня и включенных плиток. Нагревать такие жидкости можно лишь на банях, заполненных соответствующим теплоносителем¹.

15. Категорически запрещается выливать в канализацию отходы различных горючих органических растворителей, в том числе и смешивающихся с водой. Их нужно сливать в специальные емкости, находящиеся в вытяжном шкафу с надписью «Слив».

¹ Это правило не относится к работе с объемами меньше 50 мл.

16. При работе с ртутными термометрами нужно быть предельно осторожными. При сборке или разборке приборов кладите термометр поперек стола или полки так, чтобы он не мог скатиться, упасть и разбиться.

Помните, что пары ртути очень ядовиты!

Если вы разбили термометр нужно немедленно;

1. Сообщить о случившемся преподавателю или лаборанту.
2. Удалить всех с места, где может быть разлившаяся ртуть.
3. Провести дегазацию ртути, засыпав загрязненное место «серным цветом», йодированным углем или концентрированным раствором хлорного железа. Если ничего этого нет, то можно собрать капельки ртути ватным тампоном, смоченным концентрированным раствором перманганата калия (на руки необходимо надеть перчатки).

17. Во всех лабораториях должны быть противопожарные асбестовые одеяла, ящики с песком, совок, углекислотные огнетушители.

Помните: любой пожар ликвидируется, если очаг возгорания быстро лишить доступа воздуха! Небольшой очаг пламени легко загасить, накрыв его любым предметом: тряпкой, книгой и т.д.

Если пламя сразу загасить не удалось, то нужно громко звать на помощь, выключить газ, плитки, убрать находящиеся поблизости горючие вещества. Тушить пламя углекислотным огнетушителем, песком, накрыть асбестовым одеялом или негорючей стеклотканью.

Горящую спецодежду (халат) быстро снять и загасить. В крайнем случае, одежду можно загасить, катаясь по полу.

При значительных пожарах действуют по плану тревоги и эвакуации. Все лица, не занятые тушением пожара немедленно покидают помещение.

Первая помощь при несчастных случаях

Нарушение правил техники безопасности приводит к несчастным случаям. При термических ожогах I степени (краснота, незначительная припухлость) обожженное место следует обработать спиртом, при ожогах II и III степени – наложить стерильную повязку или закрыть обожженные участки чистой тканью. Обожжен-

ную конечность следует освободить от тесной одежды, так как после ожога может развиваться отек. При значительных по площади ожогах пострадавшего следует уложить.

При попадании щелочи или кислоты на кожу обожженное место нужно промывать струей воды в течение 20 – 30 мин, а в случае сильных поражений промывание следует вести до 1,5 – 2 ч (вода не должна быть очень холодной).

При попадании щелочи или кислоты в глаз нужно промывать его в течение длительного времени большим количеством воды, направляя нерезкую струю прямо в глаз.

При ожогах фенолом пораженное место следует обрабатывать длительное время спиртом. При порезах и ссадинах края раны смазать йодом и наложить стерильную повязку.

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

Часть I. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ, ОЧИСТКИ И ИДЕНТИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

1. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ЖИДКОСТЕЙ

Важнейший метод разделения и очистки жидкостей – перегонка, в ходе которой вещество нагревают до кипения и образовавшийся пар конденсируют. Если при этом перемещается только одна фаза (пар), то говорят о прямоточной перегонке (простая перегонка). Если часть конденсирующихся паров (флегма) стекает навстречу восходящему пару и постепенно возвращается в перегонную колбу, то такой процесс называют противоточной перегонкой (ректификацией).

Известно, что давление паров жидкости сильно возрастает с повышением температуры. Когда оно становится равным внешнему давлению, жидкость кипит. По условиям проведения процессов различают три вида перегонки: при атмосферном давлении, под уменьшенным давлением (в вакууме) и с водяным паром.

Лабораторная работа 1.1

ПРОСТАЯ ПЕРЕГОНКА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Простую перегонку обычно применяют либо для очистки жидкостей, мало загрязненных высококипящими компонентами, либо для разделения смесей, температуры кипения индивидуальных компонентов которых отличаются более чем на 80 – 100 °С. Целесообразно такую перегонку применять для жидкостей, кипящих в интервале от 35 – 40 до 150 – 160 °С. Более высококипящие жидкости, как правило, разлагаются.

Приборы: колба Вюрца, холодильник Либиха, алонж, термометр, приемник, воронка, колба с веществом.

Собирают прибор для простой перегонки (рис. 1). В колбу Вюрца 1 через воронку приливают выданную жидкость, предварительно измерив ее объем. В колбу помещают 1 – 2 кусочка битого кир-

пича (кипелки). (Зачем?). В горловину колбы вставляют термометр таким образом, чтобы верхняя граница шарика термометра была приблизительно на 0,5 см ниже отводной трубки колбы (рис. 2). В противном случае термометр будет показывать температуру большую или меньшую, чем температура перегоняющихся паров жидкости. Затем через холодильник пускают воду.

Если нагревание ведут на водяной или масляной бане, температура бани не должна превышать температуру кипения жидкости более чем на 20 °С (при работе на масляной бане используют дополнительно термометр для контроля температуры бани). Можно вести нагрев и на воздушной бане. Простейшая воздушная баня получается, если между пламенем газовой горелки (или электроплиткой) и нагреваемой колбой помещают асбестовую сетку.

Прямое нагревание на пламени газовой горелки горючих жидкостей категорически запрещается!

Когда жидкость закипит, регулируют скорость ее перегонки интенсивностью нагрева. Нормальная скорость перегонки составляет 1 – 2 капли за 3 с.

Собрав каждые 2 мл дистиллята, записывают наблюдаемую температуру кипения и составляют график: объем отгона – температура кипения. Если в качестве приемника используется плоскодонная колба, то отмечают температуру, при которой отгонялась основная масса вещества. В последнем случае график не со-

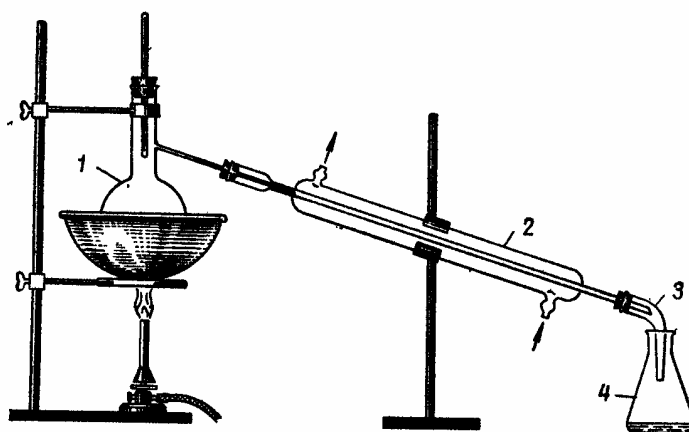


Рис. 1. Установка для перегонки под атмосферным давлением: 1 – перегонная колба (колба Вюрца); 2 – холодильник; 3 – алонж; 4 – приемник

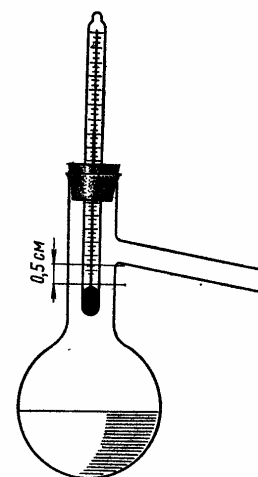


Рис. 2. Правильная установка термометров в перегонной колбе

ставляют. После второго быстрого повышения температуры или ее понижения обогрев выключают. Насухо перегонять вещество из колбы не рекомендуется, так как последние капли вещества, сконденсированные в горле колбы (флегма), попадая на сухое дно перегонной колбы, могут вызвать ее растрескивание. После завершения перегонки измеряют объем полученной фракции, определяют процентный выход дистиллята по формуле (1):

$$\text{Выход} = \frac{V_g \cdot 100}{V_0}, \quad (1)$$

где V_g – объем дистиллята;

V_0 – объем жидкости, взятой для перегонки.

Определяют показатель преломления перегнанного вещества (см. лабораторную работу 3.1) на рефрактометре. По температуре кипения и показателю преломления идентифицируют вещество.

Полученные данные и литературные константы вносят в табл. 1.

Таблица 1

Название вещества	Данные литературы		Полученные данные	
	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	n_D^{20}	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	n_D^{20}

Значения полученных физико-химических констант и отклонение их от литературных данных свидетельствуют также о степени очистки веществ.

Лабораторная работа 1.2

ПЕРЕГОНКА СМЕСЕЙ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Для разделения смесей жидкостей, разности температур кипения которых составляют меньше 80°C , пользуются ректификацией (противоточной перегонкой).

Приборы: круглодонная колба, дефлегматор, насадка Вюрца, холодильник Либиха, алонж, мерный цилиндр, термометр.

Собирают прибор для перегонки смесей (рис. 3). Осторожно, не сдвигая с места штативы и лапки, в которых закреплен прибор, снимают круглодонную колбу 1, дефлегматор 2 и термометр 4 с на-

садкой Вюрца 3. В колбу загружают через воронку выданное вещество, предварительно измерив его объем, добавляют кипелки, смазывают шлифы и аккуратно вновь соединяют все части прибора (следить, чтобы колба была наполнена не более чем на 2/3 объема). Затем пускают воду через холодильник и нагревают прибор, соблюдая все правила и меры предосторожности, описанные в работе 1.1.

Главная часть прибора для перегонки смесей – дефлегматор. Это вертикально поставленная трубка с наколками в виде "елочки" или "звездочек", через которую проходят пары жидкости. Для уменьшения потерь тепла дефлегматор обычно обертывают шнуровым асбестом или стеклолентой. Пар, проходящий через дефлегматор, частично конденсируется, и конденсат, содержащий менее летучий компонент, стекает обратно в колбу. В дефлегматоре конденсат тесно соприкасается с восходящими парами жидкости, которые обогащаются более летучим компонентом. Таким образом, если кипение происходит достаточно медленно, между паром и конденсатом на каждом участке дефлегматора устанавливается равновесие, соответствующее определенному составу обеих фаз при определенной температуре. Происходит как бы повторная перегонка конденсата поднимающимся горячим паром, которая фактически заменяет несколько последовательно проводимых простых перегонок. В результате, имея достаточно высокий дефлегматор, можно получить практически чистые вещества.

Когда нагреваемая смесь закипит и начнется отгонка жидкости, интенсивностью нагрева регулируют скорость перегонки, которая должна составлять примерно одну каплю в 3 с.

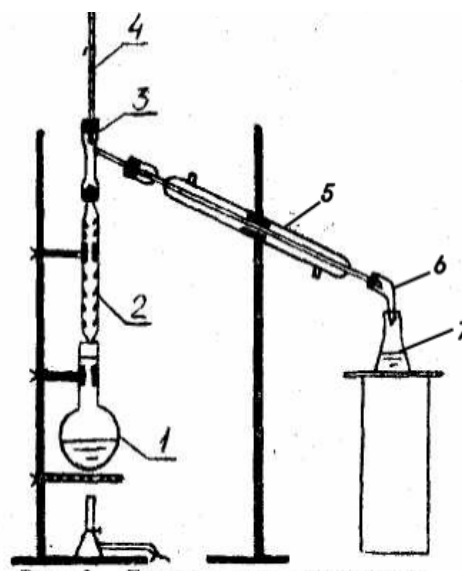


Рис. 3. Установка для перегонки смеси:
1 – перегонная колба; 2 – дефлегматор;
3 – насадка Вюрца; 4 – термометр;
5 – холодильник, 6 – аллонж,
7 – приемник

Необходимо следить, чтобы из дефлегматора в колбу все время возвращалось относительно большое количество конденсата, в противном случае происходит "захлебывание" (в верхней части дефлегматора появляется столб кипящей жидкости), что нарушает равновесие между конденсатом и паром и делает невозможным нормальное фракционирование. При появлении "захлебывания" нужно сразу же уменьшить интенсивность нагрева куба. Собрав каждые 2 мл дистиллята, записывают наблюдаемую температуру кипения. По этим данным строят график перегонки.

В ходе перегонки собирают три фракции. Первая – от начала перегонки до момента, когда температура кипения начнет быстро повышаться (5 – 7 °С за 10 – 20 с). Вторая фракция (промежуточная) собирается во время быстрого повышения температуры отходящих паров. С момента прекращения быстрого роста температуры до конца перегонки собирают третью фракцию.

После завершения перегонки измеряют объем всех трех фракций (объем средней фракции не должен превышать 3 – 4 мл, в противном случае ее перегоняют вторично). Определяют количественное соотношение компонентов смеси в объемных процентах по объему 1-й и 3-й фракций. Определяют температуру кипения компонентов по ординатам горизонтальных участков полученной кривой перегонки. Определяют показатель преломления на рефрактометре. По температуре кипения и показателю преломления идентифицируют вещества.

Константы и выход выделенных веществ заносят в табл. 1.

Лабораторная работа 1.3 **ПЕРЕГОНКА В ВАКУУМЕ**

Перегонку в вакууме используют для очистки индивидуальных жидкостей и разделения смесей, кипящих при высокой температуре и разлагающихся при нагревании выше 150 – 200 °С. Поскольку температура кипения вещества понижается с уменьшением давления в системе, в вакууме можно перегнать большинство соединений, разлагающихся при обычной перегонке.

Приборы: водоструйный насос, круглодонная колба, насадка Кляйзена, холодильник Либиха, алонж-паук, приемники, термометр, капилляр, предохранительная склянка, вакуумметр, зажим.

Выполняя вакуумную перегонку, необходимо надеть защитные очки или маску.

Собирают прибор, как показано на рис. 4. Перегонный прибор 1, манометр 2, предохранительную склянку 3 и водоструйный насос 4 соединяют при помощи толстостенных вакуумных шлангов. Вакуум в приборе может создаваться водоструйным или ротационным масляным насосом.

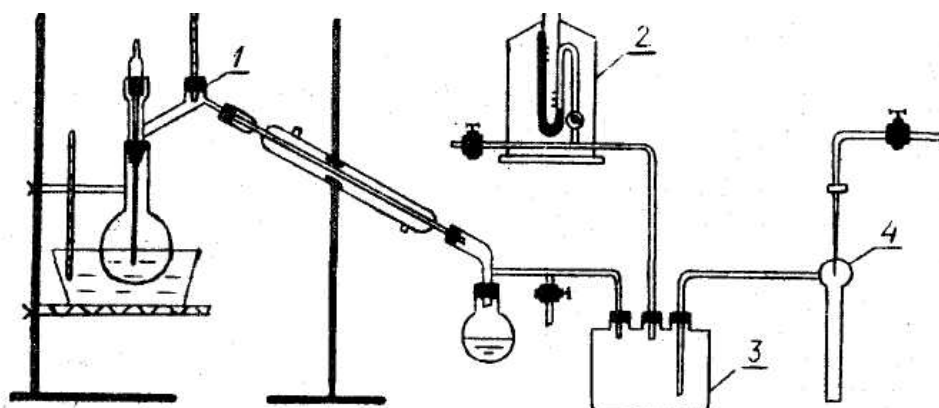


Рис. 4. Прибор для перегонки под вакуумом

Перегонную колбу не более чем на 1/2 объема заполняют перегоняемой жидкостью. В прямое отверстие насадки Кляйзена вставляют капилляр, обеспечивающий при перегонке равномерное кипение жидкости. (Почему нельзя использовать «кипелки»?). Подачу воздуха или инертного газа через капилляр регулируют винтовым зажимом.

Начиная вакуумную перегонку, соблюдают следующую последовательность операций.

1. Включают водоструйный насос.
2. Осторожно и постепенно перекрывают кран, соединяющий прибор с атмосферой, следя, чтобы жидкость из колбы не перебросило в приемник и предохранительную склянку. Одновременно устанавливают ток газа в капилляре таким образом, чтобы в колбе не наблюдалось "кипения".
3. Осторожно открывают кран на манометре и отмечают установившееся давление. Если оно слишком велико, прибор отключают, притирают шлифы и всю операцию повторяют вновь.

После установления нужного вакуума колбу нагревают и ведут перегонку, как описано в лабораторной работе 1.2. В ходе перегонки постоянно следят за температурой и давлением и фиксируют их в рабочей тетради. Для отбора различных фракций используют алонжи-пауки, позволяющие менять приемники, не выключая вакуума.

По окончании перегонки вначале отключают нагрев, прибор охлаждают до комнатной температуры, открывают зажим капилляра (следить, чтобы кран на манометре был закрыт!), плавно открывают кран, соединяющий прибор с атмосферой, затем отключают водоструйный насос. Осторожно открывая кран манометра, впускают воздух в манометр. При быстром пуске воздуха резко поднимающаяся ртуть может разбить стеклянную трубку манометра.

Закончив перегонку, определяют объем или массу дистиллята, его показатель преломления. Ориентировочно температуру кипения вещества при атмосферном давлении определяют с помощью номограммы (прил. 1).

Лабораторная работа 1.4 **ПЕРЕГОНКА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ**

Перегонка с водяным паром применяется для очистки от смолистых примесей термически неустойчивых веществ, способных улетучиваться с водяным паром. Этот метод позволяет проводить перегонку вещества при температурах более низких, чем температура их кипения. При этом перегоняющееся вещество не должно: 1) реагировать с водой при нагревании; 2) смешиваться с водой.

Приборы: парообразователь, стеклянные трубки, круглодонная колба, холодильник Либиха, приемник, резиновые шланги.

Перед началом работы включают обогрев парообразователя 5, количество воды в котором не должно превышать половины его объема. Во избежание переброса воды парообразователь снабжается доходящей почти до дна предохранительной трубкой 8 (рис. 5).

В колбу 1 помещают смесь, подлежащую очистке, и соединяют колбу с предварительно нагретым до кипения парообразователем.

При этом необходимо следить, чтобы трубка 6, по которой поступает пар, доходила до дна колбы. Через колбу пропускают интенсивный ток пара. (Полезно перед началом перегонки смесь вещества с водой в колбе нагреть). Если вещества много, то наряду с парообразователем рекомендуют нагревать и колбу, это позволяет избежать чрезмерного увеличения объема перегоняемой смеси. При перегонке необходимо следить за эффективностью работы холодильника 3, так как теплота конденсации водяного пара велика. Перегонку продолжают до тех пор, пока дистиллят, поступающий из холодильника, не станет совершенно прозрачным и не перестанет разделяться на два слоя.

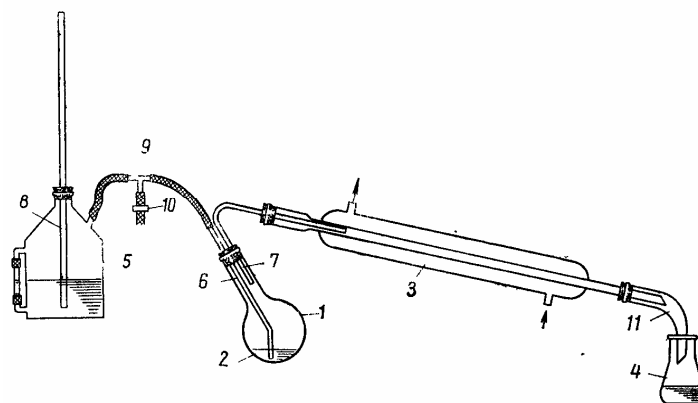


Рис. 5. Установка для перегонки с водяным паром: 1 – круглодонная колба с длинным горлом; 2 – перегоняемое вещество и вода; 3 – холодильник; 4 – приемник; 5 – парообразователь; 6 – трубка, по которой поступает пар; 7 – паропроводная трубка; 8 – предохранительная трубка; 9 – тройник; 10 – винтовой зажим; 11 – алонж

После окончания перегонки, вначале отсоединяют парообразователь от прибора (почему?), а затем отключают нагреватель и воду. Когда колба охладится, разбирают прибор.

Дистиллят разделяют на водный и органический слои при помощи делительной воронки. Водный слой экстрагируют хлористым метиленом (см. лабораторную работу 1.5), вытяжки сушат (прил. 2) и отгоняют растворитель. Измеряют объем чистого вещества и определяют его показатель преломления.

Лабораторная работа 1.5 ЭКСТРАКЦИЯ ЖИДКОСТЕЙ

Приборы и материалы: делительная воронка, химическая воронка, плоскодонная колба (2 шт.), колба Вюрца, холодильник Либиха, алонж, раствор с экстрагируемым веществом, хлористый метилен, хлористый кальций.

Простейшим прибором для периодического процесса экстракции является делительная воронка (рис. 6). Перед началом работы

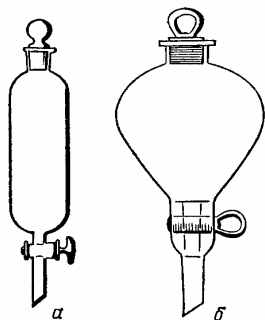


Рис. 6. Делительная воронка: *а* – цилиндрическая; *б* – коническая

шлифы у пробки и крана воронки тщательно притирают, смазывают кран вазелином, вставляют в отверстие, притирают поворотом вокруг оси, закрепляют резиновым кольцом и проверяют воронку на герметичность. Для этого наливают в нее воду и оставляют на несколько минут, предварительно закрепив в штативе. Если воронка не протекает, то в нее, вылив воду, помещают заданное количество водного раствора, из которого необходимо извлечь растворенное вещество. К раствору добавляют 15 – 20 мл ($1/5$ – $1/3$ объема раствора) экстрагента, в нашем случае – метиленхлорида. (Необходимо следить за тем, чтобы делительная воронка была заполнена не более чем на $2/3$ объема). Воронку закрывают пробкой и, придерживая пробку и кран, осторожно встряхивают. Обычно при этом внутри создается избыточное давление. Его сбрасывают, либо приоткрыв пробку, либо открыв кран в перевернутой воронке. Эту операцию повторяют до тех пор, пока не перестанет образовываться избыточное давление. После этого воронку встряхивают энергично в течение 1 – 2 мин и закрепляют в штативе для расслаивания жидких фаз, подставив под носик воронки колбу или стакан. Когда жидкость в воронке четко разделится на два слоя, открывают пробку (зачем?) и через кран осторожно выпускают нижнюю жидкую фазу. Если в качестве растворителя был использован хлористый метилен, то он окажется в нижнем слое ($d_4^{20} > 1$). Верхнюю водную фазу в данном случае оставляют в воронке и повторяют описанную операцию, добавив новую порцию метиленхлорида.

Если экстрагентом является растворитель, плотность которого меньше плотности воды, то после расслаивания смеси жидкости в воронке вначале через кран выпускают в колбу водный слой (нижний), а верхний, органический, сливают через верхнее отверстие в другую колбу. Затем водный слой вновь помещают в воронку, до-

бавляют свежую порцию растворителя, и всю операцию повторяют снова. Всего необходимо провести не менее трех извлечений. Однократной экстракцией можно извлечь количество вещества, которое определяется коэффициентом распределения данного вещества и объемом растворителя (экстрагента). При многократной экстракции результаты получаются гораздо лучше (Почему?). Чтобы определить, закончена ли экстракция, каплю последней порции высушенного экстракта помещают на часовое стекло и испаряют растворитель. Если экстракция проведена не полностью, на часовом стекле остается экстрагируемое вещество².

Полученные вытяжки экстрагируемого вещества объединяют, добавляют немного плавленого хлористого кальция или другого подходящего осушителя (см. прил. 2) и интенсивно взбалтывают. Если при этом образуется водный слой, его отделяют. При большом содержании влаги в жидкости целесообразно слить ее с отработанного осушителя (декантировать), добавить свежую порцию осушителя и вновь интенсивно встряхивать в течение 5 – 10 мин. Эти операции повторяются до тех пор, пока осушитель не перестанет заметно поглощать воду (порошок не должен слипаться).

Раствору с осушителем дают некоторое время постоять. Затем собирают прибор для простой перегонки (см. рис. 1). Высушенный раствор, содержащий экстрагированное вещество, фильтруют (или декантируют) в колбу Вюрца и полностью отгоняют растворитель на водяной бане. Затем, убрав баню, усиливают обогрев и отгоняют извлеченный продукт. Если разница в температурах кипения растворителя и извлекаемого вещества меньше 100 °С, то целесообразно разделять вещества перегонкой с дефлегматором (см. лабораторную работу 1.2). Если извлеченное вещество твердое, то его количество определяют по массе остатка в колбе после перегонки растворителя.

Сравнив массу извлеченного вещества с его растворимостью в данном объеме (массе) растворителя, определяют количество извлеченного вещества в процентах.

² При относительно высокой растворимости экстрагируемого вещества в воде водный слой можно насытить поваренной солью (высаливание).

Контрольные вопросы

1. Какие типы перегонок используют для очистки жидкостей и разделения жидких смесей?
2. Как зависит температура кипения жидкости от давления? В чем особенности перегонки жидкостей при уменьшенном давлении?
3. В каких случаях используют дефлегматор? Каков принцип его работы?
4. В каких случаях применяют перегонку с водяным паром?

2. ОЧИСТКА ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Кристаллизация – важный способ очистки твердых органических веществ. Ее можно проводить из расплава (зонная плавка), из парообразного состояния (возгонка) и из растворов. Кристаллизация из растворов, чаще называемая перекристаллизацией, является одним из наиболее часто употребляемых в лабораторном практике методов выделения и очистки твердых органических веществ.

Лабораторная работа 2.1 ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Перекристаллизация основана на разной растворимости очищаемого вещества и содержащихся в нем примесей в подходящем растворителе. Процесс перекристаллизации включает в себя следующие этапы: 1) приготовление нагретого насыщенного раствора вещества; 2) фильтрование горячего раствора от не растворившихся примесей; 3) кристаллизация раствора охлаждением; 4) отделение кристаллов от маточного раствора; 5) сушка кристаллов.

Очень важно удачно подобрать растворитель. Он должен удовлетворять следующим требованиям: 1) не должен реагировать с очищаемым веществом; 2) хорошо растворять его при нагревании и плохо при охлаждении; 3) легко растворять (при любой температуре) примеси или не растворять их вообще; 4) легко удаляться с поверхности кристаллов.

При подборе растворителя часто пользуются старым правилом: "подобное растворяется в подобном", т.е. соединения хорошо

растворимы в растворителях, химически и структурно близких с растворяемым веществом. Для хорошо изученных веществ растворитель и его количество можно подбирать по данным растворимости, которые имеются в справочниках.

В лабораторном практикуме студенты используют наиболее безопасные в обращении негорючие растворители (вода, хлористый метилен). В табл. 2 приведены справочные данные по растворимости некоторых веществ в воде.

Приборы и материалы: круглодонная колба, воздушный холодильник, цилиндр, коническая колба, воронка, химический стакан, стеклянная палочка, колба Бунзена и воронка Бюхнера для фильтрования при уменьшенном давлении, фильтры, активированный уголь.

Подлежащее перекристаллизации вещество (около 1 г) помещают в колбу 1 (рис. 7), снабженную обратным холодильником 2. В колбу вливают растворитель в несколько меньшем количестве, чем это необходимо для полного растворения вещества при температуре кипения растворителя. (Количество растворителя рассчитывают исходя из справочных данных). В колбу вносят кипелки и нагревают смесь до кипения.

Затем через обратный холодильник с помощью воронки добавляют такое количество растворителя, чтобы при кипячении все вещество полностью растворилось.

Таблица 2

Вещество	Растворимость ³ в воде, грамм на 100 мл	
Ацетанилид	0,56 ²⁶	3,5 ⁸⁰
Бензойная кислота	0,27 ¹⁸	2,2 ⁷⁵
Коричная кислота	0,1 ²⁵	0,59 ⁹⁸
Сульфаниловая кислота	1,08 ²⁰	6,67 ¹⁰⁰
Салициловая кислота	0,18 ²⁰	1,76 ⁷⁵

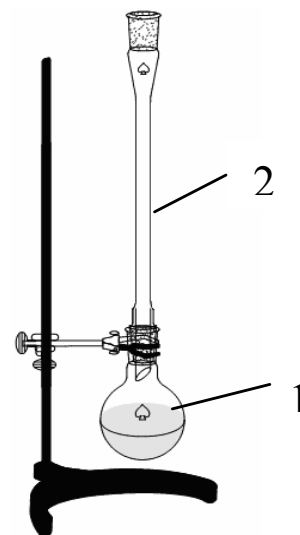


Рис. 7. Прибор для перекристаллизации: 1 – круглодонная колба; 2 – воздушный холодильник

³ В показателе обозначена температура, для которой приведено данное значение.

Следует иметь в виду, что если в веществе присутствуют какие-либо примеси, то рассчитанное количество растворителя будет больше, чем необходимо для полного растворения вещества. Поэтому добавление новых порций растворителя необходимо прекратить, как только не будет наблюдаться при этом заметного уменьшения осадка.

Иногда твердое неочищенное вещество содержит окрашенные примеси смолистых продуктов, которые трудно отделяются при перекристаллизации. В таких случаях для обесцвечивания раствора добавляют активированный уголь. Обычно берут его в количестве 1 – 2 % от взятого для очистки вещества. Уголь вносят только в холодный раствор, так как он выделяет много воздуха, а это может привести к сильному вспениванию и выбросу жидкости. Затем смесь кипятят 3 – 10 мин с обратным холодильником и фильтруют горячий раствор. (Если полученный раствор еще окрашен, его повторно кипятят с новой порцией угля).

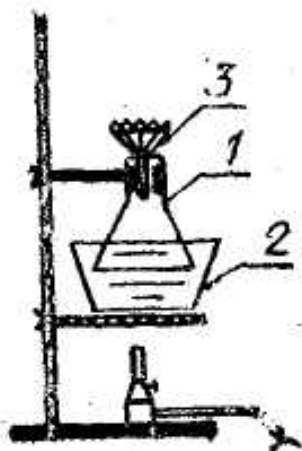


Рис. 8. Прибор для горячего фильтрования

Горячее фильтрование проводят в приборе (рис. 8). В колбу 1 наливают 1 – 2 мл растворителя и погружают ее на 1 – 1,5 см в нагретую баню 2. (Если растворитель вода, то колбу можно нагревать на асбестовой сетке). В горло колбы помещают воронку 3 со складчатым фильтром. На фильтр небольшими порциями выливают доведенный до кипения раствор очищаемого вещества. Поскольку низ и носик воронки обогриваются парами кипящего растворителя, фильтруемый раствор без потерь переносится в колбу. Если на фильтре выпадает некоторое количество перекристаллизуемого вещества, его следует смыть небольшими порциями горячего растворителя. Фильтрат охлаждают, поместив колбу в холодную воду или снег. При быстром охлаждении получают мелкие кристаллы, а при медленном – крупные. Обычно стараются получить кристаллы среднего размера. Если центры кристаллизации образуются медленно, их можно создать искусственно, внося "затравку" в виде нескольких кристалликов того же

самого вещества. Образовавшиеся кристаллы отделяют от маточного раствора фильтрованием на воронке Бюхнера под уменьшенным давлением (рис. 9). Осадок дважды промывают холодным растворителем, отжимают на воронке широкой пробкой, а затем переносят на фильтровальную бумагу и сушат в зависимости от свойств вещества либо на воздухе, прикрыв кристаллы сверху другим листом фильтровальной бумаги, либо на часовом стекле в сушильном шкафу. Для сухого вещества определяют выход по формуле

$$\text{Выход (в \%)} = \frac{m \cdot 100\%}{m_0}, \quad (2)$$

где m – масса очищенного продукта;
 m_0 – масса вещества, взятого для очистки.

Чистоту полученного при перекристаллизации вещества определяют по температуре его плавления после высушивания. Если вещество плавится при более низкой температуре, чем указано в справочнике, перекристаллизацию повторяют до тех пор, пока не получат вещество с указанной температурой плавления.

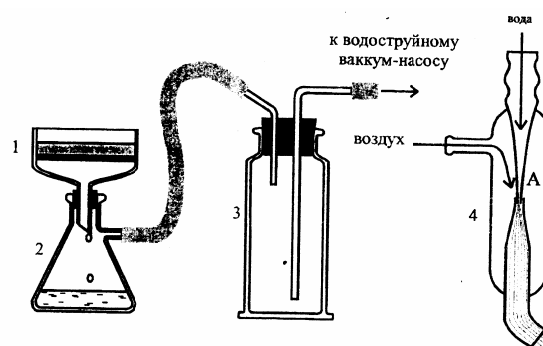


Рис. 9. Схема установки для фильтрования с отсасыванием: 1 – воронка Бюхнера; 2 – приемная колба Бунзена; 3 – предохранительная склянка; 4 – водоструйный насос

Лабораторная работа 2.2 ВОЗГОНКА

Хорошим методом очистки твердых веществ является возгонка. Возгонкой называют процесс, при котором кристаллическое вещество, нагретое ниже температуры плавления, переходит в парообразное состояние, минуя жидкое. Образовавшийся пар конденсируется (сублимируется) на холодной поверхности в виде кристаллов. Процесс возгонки легко осуществим для веществ, обладающих значительным давлением пара уже при комнатной температуре (нафталин, йод, камфора, фталевый ангидрид и др.). Такие

вещества лучше очищать именно возгонкой, поскольку при возгонке в отличие от перекристаллизации меньше потери очищаемого вещества, полнее очистка от нелетучих и механических примесей.

Приборы и материалы: фарфоровая чашка, химическая воронка, фильтр, возгоняемое вещество.

Простейший прибор для возгонки изображен на рис. 10. Трубки воронки 1

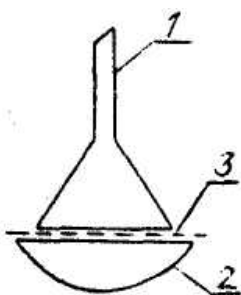


Рис. 10. Прибор для возгонки

ку воронки 1 неплотно закрывают ватой. Фарфоровую чашку 2 покрывают круглым бумажным фильтром, проколотым в нескольких местах. Фильтр препятствует обратному попаданию сублимата в чашку. Возгонку ведут до тех пор, пока вещество в фарфоровой чашке полностью не возгонится или объем его будет оставаться постоянным. Закончив возгонку, нужно полностью охладить прибор и только после этого разбирать его, избегая сотрясений. Вещество осторожно счищают на часовое стекло или в бюкс и взвешивают. Определяют выход очищенного продукта.

Иногда полезно проводить возгонку в вакууме, так как понижение давления в системе значительно понижает температуру возгонки. Расстояние между поверхностью испарения и сублимации при этом обычно оказывается меньше длины свободного пробега молекул возгоняемого вещества (20 – 30 мм). Поэтому возгонку в вакууме можно сравнить с процессом молекулярной перегонки.

Контрольные вопросы

1. На каких различиях в свойствах твердого вещества и примесей, которые в нем содержатся, основан метод перекристаллизации?
2. Какими свойствами должен обладать растворитель, используемый для перекристаллизации? Как его подбирают практически?
3. Как правильно приготовить горячий насыщенный раствор вещества
 - а) в воде;
 - б) в легколетучем органическом растворителе?

4. Как удалить окрашенные примеси продуктов осмоления?
5. Какие меры предосторожности следует соблюдать при внесении в раствор активированного угля?
6. Для чего и как проводится «горячее» фильтрование?
7. Как и для чего определяют температуру плавления вещества?
8. Какие вещества можно очищать методом возгонки? В чем заключается этот метод?

Лабораторная работа 2.3 ЭКСТРАКЦИЯ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Этот вид экстракции чаще всего используется для выделения веществ из природного сырья.

Эффективность экстрагирования твердого вещества определяется, во-первых, растворимостью вещества и, во-вторых, скоростью перехода его из твердой фазы в жидкую. Увеличения эффективности экстрагирования можно достичь, увеличивая степень измельчения вещества, интенсивность перемешивания, подачу свежего растворителя на границу раздела фаз. Различают следующие разновидности экстракции твердого вещества: 1) однократная простая экстракция; 2) периодическая экстракция вещества отдельными порциями растворителя; 3) непрерывная экстракция протекающим растворителем. В последнем случае целесообразно применять автоматические приборы типа экстрактора Сокслета (рис. 11).

В патрон аппарата Сокслета помещают твердое измельченное вещество, предварительно взвешенное, например сушеные листья лекарственной травы. В круглодонную колбу наливают растворитель. Собирают при-

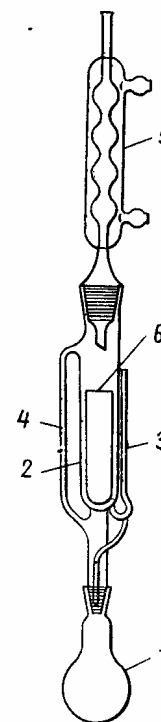


Рис. 11. Аппарат Сокслета:
1 – колба; 2 – экстрактор;
3 – трубка для стока экстракта; 4 – паропроводная трубка; 5 – холодильник; 6 – гильза

бор (см. рис. 11). Нагревают содержимое колбы. Пары растворителя попадают в холодильник по трубке 4, конденсируются, и конденсат заполняет среднюю часть аппарата, смачивая вещество, подлежащее экстракции. Постепенно растворитель заполняет среднюю часть аппарата, где, собственно, и происходит экстракция. Как только уровень жидкости в средней части достигнет высоты сгиба отводной трубки 3, экстракт сбрасывается по сифону в колбу, и процесс повторяется. Таким образом, экстрагируемый материал каждый раз обрабатывается порцией чистого растворителя, а экстрагируемое вещество скапливается в колбе. Процесс ведут до достижения определенной концентрации экстрагируемого вещества в растворителе. Затем горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр. Фильтрат упаривают. Образовавшееся твердое или смолистое вещество взвешивают. Определяют в процентах количество извлеченного вещества.

3. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Лабораторная работа 3.1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

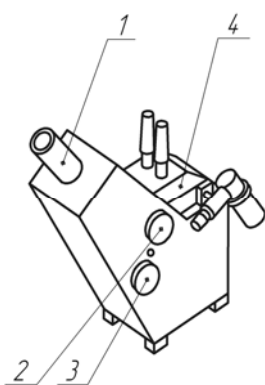


Рис. 12. Общий вид рефрактометра ИРФ-454-Б2М: 1 – окуляр; 2, 3 – рукоятки; 4 – верхнее полушарие измерительной головки

Приборы и материалы: рефрактометр (рис. 12), стеклянная палочка, этиловый спирт, этиловый эфир, фильтровальная бумага, вата, исследуемые вещества.

Показатель преломления, или коэффициент рефракции, относят к важным физическим константам, по нему можно не только идентифицировать вещество, но и судить о степени чистоты полученных соединений. Коэффициентом рефракции называют отношение синуса угла падения светового луча из воздушной среды к синусу угла преломления в исследуемой жидкости (рис. 13):

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{c_{\text{в}}}{c_{\text{ж}}} = n, \quad (3)$$

где $c_{\text{в}}$ и $c_{\text{ж}}$ — скорость света в воздухе и жидкости соответственно.

Величина показателя преломления зависит от температуры среды, длины волны монохроматического света, при котором проводят измерения.

Обычно показатель преломления дается для спектральной линии желтого натриевого пламени D ($\lambda = 589$ нм). Температуру, при которой проводились измерения, и длину волны записывают соответственно верхним и нижним индексом, например n_D^{20} .

Конструкция современных применяемых в лабораториях рефрактометров (см. рис. 12) позволяет работать и в полихроматическом свете (дневное освещение). Значение показателя преломления, отмечаемое по шкале рефрактометра, соответствует его значению для D -линии.

Обе призмы рефрактометра протирают ватным тампоном, смоченным спиртом, а затем тампоном, смоченным серным эфиром. На призмах не должно быть никаких пятен. При необходимости рефрактометр предварительно термостатируют, пропуская через специальные отверстия в головках призм воду при температуре 20 °С.

Для проверки рефрактометра измеряют показатель преломления воды. (Если заведомо известно, что прибор дает верные показания, то определять показатель преломления воды не нужно).

На чистую сухую поверхность нижней призмы наносят стеклянной палочкой две капли дистиллированной воды. (Не касаясь палочкой призмы). Прикрывают нижнюю призму верхней 4 (см. рис. 12), наблюдая в окуляр 1 и, двигая его рукояткой 3 вдоль прорези шкалы (см. 14, а), совмещают границу света и тени с перекрестием (см. рис. 14, б). Если граница размыта и окрашена в желто-красный или сине-зеленый цвет, то движением рукоятки 2 делают ее резкой и неокрашенной. Показатель преломления измеряют с точностью до четвертого знака после занятой. Для воды он равен 1,333.

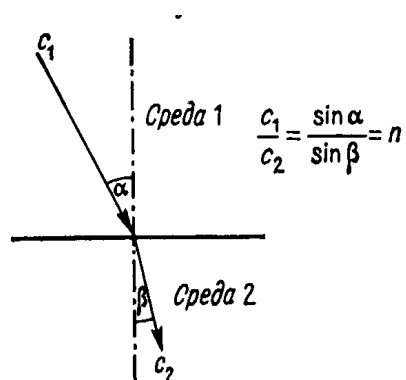


Рис. 13. Преломление света на границе двух сред: c_1 и c_2 — скорости света в средах 1 и 2

Далее можно приступать к измерениям показателя преломления исследуемых веществ. Открыв призмы, осторожно промокают

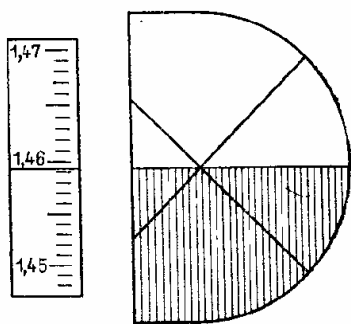


Рис. 14. Снятие отсчета на рефрактометре ИРФ-454: *а* – шкала; *б* – вид пере-крестия с границей света и тени

воду фильтровальной бумагой, протирают призмы последовательно ватными тампонами, смоченными этиловым спиртом и эфиром. На нижнюю призму наносят 1 – 2 капли исследуемой жидкости. Измеряют показатель преломления, как описано выше. Измеренный показатель преломления сразу заносят в рабочий журнал и сопоставляют с литературными данными.

Показатель преломления зависит от концентрации растворов. Поэтому рефрактометрию используют также для определения концентрации растворов, для контроля за процессом разделения (например при простой перегонке или хроматографии).

Лабораторная работа 3.2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Приборы и материалы: калиброванный пикнометр, пипетка с длинным капилляром, фильтровальная бумага, термостат, аналитические весы, исследуемые вещества.

Определение плотности неизвестного органического вещества складывается из двух основных операций: определения водного числа пикнометра и определения плотности исследуемого вещества.

Определение водного числа пикнометра

Водное число пикнометра – это масса воды в объеме пикнометра, приведенная к массе воды при 4 °С, т.е. фактически объем пикнометра.

Чистый и предварительно высушенный до постоянной массы пикнометр (рис. 15) взвешивают на аналитических весах с точностью до $\pm 0,0001$ г, заполняют его чуть выше метки дистиллированной водой при помощи капиллярной пипетки и помещают в термо-

стат при помощи держателя. Термостатом может служить обыкновенный химический стакан. Необходимую температуру (20 °С) поддерживают, подливая в стакан теплую воду или добавляя туда кусочки льда. Пикнометр термостатируют в течение 15 – 20 мин, затем узкими полосками фильтровальной бумаги отбирают излишек воды, доводя мениск до метки на шейке пикнометра. Через 2 – 3 мин, если уровень воды в пикнометре не изменился, его вынимают из термостата, тщательно протирают сухой чистой тряпочкой или фильтровальной бумагой и взвешивают на аналитических весах.



Рис. 15. Пикнометр

Водное число V рассчитывают по формуле

$$V = \frac{m_{\text{в}} - m_{\text{п}}}{0,9982}, \quad (4)$$

где $m_{\text{в}}$ – масса пикнометра с водой при 20 °С; $m_{\text{п}}$ – масса пустого пикнометра; 0,9982 – плотность воды при 20 °С.

Если водное число определено заранее и имеется в паспорте пикнометра, то его определять не нужно.

Определение плотности исследуемого вещества

Чистый высушенный пикнометр взвешивают на аналитических весах, и если его масса соответствует определенной ранее, то наполняют пикнометр веществом, как указано в пункте «Определение водного числа пикнометра». При этом нужно следить, чтобы жидкость заполнила пикнометр полностью и не содержала пузырьков воздуха. Далее проводят все операции, как при определении водного числа.

Плотность вещества определяют по формуле

$$d_4^{20} = \frac{m - m_{\text{п}}}{V}, \quad (5)$$

где m – масса пикнометра с веществом; $m_{\text{п}}$ – масса пустого пикнометра; V – водное число данного пикнометра.

Результаты заносят в рабочий журнал и сравнивают полученную плотность с литературными данными.

Лабораторная работа 3.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Приборы и материалы: прибор для определения температуры плавления (рис. 16), капиллярная трубка, стеклянная трубка длиной 6 – 8 см, часовое стекло, фильтровальная бумага, штатив, газовая горелка (нагреватель), набор кристаллических веществ.

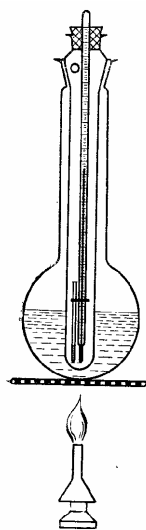


Рис. 16. Прибор для определения температуры плавления

Работу начинают с подготовки капилляра, куда будет помещено вещество, температуру плавления которого задано определить. Для этого чистую сухую капиллярную трубочку длиной 6 – 8 см примерно посередине переплавляют, растягивая, на газовой горелке. Тонкий конец капилляра запаивают так, чтобы не получилось стеклянной капли. Высушенное и измельченное вещество помещают на часовое стекло, погружают в него открытый конец капилляра, а затем осторожным постукиванием стряхивают вещество к запаянному концу. Капилляр несколько раз бросают через длинную стеклянную трубку, поставленную вертикально на твердую поверхность. При ударе вещество в капилляре уплотняется. Операцию повторяют несколько раз, пока слой вещества на дне капилляра не будет иметь толщину 2 – 3 мм.

Температуру плавления определяют в приборе (см. рис. 16). В колбу, наполненную термостатирующей высококипящей жидкостью (силиконовое масло или глицерин), помещают пробирку, служащую воздушной муфтой. Следить, чтобы отверстия в шлифах колбы и пробирки **совпадали!** К ртутному шариком термометра при помощи резинового колечка прикрепляют заполненный веществом капилляр и помещают термометр в пробирку, как показано на рис. 16. Прибор ставят таким образом, чтобы вещество в капилляре было хорошо видно, и начинают нагревать. За 10 – 20 °С до предполагаемой температуры плавления скорость повышения температуры должна быть не больше 1 °С в минуту. Температуру, в пределах которой вещество начало смачиваться и перешло в прозрачный расплав, считают температурой плавления данного соединения. От-

мечают интервал температур и заносят показания в рабочий журнал. Найдя по справочнику температуру плавления предполагаемого набора веществ, идентифицируют вещество.

Четкая температура плавления (интервал $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) является, как правило, признаком чистоты вещества. Примеси понижают температуру плавления вещества и увеличивают ее интервал. На этом явлении основан метод идентификации известного и неизвестного веществ по температуре плавления. Для этого готовят смесь этих двух веществ (проба смешения) и определяют ее температуру плавления. Если вещества идентичны, то депрессии температуры плавления не наблюдается. (Для изоморфных веществ этот метод не пригоден).

По заданию преподавателя готовят пробу смешения веществ и определяют температуру плавления смеси и индивидуальных образцов. Полученные данные заносят в рабочий журнал.

Часть II. СИНТЕЗЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

4. РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

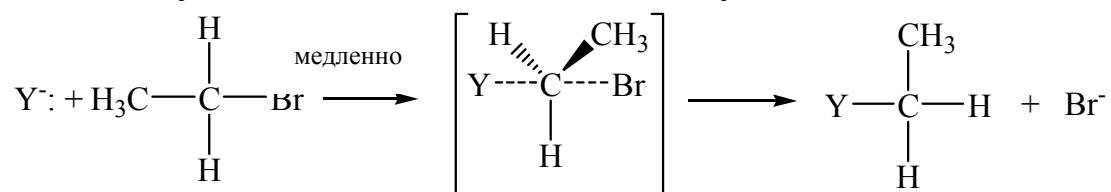
4.1. Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду

В реакцию вступают: *субстрат* – органическое соединение с электронодефицитным атомом углерода; *нуклеофильный реагент* – соединение или анион, имеющий неподеленную электронную пару на внешнем электронном уровне. Суть взаимодействия сводится к образованию новой ковалентной связи между электронодефицитным углеродом и нуклеофилом за счет электронной пары нуклеофила. При этом нуклеофил вытесняет из субстрата акцепторный заместитель, который обеспечивал дефицит электронной плотности на атоме углерода. В качестве субстратов чаще всего выступают галогенопроизводные, спирты, соли аминов. Механизм реакции зависит, прежде всего, от строения субстрата. Рассмотрим его на примере галогенопроизводных (алкилгалогенидов).

4.2. Реакции первичных алкилгалогенидов.

Механизм S_N2

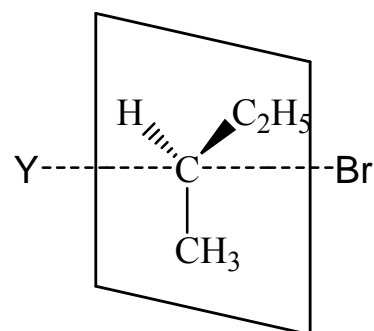
Механизм S_N2 – замещение нуклеофильное бимолекулярное – реализуется в основном в первичных галогенопроизводных, протекает в одну стадию и заключается в следующем:



В результате атаки субстрата нуклеофилом реализуется переходное состояние, несколько более богатое энергией, чем исходный и конечный продукты. При этом нуклеофил Y, атакуемый атом углерода и уходящий атом брома находятся на одной прямой,

а остальные три валентности атакуемого атома углерода расположены в плоскости, перпендикулярной этой прямой, под углами друг к другу, равными 120° .

В таком переходном состоянии нуклеофил еще не образовал ковалентной связи с атакуемым атомом углерода, а атом брома еще не окончательно вытеснен из субстрата в виде аниона. Отрицательный заряд нуклеофила в переходном состоянии сосредоточен между вступающей и уходящей группами. Реакция завершается образованием ковалентной связи $C - Y$ с одновременным вытеснением атома галогена в виде аниона.



Образование новой ковалентной связи $C - Y$ и разрыв связи $C - Br$ происходят синхронно, а скорость всего процесса определяется скоростью образования переходного состояния и зависит от следующих факторов:

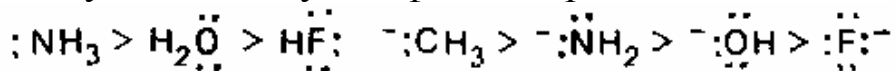
- 1) нуклеофильной реакционной способности реагента;
- 2) основности нуклеофильного реагента;
- 3) концентрации реагента;
- 4) величины положительного заряда на атакуемом атоме углерода в субстрате;
- 5) энергии связи и характера уходящей группы;
- 6) строения радикалов, связанных с атакуемым атомом углерода;
- 7) природы растворителя.

Нуклеофильная реакционная способность реагента

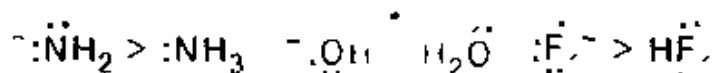
Нуклеофильная реакционная способность (нуклеофильность) реагента – это способность аниона или нейтральной молекулы образовывать за счет неподеленной пары p -электронов ковалентную связь с электронодефицитным атомом углерода субстрата.

Чем больше нуклеофильная реакционная способность, тем выше при прочих равных условиях скорость реакции, протекающей по механизму S_N2 . У разных элементов эта способность различна и зависит от положения их в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева. Чем правее в пределах одного периода находится элемент, тем больше заряд его ядра, с большей силой ядро удерживает электроны и тем менее реакционноспособны его неподелённые электронные пары, находящиеся на внешней оболочке.

В ряду таких элементов, как углерод, азот, кислород и фтор наибольшую нуклеофильность имеет углерод, а наименьшую – фтор. Соединения и ионы этих элементов можно расположить в следующие ряды по убыванию нуклеофильной реакционной способности:



Нуклеофильная реакционная способность не зависит от числа электронных пар у атома элемента. Несмотря на то что у иона F^- четыре неподеленные пары электронов, а у карбаниона только одна, ион $^-\text{CH}_3$ – несравненно более реакционноспособный нуклеофил. Следует заметить, что по нуклеофильной реакционной способности нейтральные молекулы значительно уступают соответствующим анионам:

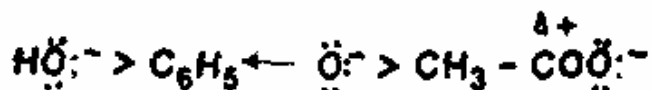
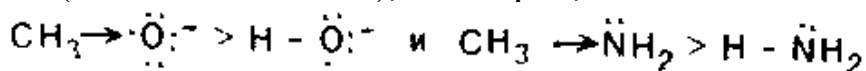


Естественно, что двухзарядный анион S^{2-} – более сильный нуклеофил, чем однозарядный анион HS^- , и тем более, чем нейтральная молекула H_2S .

В вертикальных рядах элементов, принадлежащих к одной и той же группе, нуклеофильная реакционная способность возрастает с увеличением радиуса атома. Так, из галогенов наибольшей нуклеофильной силой обладает йод. Это объясняется тем, что неподеленные пары электронов у йода находятся на большем расстоянии от ядра, притяжение их к ядру ослаблено, что облегчает взаимодействие их с атомом углерода, имеющим дефицит электронной плотности. Таким образом, нуклеофильная сила уменьшается в рядах



На нуклеофильную силу атома одного и того же элемента существенно влияет природа атомов и групп, непосредственно связанных с ним ковалентной связью. Электронодонорные группы (например $-\text{CH}_3$) увеличивают нуклеофильную силу, а электроноакцепторные ($-\text{C}_6\text{H}_5$ и $\text{CH}_3\text{CO}-$), наоборот, ослабляют:



На нуклеофильную реакционную способность влияют также объем и число заместителей. Например, реакционная способность третичных алифатических аминов несколько ниже, чем первичных и вторичных, так как заместители создают пространственные затруднения, экранируя неподеленную пару электронов, определяющую нуклеофильные свойства атома азота.

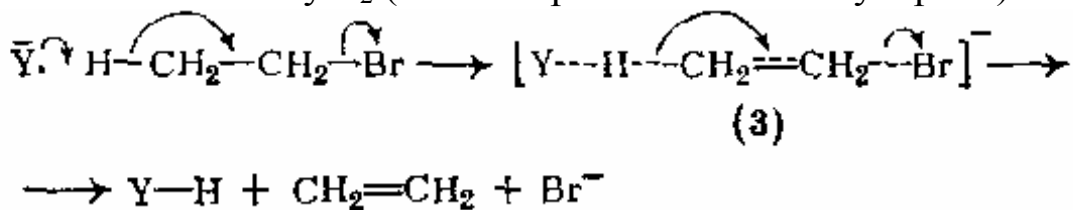
В некоторые нуклеофильные реагенты, например CN^- ($:\text{N}\equiv\text{C}:$) и NO_2^- ($:\ddot{\text{O}}=\text{N}-\ddot{\text{O}}:$), одновременно входят два атома или несколько с неподеленными парами электронов. Такие ионы называют амбидентными. По причинам, рассмотренным выше, в реакциях, протекающих по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$, они реагируют атомами с большей нуклеофильностью. При этом в первом случае образуется нитрил с новой $\text{C}-\text{C}$ связью, а во втором случае – нитросоединение с новой связью $\text{C}-\text{N}$.

Основность нуклеофильных реагентов

Основность – это способность элемента присоединять и удерживать протон. Свойство основности прямо противоположно кислотности, поэтому чем более сильным основанием является соединение, тем меньшими кислотными свойствами оно обладает.

Каждый нуклеофильный реагент в большей или меньшей степени является основанием. Это означает, что он способен не только предоставлять свою неподеленную пару электронов электронодефицитному атому углерода, но и отщеплять от субстратов с подвижными атомами водорода протон. Поэтому всегда в большей или меньшей степени параллельно с реакцией нуклеофильного замещения атома галогена протекает конкурирующая реакция – реакция дегидрогалогенирования (элиминирования галогеноводорода) с образованием алкена, вследствие чего выход продукта нуклеофильного замещения снижается.

Для первичных галоидпроизводных вероятнее всего элиминирование по механизму E_2 (элиминирование бимолекулярное):

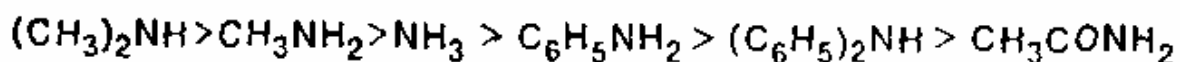
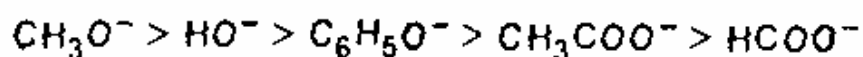


При элиминировании протона реагент Y связывается с одним из α -атомов водорода, так как вследствие -I-эффекта галогена именно они получают большую возможность отщепляться в виде протона. Реагент Y⁻ действует в данном случае не как нуклеофил, а как основание.

Основность, как и нуклеофильная реакционная способность, зависит от положения элемента в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. В периоде справа налево увеличивается основность (уменьшается кислотность), в группах сверху вниз уменьшается основность (увеличивается кислотность). Так, HI – намного более сильная кислота, чем HF, и, следовательно, I⁻ обладает менее основными свойствами, чем F⁻. При оценке основности решающую роль играет размер иона: чем меньше радиус иона, тем сильнее он притягивает к себе протон и тем больше его основность.

По аналогичным причинам нуклеофильная реакционная способность аннона RS⁻ больше, чем RO⁻, в то время как RO⁻ – значительно более сильное основание, чем RS⁻.

Основность, как и нуклеофильная реакционная способность, зависит также от природы заместителей, непосредственно связанных с ответственным за нуклеофильные свойства атомом. Электронодонорные группы увеличивают основность, а электроноакцепторные – понижают:



При элиминировании в большинстве случаев соблюдается правило Зайцева: преимущественно образуются более энергетически устойчивые алкены с большим числом алкильных групп при атомах углерода, связанных кратной связью (водород отрывается от менее гидрированного атома углерода).

Концентрация нуклеофильного реагента

В тех случаях, когда не используется подавляющий избыток нуклеофила, скорость реакции нуклеофильного замещения при прочих равных условиях прямо пропорциональна концентрации нуклеофильного реагента.

Частичный положительный заряд на атакуемом атоме углерода

Чем больше дефицит электронной плотности (положительный заряд) на атакуемом атоме углерода субстрата, тем легче протекает реакция нуклеофильного замещения.

Энергия связи и характер уходящей группы X в реагирующей молекуле

Из экспериментальных данных следует, что по реакционной способности галогенпроизводные располагаются в ряд:



Это объясняется тем, что энергия связи C-F значительно выше, чем энергия связи атома углерода с остальными галогенами, и это оказывает решающее влияние на способность замещения его на нуклеофильные реагенты. Кроме того, тенденция к отщеплению в виде анионов возрастает у галогенов с увеличением поляризуемости их электронных оболочек.

При рассмотрении вопроса о легкости замещения группы X надо учитывать и то, что в реакциях нуклеофильного замещения, как правило, более сильный нуклеофил вытесняет более слабый. Вытеснение группы X в виде более сильного, чем реагент Y нуклеофила (например в виде OH^- или NH_2^- из спиртов и аминов) крайне энергетически невыгодно.

Из анионов наиболее слабыми нуклеофилами являются галогенид-ионы; к тому же они способны создать наибольший дефицит электронной плотности на атакуемом атоме углерода субстрата. Поэтому галогенид-ионы считаются «хорошими» уходящими группами. Гидроксид-ионы и амид-ионы, напротив, очень сильные нуклеофилы и «плохие» уходящие группы. Их замещение крайне затруднено. Такие группы, как $-\text{NO}_2$ или $-\text{CN}$ вытеснить не удастся вообще.

Строение и размер радикалов R в субстрате

Большое влияние на скорость реакций, протекающих по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$, оказывают размер и число углеводородных радикалов, связанных с атакуемым атомом углерода.

Нуклеофильное замещение атома галогена по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$ в изопропилгалогениде осуществляется труднее и с меньшим вы-

ходом, чем в этил- и метилгалогенидах. Уменьшение реакционной способности в этом случае связано в основном с пространственными затруднениями, создаваемыми нуклеофильному реагенту алкильными группами, имеющими больший объем, чем атомы водорода.

Таким образом, скорость реакций, протекающих по механизму S_N2 , наибольшая для простейших – первичных – алкилгалогенидов и наименьшая для объемных третичных галоидпроизводных.

Природа растворителя

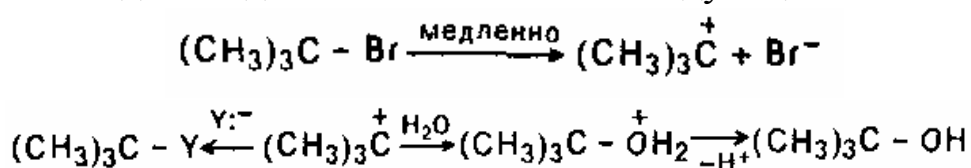
При проведении реакций с первичными алкилгалогенидами обычно используют апротонные, лучше полярные, растворители, в молекулы которых входят атомы с неподеленными парами p -электронов: диоксан, диэтиловый эфир, ТГФ, ДМФА, ДМСО, нитробензол и т.д.

В молекулах приведенных выше растворителей избыточная электронная плотность сосредоточена на одном, реже – на двух атомах с неподеленными парами электронов, в то время как положительный заряд рассредоточен на большом числе атомов водорода, кислотность каждого из которых вследствие этого незначительна. Поэтому такие растворители способны специфически сольватировать катионы щелочных металлов (они чаще всего входят в состав нуклеофила), координируясь с ними отрицательным концом диполя; тем самым они делают анион более «свободным», т. е. повышают его нуклеофильную силу и, следовательно, ускоряют реакции нуклеофильного замещения.

4.3. Реакции третичных алкилгалогенидов.

Механизм S_N1

Механизм S_N1 – замещение нуклеофильное мономолекулярное – реализуется в основном в третичных галогенопроизводных, протекает в две стадии и заключается в следующем:



В данном случае в отличие от механизма S_N2 разрыв связи $C-Hal$ и образование связи $C-Y$ не происходят синхронно. На первой стадии идет гетеролиз алкилгалогенида с образованием имеющего плоское строение карбокатиона: этот процесс протекает медленно и лимитирует скорость всей реакции. На второй стадии образовавшийся карбокатион очень быстро, подобно неорганическому иону, взаимодействует с нуклеофильным реагентом Y^- .

Данный механизм полностью согласуется со сравнительно высокими значениями энергии активации, наблюдающимися обычно при гетеролитическом разрыве связей.

Рассмотрим факторы, влияющие на скорость реакции по механизму S_N1 .

Нуклеофильная реакционная способность реагента практически не сказывается на скорости реакции, так как образовавшийся на первой стадии карбокатион практически мгновенно реагирует с любым нуклеофилом. В большей степени здесь сказывается электроотрицательность элемента, несущего неподеленную электронную пару. Именно поэтому амбидентные нуклеофилы реагируют в таких реакциях преимущественно более электроотрицательным элементом: кислородом в анионе NO_2^- с образованием эфиров азотистой кислоты, азотом в анионе CN^- с образованием изонитрилов.

Основность нуклеофильных реагентов. Нуклеофильные реагенты, обладающие высокой основностью, с еще большей легкостью, чем при реакциях, протекающих по механизмам S_N2 и E_2 , отщепляют от карбокатиона протон. Происходит отщепление галогеноводорода – двухстадийная мономолекулярная реакция элиминирования E_1 . Первая стадия – образование карбокатиона (аналогично S_N1). Далее вторая стадия:



При использовании таких агентов, как этоксид натрия (сильный нуклеофил, являющийся одновременно сильным основанием) реакция нуклеофильного замещения практически не идет, преобладает элиминирование.

Концентрация нуклеофильного реагента. На стадии, определяющей скорость всего процесса (образование карбокатиона), уча-

ствуется только молекула субстрата, поэтому концентрация нуклеофила практически не оказывает влияние на скорость, которая зависит только от концентрации алкилгалогенида.

Частичный положительный заряд на атакуемом атоме углерода и энергия связи и характер уходящей группы X в реагирующей молекуле влияют аналогично механизму S_N2 .

Строение и размер радикалов. В отличие от механизма S_N2 в данном случае большой размер радикалов, связанных с центральным атомом углерода, оказывает благоприятное влияние на скорость реакции. В этом случае образуются более устойчивые карбокатионы, в которых наблюдается значительная делокализация положительного заряда.

По этой причине соединения, в которых третичный атом углерода связан с фенильными или винильными группами, особенно легко реагируют по механизму S_N1 , так как гетеролиз таких соединений значительно облегчен.

Природа растворителя. Для реакций, протекающих по механизму S_N1 , подбор соответствующего растворителя имеет первостепенное значение, так как ионизирующая способность растворителя оказывает решающее влияние на скорость лимитирующей стадии реакции – гетеролиз алкилгалогенида.

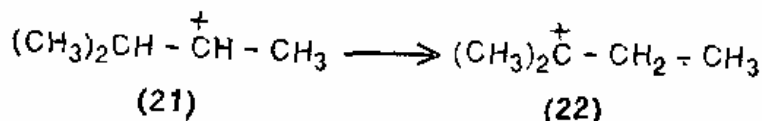
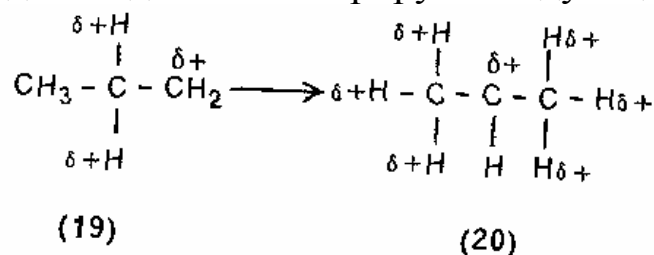
При проведении таких реакций используют протонные растворители, важнейшие из которых – вода, муравьиная и уксусная кислоты, метиловый и этиловый спирты.

Молекулы этих растворителей способствуют диссоциации алкилгалогенида на ионы, так как они способны сольватировать не только имеющую недостаток электронной плотности алкильную группу, но и атом галогена, на котором сосредоточивается избыточная электронная плотность, образуя с ним водородные связи. Происходящая при этом сольватация нуклеофильного реагента, вызывающая уменьшение его нуклеофильной силы, не влияет на скорость реакции, так как образовавшийся карбокатион немедленно реагирует с веществами, обладающими даже незначительной нуклеофильной реакционной способностью.

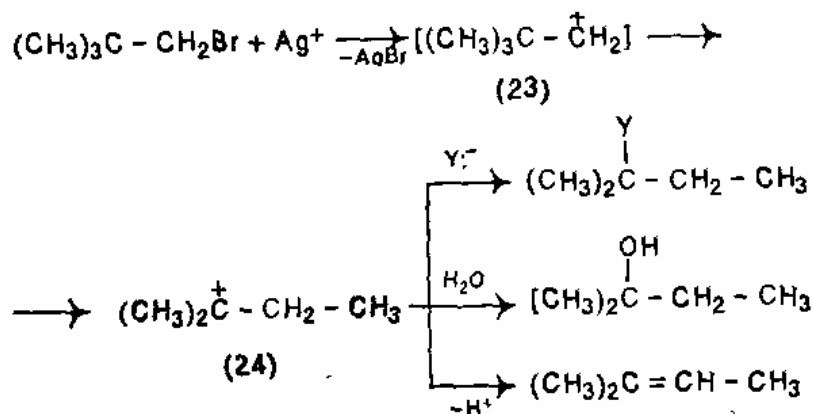
Перегруппировки, сопровождающие реакции нуклеофильного замещения. Если при замещении по механизму S_N2 единственной конкурирующей реакцией является элиминирование по

механизму E₂ с образованием алкенов, то для реакций, протекающих по механизму S_N1, характерно значительно большее число побочных процессов, снижающих выход собственно продукта нуклеофильного замещения.

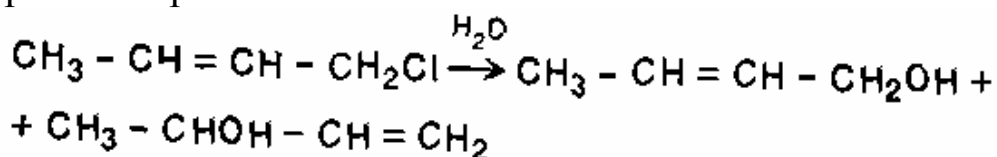
Наряду с элиминированием E₁ сам карбокатион может претерпевать перегруппировку, приводящую к образованию другого, более стабильного карбокатиона. Такие перегруппировки заключаются в миграции к атому углерода, несущему положительный заряд, гидрид-иона (гидридный сдвиг) или карбаниона (метильный сдвиг). Гидридный сдвиг иллюстрирует следующий пример:



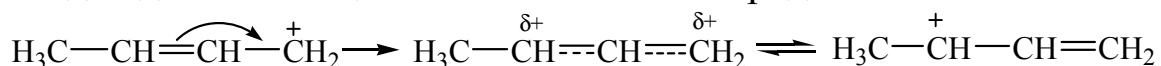
Метильный сдвиг иллюстрирует реакция замещения в неопентилбромиде. Несмотря на то что этот бромид – первичный алкилгалогенид, он практически не способен к реакциям нуклеофильного замещения по механизму S_N2 из-за пространственных затруднений, создаваемых разветвленным трет-бутильным радикалом. В присутствии водных растворов солей серебра он реагирует по механизму S_N1. При этом первоначально образовавшийся первичный карбокатион перегруппировывается в более энергетически выгодный третичный карбокатион, который затем и реагирует по трем возможным направлениям:



Гидролиз 1-хлор-2-бутена, протекающий по механизму S_N1 , сопровождается аллильной перегруппировкой и образуется смесь двух изомерных спиртов:



Это объясняется тем, что в первоначально образовавшемся карбокатионе вследствие высокой поляризуемости связи $\text{C}=\text{C}$ происходит делокализация положительного заряда:



Следует заметить, что при гидролизе 1-хлор-2-бутена в условиях, благоприятствующих механизму S_N2 , аллильная перегруппировка все равно наблюдается, хотя причины, порождающие ее, несколько иные. В этом случае вследствие $-I$ -эффекта атома галогена дефицит электронной плотности возникает не только на атоме $\text{C}-1$, непосредственно связанном с галогеном, но и на атоме $\text{C}-3$, входящем в винильную группу, вследствие легкой поляризуемости π -связи. Поэтому атака нуклеофильного реагента с приблизительно одинаковой степенью вероятности направляется как на атом $\text{C}-1$, так и на атом $\text{C}-3$.

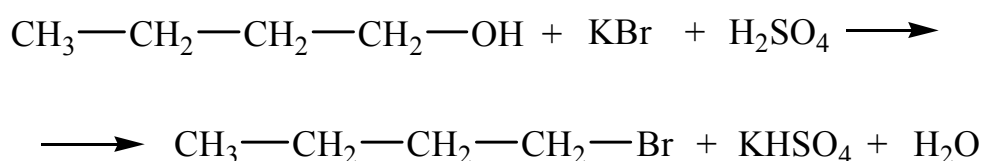
4.4. Особенности нуклеофильного замещения в спиртах

Спирты так же, как алкилгалогениды могут вступать в реакции нуклеофильного замещения, так как в силу акцепторного влияния кислорода на атоме углерода, связанном с гидроксильной группой, имеется дефицит электронной плотности. Однако положительный заряд на углероде в спиртах меньше, чем в алкилгалогенидах, что снижает скорость нуклеофильного замещения, а OH -группа – «плохая» уходящая группа, так как она является сильным нуклеофилом. Поэтому нуклеофильное замещение в спиртах ограничено. Независимо от механизма замещения оно проводится в кислой среде, где сначала осуществляется протонирование гидроксила. При этом OH -группа превращается в оксониевую группу H_2O^+ , которая, обладая низкой энергией, является «хорошей» уходящей

группой. Кроме того, после протонирования положительный заряд на углероде значительно увеличивается по сравнению с непротонированной формой. Протонированный спирт реагирует далее по механизмам S_N2 или S_N1 с рассмотренными выше закономерностями.

Отчеты по всем последующим лабораторным работам оформляют в соответствии с прил. 3.

Лабораторная работа 4.1 СИНТЕЗ БРОМИСТОГО БУТИЛА



Реактивы:

н-бутиловый спирт.....	23 мл (18 г)
Бромистый калий.....	37 г
Серная кислота ($\rho=1,84$).....	30 мл

Собирают установку для синтеза, состоящую из нагревателя, круглодонной колбы и обратного холодильника.

В круглодонную колбу вливают 35 мл воды, добавляют бромистый калий и бутиловый спирт, присоединяют обратный холодильник. В форштос холодильника вставляют воронку и через неё небольшими порциями (по 2 – 3 мл) при постоянном помешивании приливают 30 мл концентрированной серной кислоты.

В колбу бросают кипелки и осторожно нагревают смесь до слабого кипения, кипятят в течение 1,5 ч. Затем заменяют обратный холодильник на нисходящий (холодильник Либиха), усиливают нагревание и отгоняют бромистый бутил в приемник с водой. Перегонку заканчивают, когда маслянистые капли бромистого бутила не будут опускаться на дно приемника.

Содержимое приемника переносят в делительную воронку, тщательно отделяют нижний слой от воды, собирая его в сухую колбу. Для удаления следов воды бромистый бутил «осушают» безводным хлоридом кальция в течение 10 – 15 мин, периодически встря-

живая колбочку. Когда жидкость становится прозрачной, процесс сушки считают законченным.

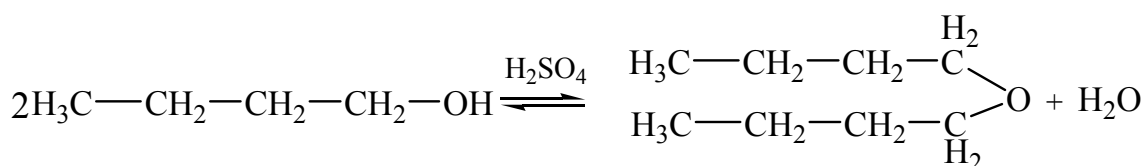
Бромистый бутил отделяют от твердого осадка хлорида кальция декантацией (сливанием через край) в перегонную колбу. Прибор для простой перегонки предварительно тщательно высушивают. Приемник взвешивают. Медленно перегоняют бромистый бутил, отбирая фракцию, кипящую в пределах 98 – 103 °С. Определяют объем полученного продукта, измеряют его показатель преломления.

Выход 25 г.

Контрольные вопросы

1. Зачем в реакционную смесь добавляют воду?
2. Какую роль в синтезе выполняет серная кислота? Почему её добавляют малыми порциями, при постоянном перемешивании?
3. Почему продукт реакции рекомендуют собирать под слоем воды?
4. Почему в процессе «осушения» бромистого бутила безводным хлоридом кальция смесь рекомендуют периодически встряхивать?
5. Чем различаются механизмы S_N1 и S_N2? Перечислите условия, которые благоприятствуют протеканию реакции замещения по тому или другому механизму?

Лабораторная работа 4.2 СИНТЕЗ ДИБУТИЛОВОГО ЭФИРА



Реактивы:

н-бутиловый спирт.....24,7 мл (20 г)

Серная кислота (ρ=1,84)....2,8 мл (5,2 г)

Перед сборкой установки изображенной на рис. 17, измеряют с точностью до 0,2 мл объем ловушки до отводной трубки. Из по-

лученного объема отнимают объем воды, который должен выделиться в результате реакции. Остаток заливают в ловушку так, чтобы вода не попала в колбу и отводную трубку. В круглодонную колбу наливают 20 г н-бутилового спирта добавляют 2,8 мл концентрированной кислоты, вносят кипелки и собирают прибор.

Смесь нагревают до кипения и осторожно кипятят до тех пор, пока выделившаяся вода полностью не заполнит ловушку (количество выделившейся воды примерно равно рассчитанному по уравнению реакции).

Содержимое колбы охлаждают, приливают при помешивании и охлаждении 12 мл 3 н. раствора едкого натра и переносят в делительную воронку. Отделяют нижний слой. Оставшуюся реакционную массу промывают раствором щелочи (до щелочной реакции промывных вод), затем 15 мл воды и 12 мл насыщенного хлорида кальция.

Полученный продукт сушат хлористым кальцием, переносят в перегонную колбу (при необходимости можно отфильтровать через небольшой складчатый фильтр) и перегоняют (см. лабораторную работу 1.2), отбирая фракцию, кипящую до 135 °С. Смесь охлаждают, меняют дефлегматор на более низкий и собирают фракцию дибутилового эфира, кипящую при 140 – 142 °С.

Выход 10 г.

Помните! Эфиры перегонять досуха нельзя! Перекиси, которые могут содержаться в сыром продукте, при перегонке досуха взрываются!

Контрольные вопросы

1. Почему из реакционной смеси необходимо удалять образующуюся в ходе реакции воду?
2. Почему реакционную смесь кипятят осторожно, избегая перегрева?

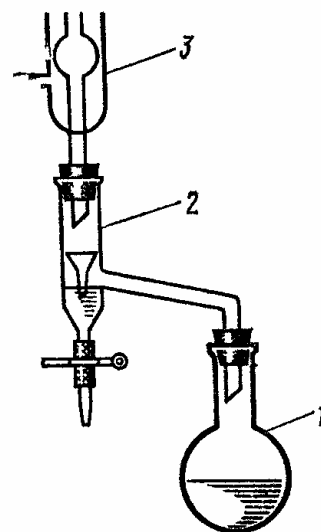
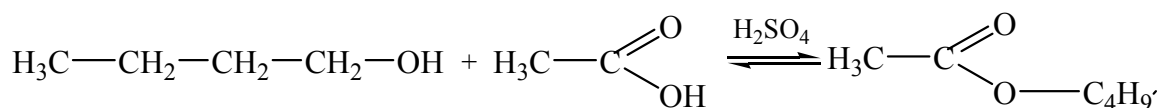


Рис. 17. Прибор для удаления воды из реакционной смеси: 1 – колба; 2 – ловушка; 3 – обратный холодильник

3. Зачем при выделении дибутилового эфира реакцию массу промывают насыщенным раствором хлорида кальция?

Лабораторная работа 4.3 СИНТЕЗ Н-БУТИЛАЦЕТАТА



Реактивы:

н-бутиловый спирт.....12 мл

Ледяная уксусная кислота.....10 мл

Серная кислота ($\rho=1,84$)

Собирают прибор, изображенный на рис. 17.

В круглодонную колбу емкостью 100 мл помещают 10 мл ледяной уксусной кислоты, 12 мл н-бутилового спирта, 5 капель концентрированной серной кислоты, кипелки. Нагревают смесь на песчаной или воздушной бане и следят, чтобы конденсат из обратного холодильника не стекал слишком быстро⁴.

Смесь паров спирта, сложного эфира и воды конденсируется в обратном холодильнике, конденсат попадает в ловушку и в ней расслаивается. Более легкий органический слой, содержащий органические вещества (какие?) возвращается в колбу, а нижний водный слой постепенно увеличивается. После окончания реакции колбу охлаждают, реакцию смесь и содержимое ловушки переносят в делительную воронку. Нижний слой отделяют, а верхний промывают последовательно водой, 5%-ным раствором соды и снова водой. При промывании не рекомендуется сильно «встряхивать» делительную воронку, так как сложный эфир с промывными жидкостями может образовывать стойкие эмульсии. «Сырой» бутилацетат обезвоживают прокаленным сульфатом натрия не менее 6 – 8 ч и перегоняют (см. лабораторную работу 1.2), собирая фракцию при 124 – 126 °С.

Выход около 70 %.

⁴ Если объем ловушки больше 5 мл, то поступают так, как написано в методике синтеза дибутилового эфира.

Аналогично получают изобутилацетат ($T_{\text{кип}} = 118 \text{ }^{\circ}\text{C}$), изоамил-ацетат (изопентилацетат) ($T_{\text{кип}} = 142 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

Контрольные вопросы

1. Какие вещества содержит конденсат, собирающийся в ловушку?
2. Почему необходимо следить за скоростью образования конденсата?
3. Синтез н-бутилацетата проводят в кислой среде. Почему для нейтрализации кислоты при выделении целевого продукта используют 5%-ный раствор соды, а не щелочи?
4. Какие вещества содержатся в «сыром продукте» синтеза? Почему его необходимо обезвоживать не менее 6 ч?

5. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Электрофильное замещение в ряду ароматических соединений – один из важнейших типов реакций в органической химии. Реакции электрофильного замещения позволяют осуществить прямое введение в кольцо ряда заместителей с образованием разнообразных производных аренов. К основным реакциям электрофильного замещения относятся галогенирование, сульфирование, нитрование, алкилирование, ацилирование.

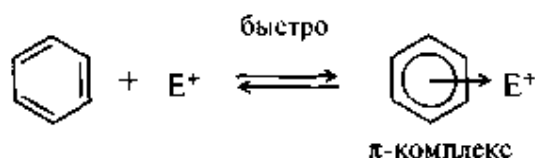
5.1. Механизм реакций электрофильного замещения

В реакцию вступают: *субстрат* – ароматическое соединение и *электрофильный реагент*, в роли которого чаще всего выступает положительно заряженная частица – катион. Реакция электрофильного замещения протекает в виде последовательно протекающих стадий:

- 1) образование π -комплекса;
- 2) образование σ -комплекса;
- 3) отщепление протона.

Образование π -комплекса. π -комплекс – это координационное соединение, в котором донором электронов является субстрат,

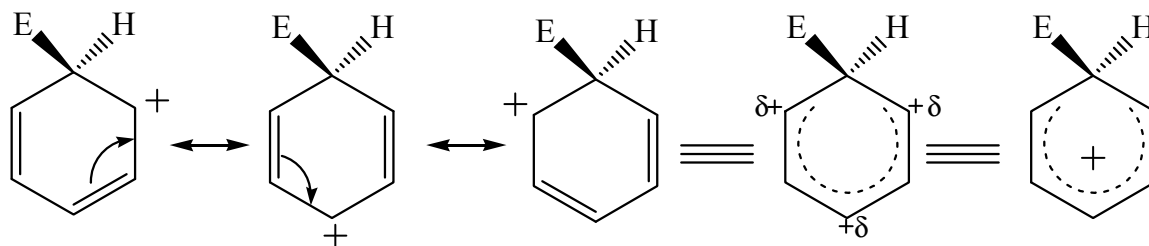
имеющий легко поляризуемые π -электроны, а акцептором – электрофильный реагент. При образовании π -комплекса никакая связь не разрывается, новые связи не образуются и ароматическая система не нарушается. Эта стадия протекает очень быстро и является обратимой.



Образование σ -комплекса. Образовавшийся π -комплекс преобразуется в σ -комплекс. Образование σ -комплекса – это самая медленная, лимитирующая стадия реакции. На этой стадии электрофил образует ковалентную связь с одним из атомов углерода кольца, что сопровождается переходом этого атома из sp^2 - в sp^3 -гибридное состояние и нарушением ароматичности системы:



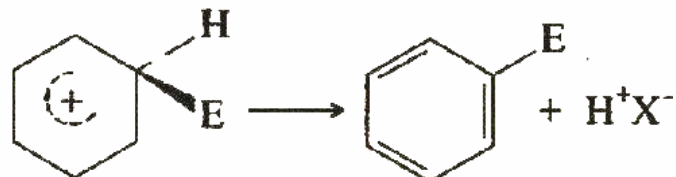
Несмотря на нарушение ароматичности, σ -комплекс является структурой, стабилизированной сопряжением, энергия которой лишь на 40 кДж/моль меньше, чем у бензола и равна 110 кДж/моль. Оставшиеся четыре p -электрона распределены между пятью атомами углерода, и σ -комплекс можно представить набором следующих резонансных структур:



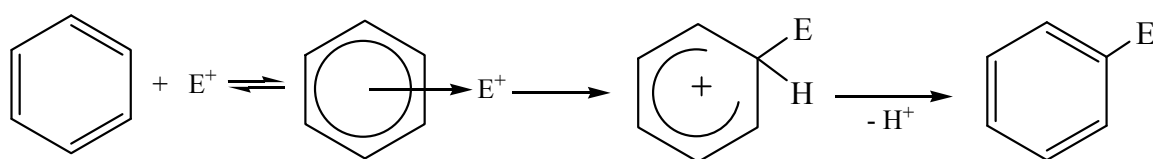
В некоторых случаях σ -комплекс (бензолониевый ион) удается даже выделить.

Отщепление протона. Несмотря на относительную стабильность σ -комплекса, система стремится восстановить ароматичность,

и на последней стадии реакции достаточно быстро происходит выброс протона. При этом разрывается ковалентная связь С–Н и пара электронов возвращается в кольцо, т. е. происходит возврат молекулы в ароматическое состояние:



Таким образом, реакция электрофильного замещения протекает по следующей общей схеме:



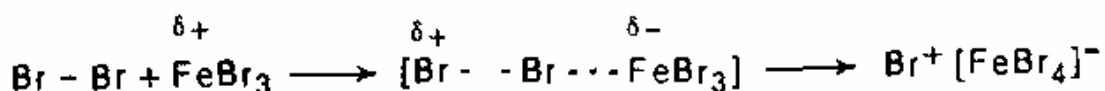
Поскольку молекула бензола является сопряженной системой с равномерным распределением электронной плотности, при взаимодействии с электрофилом равновероятна атака любого из шести атомов углерода кольца, что приводит к единственному монозамещенному продукту.

5.2. Основные реакции электрофильного замещения и генерирование электрофильной частицы в реакционной среде

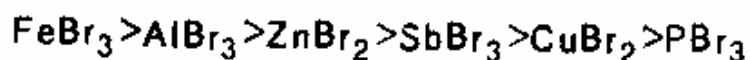
Галогенирование. Из реакций галогенирования препаративное значение имеют только хлорирование и бромирование. Фторирование проходит с разрушением углеродной структуры субстрата, поэтому фторпроизводные получают косвенными путями (например через диазосоединения). Прямое иодирование осложняется тем, что в качестве побочного продукта выделяется сильный восстановитель – иодоводород, который способствует протеканию реакции в обратном направлении.

Хлорирование и бромирование осуществляются хлором или бромом в присутствии кислот Льюиса – безводных галогенидов металлов (обычно железа или алюминия). Для того чтобы генери-

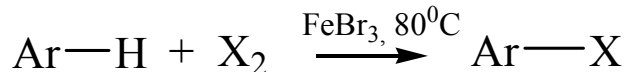
ровать электрофильную частицу из молекул хлора или брома, их надо поляризовать. На атомах металлов в кислотах Льюиса имеется большой дефицит электронной плотности, а атомы трехвалентных металлов склонны к достройке внешней электронной оболочки до октета. Взаимодействуя как электрофилы с молекулой галогена, такие соли вызывают ее поляризацию, генерируя положительно заряженный атом галогена:



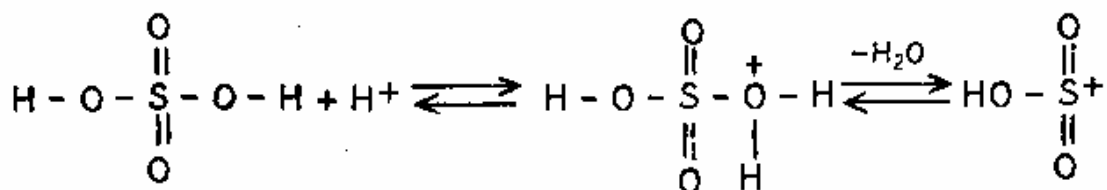
По степени активирования кислоты Льюиса располагаются в ряд:



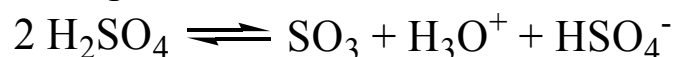
Иногда реакция бромирования проводится бромом в присутствии железных стружек. В этом случае сначала происходит образование бромида железа, а далее бромид железа генерирует образование электрофила по вышеприведенной схеме. Таким образом, реакция галогенирования проходит по следующей схеме:



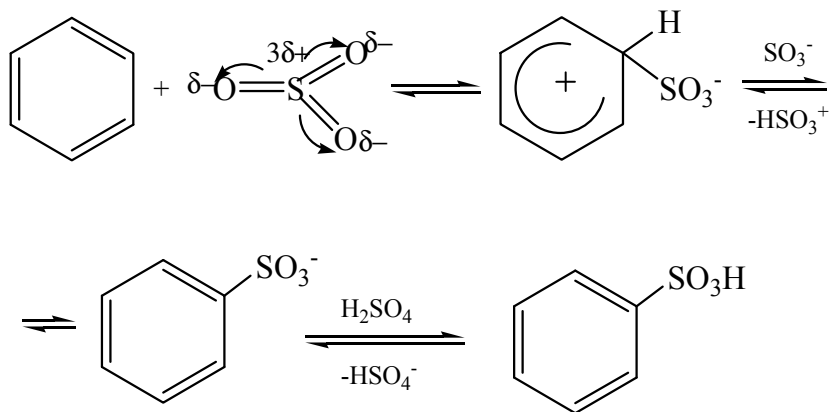
Сульфирование. Сульфирование может осуществляться действием разбавленной серной кислоты на субстрат. Генерирование электрофильной частицы в этом случае проходит через протонирование молекулы серной кислоты и отщепление молекулы воды:



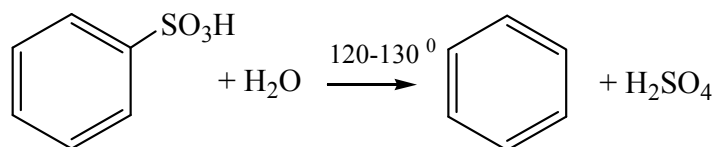
Распространенными сульфлирующими агентами являются также оксид серы (VI) (олеум) и концентрированная серная кислота, которая дает SO_3 по реакции



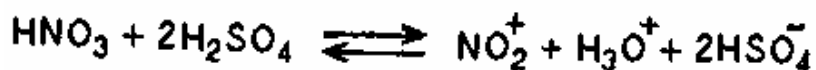
Так как электроотрицательность серы меньше, чем кислорода, на атоме серы в оксиде имеется большой дефицит электронной плотности. SO_3 является не только сульфлирующим агентом, но и акцептором электронов на заключительной стадии реакции



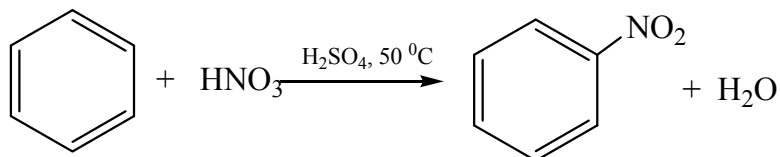
Реакция сульфирования в отличие от большинства реакций электрофильного замещения обратима, поэтому при обработке бензол-сульфо кислоты водяным паром происходит обратная реакция – десульфирование



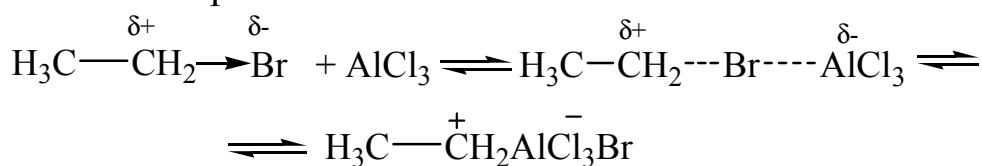
Нитрование. Электрофильной частицей в большинстве реакций нитрования является нитроний-катион NO_2^+ , образующийся в смеси азотной и серной кислот, которая называется нитрующей смесью:



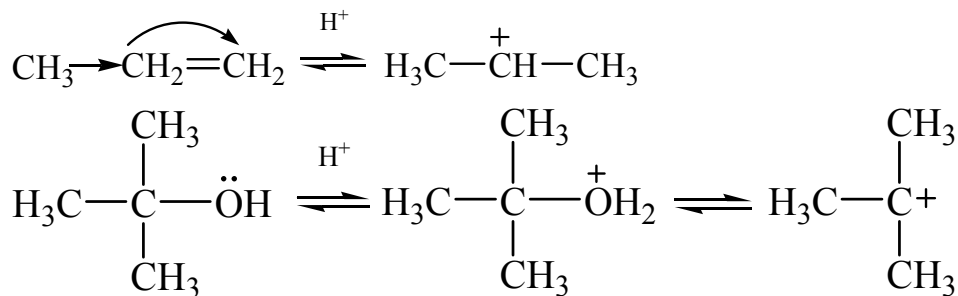
Реакция нитрования бензола нитрующей смесью проходит достаточно легко:



Алкилирование. Алкилирующей частицей является карбокатион, образующийся в разных условиях из алкилгалогенида, спирта или алкена. Алкилгалогенид дает электрофил (карбокатион) в присутствии кислот Льюиса – реакция Фриделя – Крафтса. Действие кислоты Льюиса здесь аналогично рассмотренному выше для реакций галогенирования:



Алкены и спирты образуют электрофил в кислой среде после протонирования:



Образующиеся карбокатионы могут перегруппировываться в более устойчивые посредством гидридного сдвига, и количество изомерного продукта алкилирования чаще всего достаточно велико:

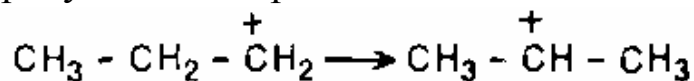
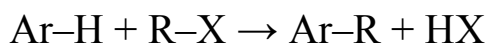
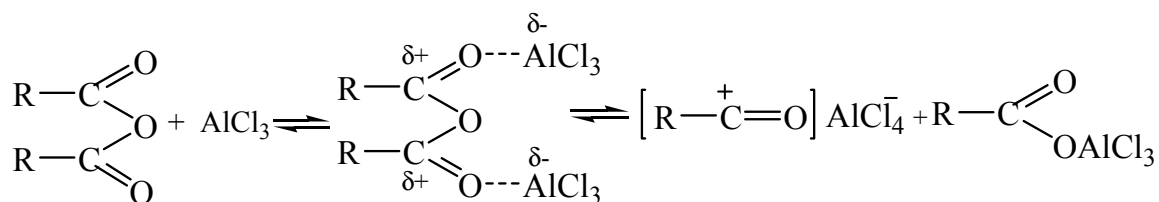
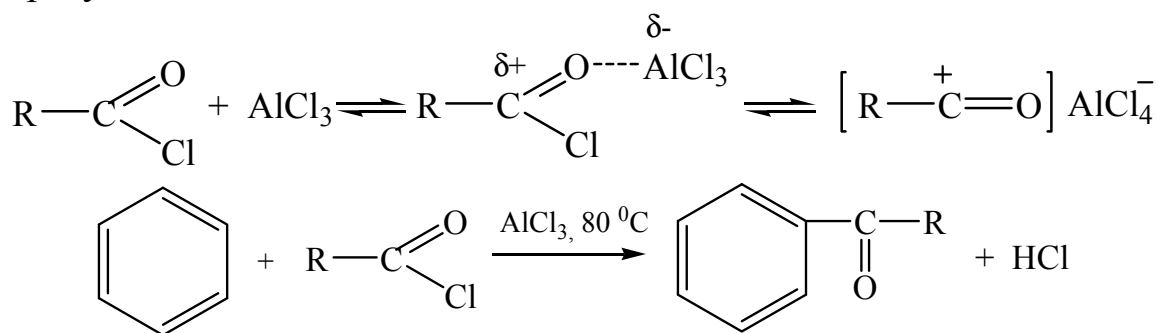
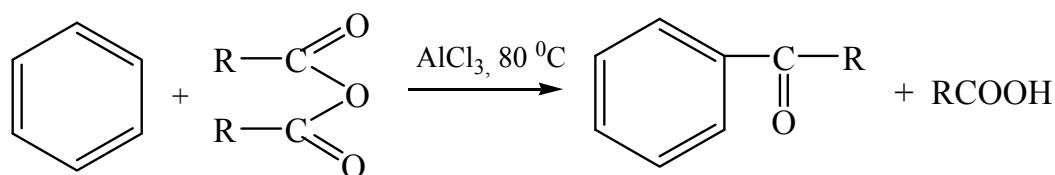


Схема реакции алкилирования:



Ацилирование. Ацилирование ароматических соединений – это введение в ядро ацила RCO-, важнейший метод синтеза ароматических кетонов. Ацилирование по Фриделю – Крафтсу проводится хлорангидридами RCOCl или ангидридами кислот (RCO)₂O в присутствии катализаторов – кислот Льюиса. Генерирование активной электрофильной частицы происходит вследствие координации хлорангидрида или ангидрида кислоты кислотой Льюиса по карбонильному атому кислорода. Затем комплекс ионизируется, и образуется свободный ацил-катион:





В результате рассмотренных реакций галогенирования, нитрования, сульфирования, алкилирования и ацилирования происходит образование монозамещенных бензола. При этом симметрия π -электронного облака нарушается, что сказывается на направлении замещения последующих реакций.

5.3. Влияние заместителей на реакционную способность и направление реакций электрофильного замещения

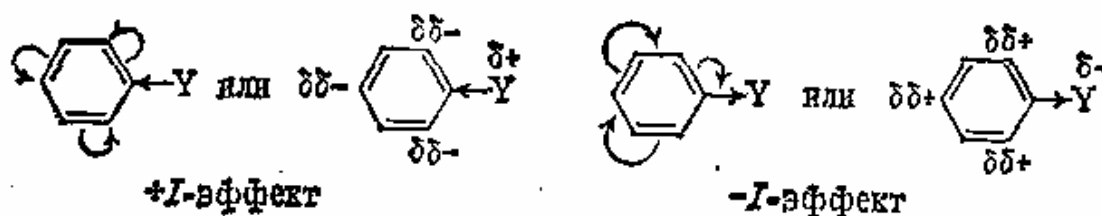
На направление реакций электрофильного замещения в соединениях ароматического ряда влияют статические и динамические эффекты. *Статические эффекты* (индуктивный I-эффект и мезомерный M-эффект) проявляются уже тогда, когда молекула рассматриваемого соединения находится в стационарном состоянии. Однако решающее влияние на направление атаки электрофильной частицы оказывают *динамические эффекты*, связанные с энергетической выгодностью образования σ -комплекса. Более энергетически выгодным будет такой σ -комплекс, в котором имеется максимальное число возможных мест рассредоточения положительного заряда, принесенного электрофильной частицей X^+ .

Для большинства заместителей статические и динамические эффекты действуют согласованно, что более однозначно определяет наиболее вероятное место вхождения электрофильной частицы. Если эти эффекты действуют несогласованно, замещение происходит с промежуточным образованием более выгодного σ -комплекса, так как решающую роль в этом случае играют динамические эффекты.

Индуктивный эффект. Индуктивный эффект связан с различной электроотрицательностью атома углерода (кольца) и атома заместителя, непосредственно связанного с кольцом. Если электроотрицательность углерода выше, чем атома заместителя (+I-эффект), то электронная плотность ковалентной связи C–Y смещена в сторону кольца, т.е. заместитель является донором электронов для коль-

ца ($Y=MgX, Li$). Наблюдается +I-эффект также в алкильных группах из-за разной электроотрицательности углерода и водорода ($Y = CH_3, C(CH_3)_3$).

Если электроотрицательность атома заместителя выше, чем углерода (-I-эффект), то заместитель является акцептором электронов и обедняет кольцо электронной плотностью (-ОН, -NH₂, -Cl). Наблюдается -I-эффект также у групп, в которых на атоме, непосредственно связанном с кольцом, имеется частичный положительный (-CHO, -CN, -COOH, -CCl₃) или полный положительный заряд (-NO₂, -N(CH₃)₃, -S(CH₃)₂). В зависимости от знака индуктивного эффекта группы Y перераспределение электронной плотности бензольного кольца происходит по-разному:



Группы с положительным индуктивным эффектом являются активирующими, ускоряют реакцию по сравнению с незамещенным бензолом, повышая электронную плотность в любом положении бензольного кольца, но преимущественно в *орто*- и *пара*-положениях относительно группы Y. Напротив, группы с отрицательным индуктивным эффектом являются дезактивирующими, замедляют реакцию, вызывая общее снижение π -электронной плотности бензольного кольца, причем в наибольшей степени это влияние сказывается также в *орто*- и *пара*-положениях, а в *мета*-положениях электронная плотность частично сохраняется.

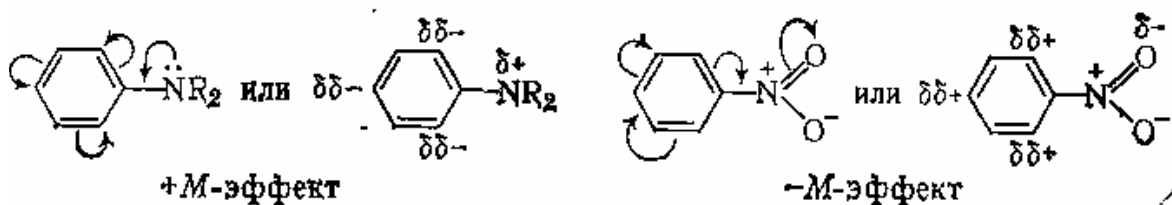
Мезомерный эффект. Мезомерный эффект связан с наличием у заместителя неподеленной электронной пары p -электронов или кратной связи и взаимодействием этих p - или π -электронов с кольцом. Взаимодействие оказывается возможным, если неподеленная электронная пара или кратная связь имеются у атома заместителя, непосредственно связанного с кольцом. В этом случае происходит сопряжение p - или π -электронов заместителя с кольцом.

Некоторые заместители не обладают мезомерным эффектом. Это относится к группам, в которых атом, непосредственно связанный

с бензольным кольцом, не имеет неподеленных пар p -электронов и не находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Например, у групп $-\text{CH}_3$, $-\text{CCl}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ мезомерный эффект отсутствует.

Положительный мезомерный эффект (+М-эффект) – это следствие взаимодействия π -электронов бензольного кольца с неподеленными парами p -электронов атома заместителя, непосредственно связанного с бензольным кольцом ($\text{Y}=\text{NH}_2$, OH , O^-). +М-эффект наблюдается также, если в сопряжении с кольцом находится кратная углерод-углеродная связь заместителя ($-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{C}_6\text{H}_5$). Отрицательный мезомерный эффект (-М-эффект) наблюдается, если в сопряжении с кольцом находится кратная связь с более электроотрицательным элементом, т. е. кратная связь поляризована ($\text{Y}=\text{CHO}$, CN , NO_2).

Аналогично индуктивному эффекту мезомерный эффект в зависимости от знака вызывает смещение π -электронной плотности бензольного кольца, в результате чего происходит ее перераспределение:



Группы с положительным мезомерным эффектом являются активирующими, ускоряют реакцию по сравнению с незамещенным бензолом, повышая электронную плотность в любом положении бензольного кольца, причем преимущественно в *орто*- и *пара*-положениях, а группы с отрицательным мезомерным эффектом являются дезактивирующими, замедляют реакцию, уменьшая электронную плотность также преимущественно в *орто*- и *пара*-положениях, сохраняя ее частично в *мета*-положениях.

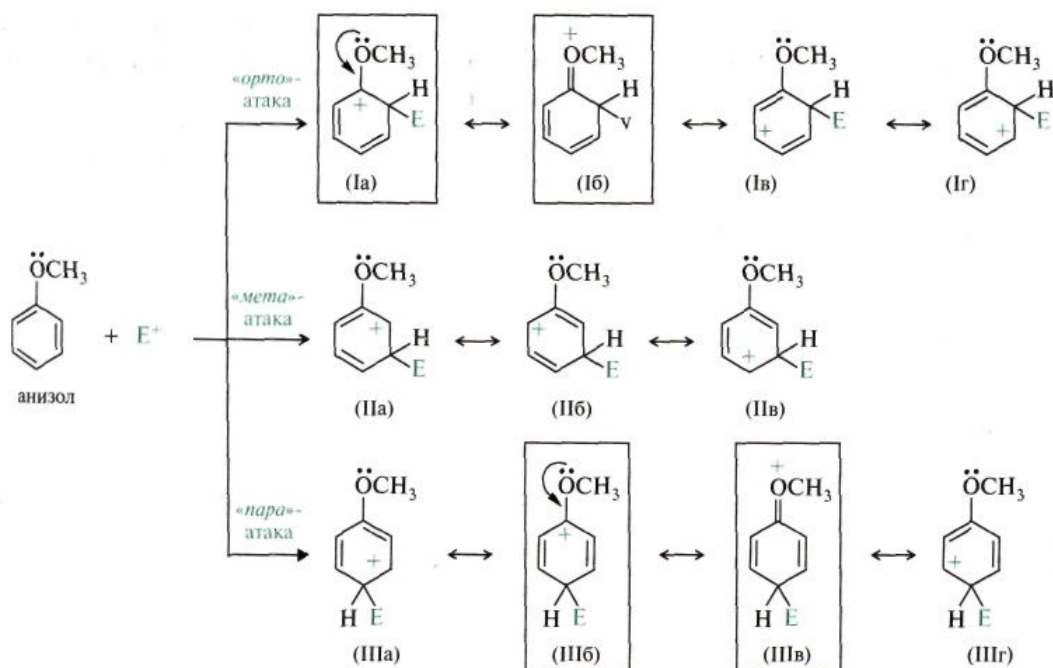
Знаки мезомерного и индуктивного эффектов заместителей часто не совпадают. При оценке влияния заместителя на реакцию надо учитывать, что на скорость реакции оказывает влияние суммарное действие обоих эффектов, а на направление замещения решающее влияние в этом случае оказывают динамические эффекты.

Динамические эффекты. Существенное, а в некоторых случаях решающее влияние на направление электрофильного замещения

оказывает энергетическая выгодность образования в момент реакции того или иного σ -комплекса, т. е. динамические эффекты.

При взаимодействии монозамещенного бензола с электрофильной частицей последняя, хотя и с различной степенью вероятности, может атаковать любой находящийся в *орто*-, *мета*- или *пара*-положении по отношению к заместителю атом углерода бензольного кольца. Однако из всех возможных σ -комплексов более энергетически выгодны те, в которых возникает возможность дополнительного рассредоточения положительного заряда за счет заместителя Y. В качестве примера можно рассмотреть структуры σ -комплексов, образующихся при электрофильном замещении в ядро анизола (метоксибензола).

Дополнительные структуры (Iб) и (IIIв) показывают возможность делокализации положительного заряда за счет неподеленной пары электронов атома кислорода заместителя. При *мета*-атаке такие структуры невозможны, что свидетельствует о преимущественной *орто*- и *пара*-ориентации группы $-\text{OCH}_3$.



Классификация заместителей. По влиянию статических и динамических факторов на реакционную способность и ориентацию в реакциях электрофильного замещения заместители принято делить на два типа:

- первого рода, к которым относятся электронодонорные, активирующие группы;
- второго рода, к которым относятся электроноакцепторные, дезактивирующие группы.

В этой классификации галогены составляют исключение. Имея сильный -I-эффект, который превосходит +M-эффект, они дезактивируют кольцо и замедляют реакцию по сравнению с незамещенным бензолом, так как суммарное действие двух эффектов «отрицательное». В то же время уже упоминалось, что на направление замещения влияет главным образом мезомерный эффект, а он у галогенов положительный (ориентация замещения *орто*- и *пара*-). Здесь мы опять находим подтверждение важности динамического эффекта: неподеленная электронная пара галогена участвует в делокализации положительного заряда, что в большей степени сказывается при атаке электрофилом *орто*- и *пара*-положений бензольного кольца (образование дополнительных структур).

По другой классификации все заместители делятся на активирующие и дезактивирующие в зависимости от того, как влияет заместитель на скорость последующих реакций замещения (табл. 3).

Таблица 3

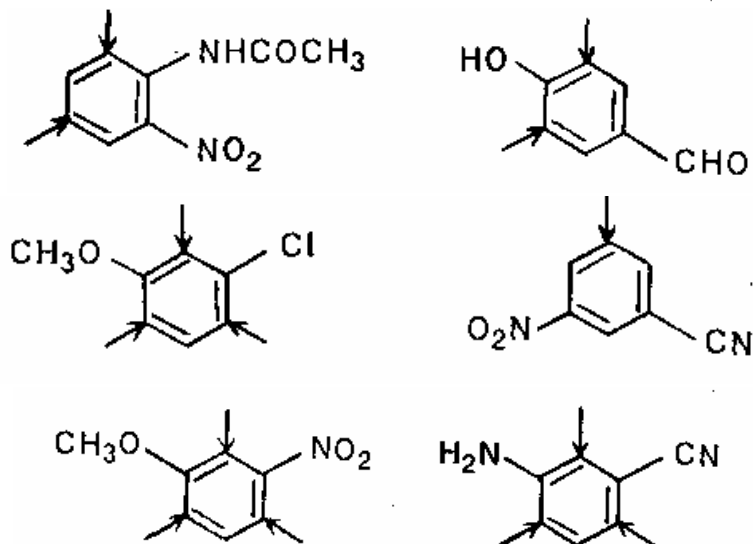
Заместитель	Тип эффекта	Влияние на скорость реакции	Преобладающее ориентирующее действие
Заместители I группы			
Алкильные группы	+I (M=0)	(+)	<i>орто</i> - и <i>пара</i> -
O ⁻ , OH, OR, NH ₂ , NHR, NR ₂ , C ₆ H ₅ , CH=CH ₂	-I, +M (+M > -I)	(++)	<i>орто</i> - и <i>пара</i> -
Заместители II группы			
F, Cl, Br, I, ⁺ O(C ₆ H ₅) ₂	-I, +M (+M > -I)	(-)	<i>орто</i> - и <i>пара</i> -
+N(CH ₃) ₃ , CCl ₃	-I (M=0)	(--)	<i>мета</i> -
NO ₂ , CN, CHO, COR, COOR, COX	-I, -M	(-)	<i>мета</i> -
CH ₂ Cl, CHCl ₂ , CH ₂ NO ₂ , CH ₂ OH	+I, -I, -M	(-)	Нет ⁵

Примечание. (+) – ускоряют; (++) – сильно ускоряют; (-) – замедляют; (--) – сильно замедляют.

⁵ Образуется смесь всех трех изомеров.

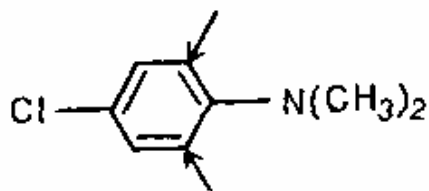
Правила ориентации в дизамещенных аренах. В зависимости от типа заместителей и их взаимного расположения различают согласованную и несогласованную ориентации.

Согласованная ориентация наблюдается тогда, когда оба имеющихся заместителя благоприятствуют вхождению третьего заместителя в одни и те же положения бензольного кольца.



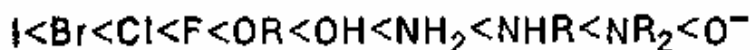
В этом случае электрофильная атака направляется предпочтительно в указанные стрелками положения.

Несогласованная ориентация наблюдается, если имеющиеся в кольце заместители направляют вновь входящий в разные положения кольца.

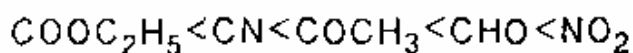


В этом случае предпочтительное направление замещения определяют знаки мезомерного эффекта заместителей, а при совпадении знаков этих эффектов у обоих заместителей — их относительные значения.

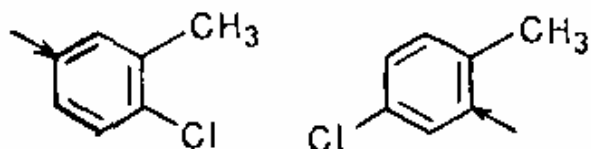
Положительный мезомерный эффект увеличивается в ряду



Отрицательный мезомерный эффект увеличивается в ряду



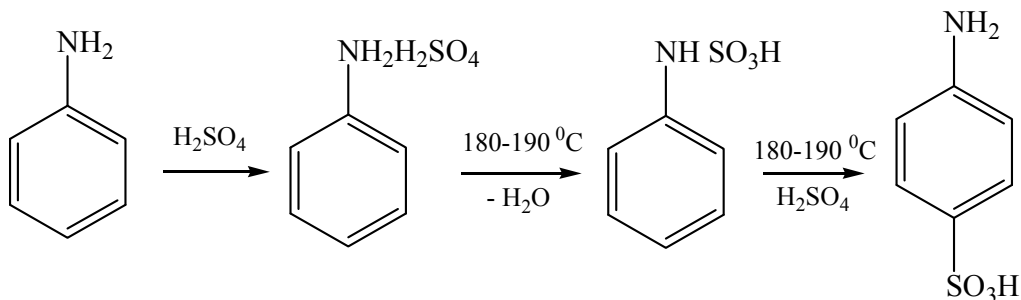
Особо следует рассмотреть вопрос о заместителях, имеющих +I-эффект и не имеющих М-эффекта. Они меньше влияют на ориентацию, чем любой заместитель с +М-эффектом, даже атом галогена. Так, электрофильное замещение в *o*-хлортолуоле преимущественно идет в *para*-положение по отношению к атому хлора. Однако в случае *n*-хлортолуола замещение идет в основном в *meta*-положение к атому хлора:



По-видимому, здесь оказывает влияние сильный индуктивный эффект атома галогена, дезактивирующий *ortho*-положения.

В завершении надо отметить, что правила ориентации почти никогда не выполняются абсолютно, а позволяют предсказать лишь преимущественное направление реакции, и в реакционной смеси с разной долей вероятности могут образовываться все возможные изомеры.

Лабораторная работа 5.1 СИНТЕЗ СУЛЬФАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ



Реактивы:

Анилин.....10 г
Серная кислота ($\rho=1,8 \text{ г/см}^3$).....12 мл
Активированный уголь

В круглодонную колбу с длинным обратным воздушным холодильником вносят 12 мл концентрированной серной кислоты ($\rho=1,8 \text{ г/см}^3$) и постепенно, небольшими порциями при перемешивании приливают 10 г анилина.

Смесь нагревают на масляной бане при 180 – 190 °С в течение 3 – 4 ч, пока проба сульфомассы, разбавленная в пробирке водой, не перестает выделять капелек анилина при добавлении раствора едкого натра. После завершения реакции дают смеси несколько остыть и выливают её горячей при перемешивании в стакан с 200 мл холодной воды, при этом выделяются кристаллы сульфаниловой кислоты. Стакан с раствором охлаждают холодной водой и через 20 мин отфильтровывают кристаллы на воронке Бюхнера, отжимают и промывают холодной водой.

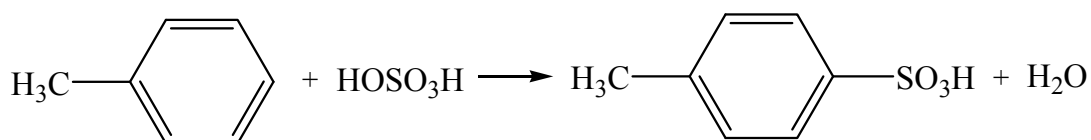
Растворив кристаллы в горячей воде, прибавляют активированный уголь, кипятят 5 мин, фильтруют через складчатый фильтр и дают охладиться. Выпавшие блестящие кристаллы сульфаниловой кислоты состава $n\text{-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отфильтровывают, промывают 1 раз холодной водой и высушивают между листами фильтровальной бумаги. Кристаллизационная вода теряется при выветривании на воздухе.

Выход 10 – 12 г.

Контрольные вопросы

1. Напишите уравнения всех промежуточных стадий превращения анилина в сульфаниловую кислоту.
2. Почему в отличие от фенола анилин не образует сульфокислот при комнатной температуре?
3. Какие меры предосторожности нужно соблюдать в процессе синтеза сульфаниловой кислоты?

Лабораторная работа 5.2 СИНТЕЗ *n*-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ



Реактивы:

Толуол.....16 мл
 Серная кислота ($\rho=1,8 \text{ г/см}^3$).....9,5 мл
 Бикарбонат натрия, хлористый натрий

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают толуол и серную кислоту, прибавляют кипелки и на асбестовой сетке нагревают смесь до кипения (колбу желательно брать длинногорлую, чтобы брызги кислоты не попадали на пробку). Содержимое колбы перемешивают путем вращения колбы. Как только толуол закипит, нагревание уменьшают, регулируя его так, чтобы толуол лишь слабо кипел. Каждые 2 – 3 мин хорошо перемешивают слои жидкости. Через час слой толуола почти исчезает и из холодильника изредка стекают капли конденсата. Смесь нагревают еще 20 – 30 мин, толуол частично растворяется в *n*-толуолсульфокислоте. Реакцию считают законченной, если при растворении небольшого количества смеси водой в пробирке не выделяются капельки толуола.

Еще теплую реакционную смесь выливают в стакан с 50 мл воды и ополаскивают колбу небольшим количеством воды (если реакционная смесь начнет кристаллизоваться, ее следует подогреть).

Кислый раствор частично нейтрализуют, прибавляя малыми порциями по 7,5 г бикарбоната натрия. Затем прибавляют 20 г хлористого натрия, нагревают смесь до кипения, добавляя, если нужно, немного воды, чтобы растворить полностью натриевую соль *n*-толуолсульфокислоты. Раствор охлаждают снегом (или водой со льдом) и фильтруют на воронке Бюхнера выпавшие кристаллы толуолсульфокислого натрия. Осадок отжимают на фильтре и промывают 10 мл насыщенного раствора хлористого натрия и высушивают на воздухе.

Выход соли около 9 г с примесью хлористого натрия.

Контрольные вопросы

1. Почему синтез *n*-толуолсульфокислоты проходит в значительно более мягких условиях, чем синтез сульфаниловой кислоты?
2. Зачем при синтезе *n*-толуолсульфокислоты необходимо перемешивание реакционной смеси? Чем опасен перегрев смеси?
3. Как определить окончание реакции сульфирования?
4. На каком принципе основано выделение натриевой соли *m*-толуолсульфокислоты из реакционной смеси?

5. Какие меры предосторожности нужно соблюдать при проведении синтеза *n*-толуолсульфоокислоты?
6. Почему *n*-толуолсульфоокислоту получают в виде натриевой соли?

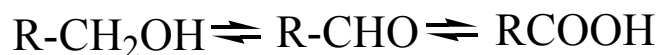
6. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ

Реакции окисления можно рассматривать как способ получения кислородсодержащих соединений различных классов: спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, нитросоединений и т.д. В процессе окисления вещество, теряя электроны, обогащается кислородом. Процесс окисления прямо противоположен процессу восстановления.

Количество применяемых в настоящее время окислителей, впрочем, как и восстановителей, очень велико. Наиболее распространены в лабораторной практике соединения марганца (VII) и хрома (VI): перманганат калия в кислой или щелочной среде, хроматы и бихроматы в кислой среде, оксид хрома CrO₃. Также окислителями являются азотная кислота, реактив Фелинга (щелочной раствор сульфата меди и тартрата калия), реактив Толленса (аммиачный раствор оксида серебра). Все окислители имеют разную силу и применяются в зависимости от желания получить ту или иную степень окисленности соединений.

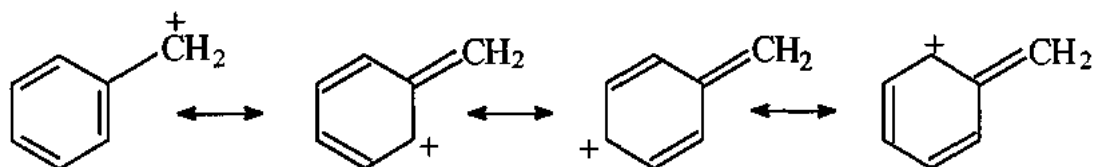
Органические вещества, относящиеся к различным классам, в свою очередь, имеют разную способность к окислению: например, гомологи бензола окисляются значительно легче, чем алифатические углеводороды, альдегиды окисляются легче спиртов и кетонов. Соединения одного класса имеют разную способность к окислению вследствие своего различного строения: первичные и вторичные спирты окисляются значительно легче третичных и т.д. Чем выше способность к окислению у вещества, тем более мягкие окислитель и условия реакции требуются, и наоборот: в случае, если вещество окисляется с трудом, окислитель требуется более сильный, а условия реакции более жесткие – повышение температуры, понижение рН среды.

Окислительно-восстановительные процессы в алифатическом ряду можно упрощенно описать следующей схемой:

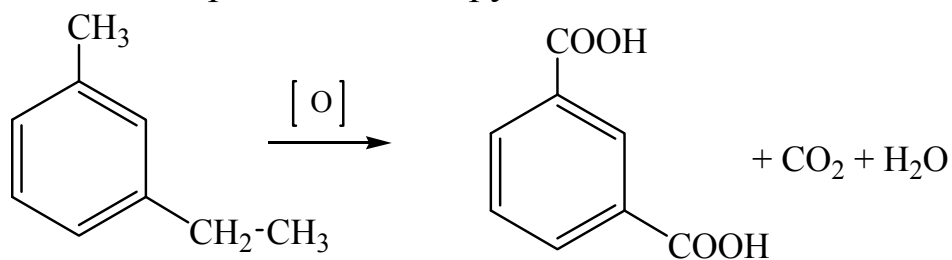


В ароматическом ряду часто для получения кислородсодержащих соединений окисляют углеводороды. Само бензольное кольцо достаточно устойчиво к действию окислителей, однако в гомологах бензола углеродные атомы боковых цепей окисляются легко. Способность к окислению здесь объясняется энергетической выгодностью образования промежуточных частиц – радикалов или карбокатионов бензильного типа.

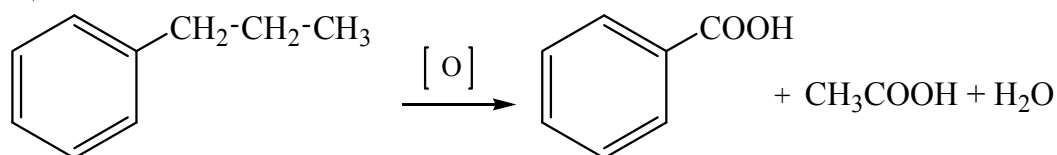
Устойчивость структур такого типа объясняется возможностью стабилизации за счет резонанса. Так, для бензильного карбокатиона можно написать несколько резонансных структур с участием π -электронов:



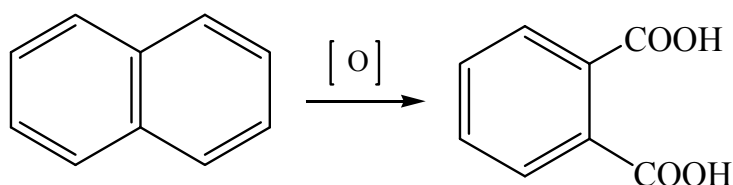
Аналогичные структуры описывают строение радикала бензильного типа. Это объясняет тот факт, что при окислении гомологов бензола независимо от длины и углеводородного заместителя образуются бензойные кислоты с соответствующим количеством и расположением карбоксильных групп:



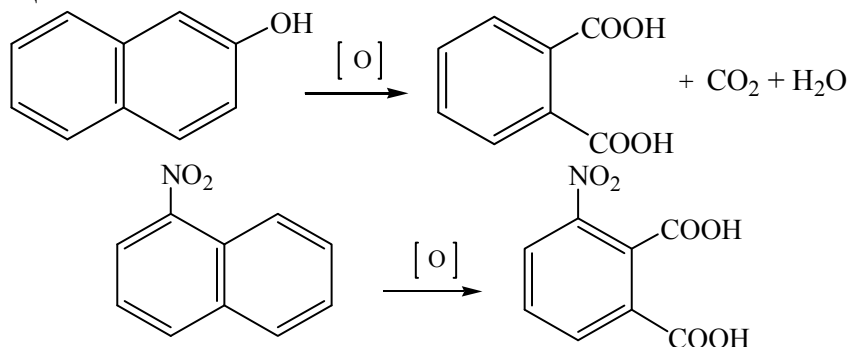
Остальные продукты окисления определяются длиной и строением боковой цепи. Это может быть углекислый газ, как в вышеприведенной схеме – продукт окисления этильного радикала, или алифатические карбоновые кислоты в случае более длинных боковых цепей:



Из нафталина получают фталевые кислоты:

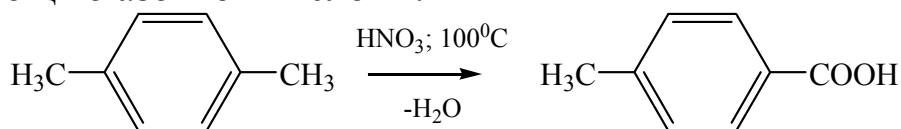


В случае окисления многоядерных соединений окислению подвергается в первую очередь ядро, имеющее в качестве заместителей донорные группы. Акцепторные группы, напротив, предохраняют кольцо от окисления:

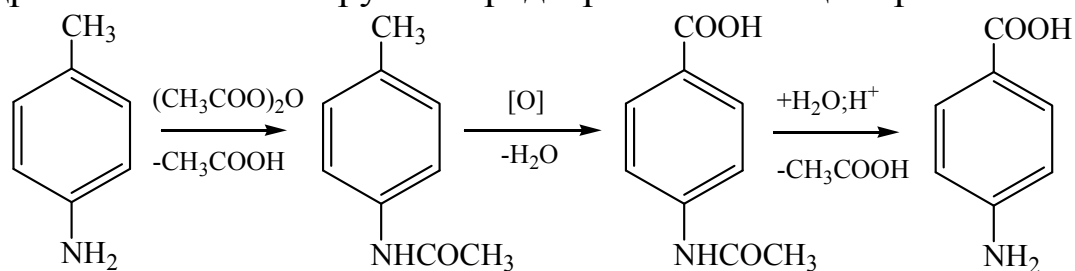


Окисление ароматических углеводородов до бензойной кислоты проходит через промежуточные стадии образования спирта и альдегида аналогично рассмотренной ранее схеме окисления алифатических соединений. Однако в ароматическом ряду промежуточные реакции протекают мгновенно, и если требуется остановить реакцию, например, на стадии образования альдегида, приходится применять специальные приемы.

Если в ароматической молекуле имеются две алкильные группы, одинаковые или разные, то иногда удается осуществить частичное селективное окисление. Так, каждый из трех изомерных ксилолов может быть окислен в соответствующую толуиловую кислоту с помощью азотной кислоты:

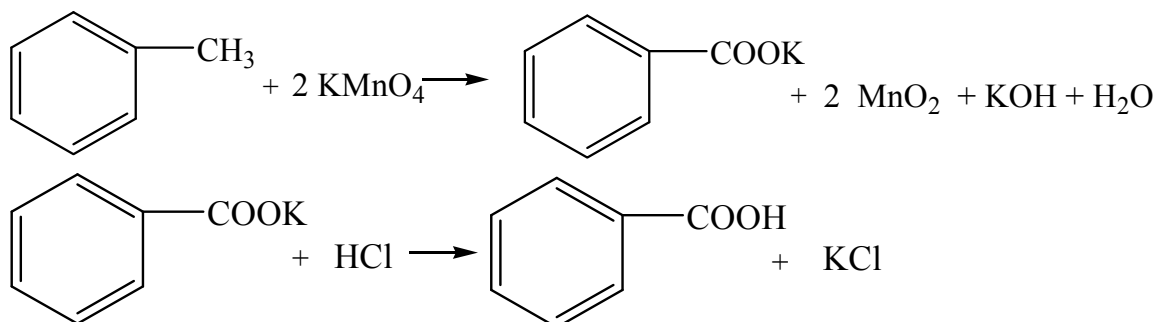


При окислении боковых цепей в фенолах или аминах для предупреждения более глубокого окисления необходимо защищать гидрокси- или аминогруппы предварительным ацилированием:



Группа $-\text{NHCOCH}_3$ менее активна, чем $-\text{NH}_2$, и поэтому молекула *n*-ацетотолуидина более устойчива к окислению, чем *n*-толуидин.

Лабораторная работа 6.1 СИНТЕЗ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ



Реактивы:

Толуол.....2 г
Перманганат калия.....6,2 г
Соляная кислота

В круглодонной колбе емкостью 200 мл, снабженной обратным водяным холодильником, смешивают 2 г толуола, 6,2 г измельченного перманганата калия и 100 мл воды. Содержимое колбы нагревают на кипящей водяной бане (или на песочной бане) в течение 3 ч, при частом взбалтывании до обесцвечивания раствора. Если раствор остается окрашенным в розовый цвет, добавляют несколько капель спирта или немного раствора щавелевой кислоты малыми порциями, после чего раствор обесцвечивается.

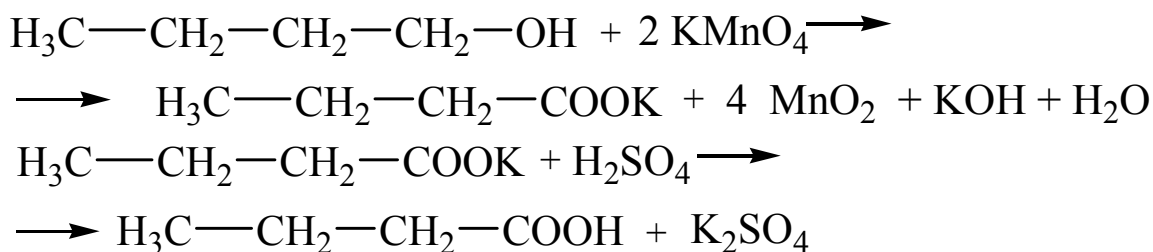
После охлаждения отфильтровывают выпавшую двуокись марганца на воронке Бюхнера и 2 раза промывают ее небольшим количеством горячей воды. Фильтрат выпаривают на водяной бане до объема 10 – 20 мл. Снова отфильтровывают выпавший диоксид марганца и промывают один раз 5 мл горячей воды. Фильтрат (раствор бензойнокислого калия) переводят в свободную бензойную кислоту действием разбавленной соляной кислоты (1:1), прибавляя последнюю по каплям до кислой реакции по конго красному. Выпавшие кристаллы бензойной кислоты отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством холодной воды, сушат на воздухе и определяют температуру плавления.

Выход бензойной кислоты 2 г.

Контрольные вопросы

1. Зачем при получении бензойной кислоты из толуола реакционную колбу снабжают обратным холодильником? С какой целью в колбу добавляют кипелки?
2. Напишите уравнение реакции, происходящей при добавлении к реакционной смеси раствора щавелевой кислоты.
3. Рассчитайте, сколько миллилитров соляной кислоты ($\rho=1,18 \text{ г/см}^3$) нужно добавить к реакционной смеси для осаждения бензойной кислоты по применяемой методике.
4. Проведите сравнительную характеристику физических свойств толуола и бензойной кислоты.
5. Какая кислота более сильная: уксусная или бензойная? Как влияет строение кислоты на её силу?
6. Как зависит сила замещенных бензойных кислот от природы заместителей в их молекулах: электронодонорных и электроноакцепторных?

Лабораторная работа 6.2 СИНТЕЗ МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ



Реактивы:

Бутиловый спирт.....3,7 г
Перманганат калия.....10,5 г
Углекислый натрий.....3 г
Эфир диэтиловый.....12,5 мл
Серная кислота 50%-ная, сернокислый магний безводный

В круглодонную колбу емкостью 250 мл, помещенную в баню с ледяной водой, вносят 3,7 г *n*-бутилового спирта, 11 мл воды и 3 г углекислого натрия. Образовавшуюся смесь охлаждают и при не-

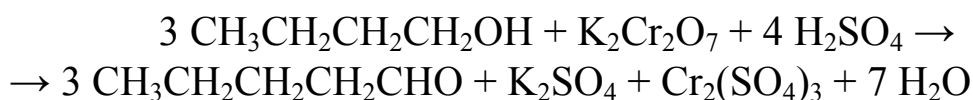
прерывном помешивании небольшими порциями вносят в нее предварительно охлажденный раствор 10,5 г перманганата калия в 200 мл воды. Температуру измеряют после каждого добавления окислителя, поддерживают её в пределах 10 – 15 °С. По окончании добавления перманганата реакционную смесь охлаждают до 2 °С и выдерживают 10 – 12 ч при комнатной температуре. За это время раствор должен обесцветиться. Осадок двуокиси марганца отфильтровывают на воронке Бюхнера, а фильтрат упаривают на водяной бане до объема 10 мл. Упаренный раствор охлаждают, переливают в делительную воронку, прибавляют 50%-ной кислоты до кислой реакции по конго красному и вносят 5 – 7 мл эфира. Содержимое воронки встряхивают, дают расслоиться и отделяют водный слой, который ещё 2 раза обрабатывают эфиром по 5 мл, соединенные эфирные вытяжки сушат безводным серноокислым магнием. После высушивания отгоняют на водяной бане эфир, остаток перегоняют из маленькой колбы Вюрца с воздушным холодильником, собирая фракцию, кипящую при 160 – 165 °С.

Выход масляной кислоты 3 г.

Контрольные вопросы

1. Почему синтез масляной кислоты проводят при охлаждении реакционной смеси?
2. Почему охлажденный раствор перманганата калия вносят малыми порциями?
3. Зачем смесь спирта, окислителя и соли нужно выдерживать при комнатной температуре?
4. Рассчитайте, сколько миллилитров 50%-ного раствора серной кислоты требуется добавить к реакционной смеси для нейтрализации вашего раствора.
5. Сравните физические свойства бутилового спирта и масляной кислоты.
6. В каком растворителе (и почему?) лучше растворяется масляная кислота – в воде или эфире?
7. Какая кислота более сильная: масляная или бензойная? Почему?

Лабораторная работа 6.3 СИНТЕЗ МАСЛЯНОГО АЛЬДЕГИДА



Реактивы:

н-бутанол.....	14,5 г
Бихромат калия.....	20 г
Серная кислота концентрированная.....	16 мл
Хлористый кальций	

Собирают прибор, состоящий из трехгорлой колбы на 250 мл, в боковое горло которой вставлена капельная воронка, а в центральное – дефлегматор, соединенный с нисходящим холодильником. В колбу помещают 14,5 г н-бутанола, а в капельную воронку – теплый раствор 20 г бихромата калия и 16 мл концентрированной серной кислоты в 100 мл воды. Нагревают н-бутанол до кипения и, когда его пары достигнут нижней части дефлегматора, начинают добавлять раствор окислителя, следя за тем, чтобы температура паров, переходящих в холодильник, была в пределах 80 – 85 °С. Реакция окисления сильно экзотермична, поэтому нагрев можно ослабить или прекратить. После добавления всего окислителя колбу снова подогревают, отгоняя остатки бутанала при температуре до 90 °С. В приемник собирается бутаналь с водой, которую отделяют при помощи делительной воронки. Продукт обезвоживают прокаленным хлористым кальцием или безводным сульфатом натрия и перегоняют с дефлегматором. Выход 75 %, температура плавления 75 °С.

Данную методику можно применять для синтеза других альдегидов: пропионового, изомасляного, валерианового и изовалерианового из соответствующих спиртов.

Контрольные вопросы

1. Какие методы получения алифатических альдегидов вы знаете?
2. Как действуют различные окислители (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 ,

HNO₃) на спирты (первичные, вторичные, третичные). Как влияет кислотность среды на результат реакции?

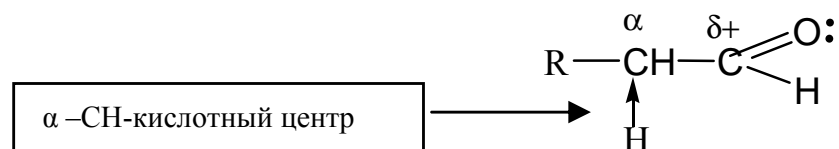
3. Какие побочные реакции протекают при окислении первичных спиртов до альдегидов в кислой среде?
4. Как можно предотвратить дальнейшее окисление альдегида?
5. Напишите реакции полученного альдегида с гидроксиламином, бисульфитом натрия, синильной кислотой, проведите альдольную конденсацию. Напишите реакцию разложения бисульфитного соединения бутанала при нагревании с водным раствором соды.
6. Как доказать наличие альдегидной группы в соединении? Напишите реакции полученного альдегида с аммиачным раствором оксида серебра, с 2,4-динитрофенилгидразином, бромом, анилином.

7. РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

7.1. Реакции альдольно-кетоновой конденсации

Альдольная конденсация – реакция взаимодействия двух молекул альдегида или кетона (одинаковых или разных) в присутствии кислот или оснований с образованием β-гидроксиальдегидов (альдолей).

Реакция обратима и может осуществляться только при наличии хотя бы у одного реагента атома H в α-положении к карбонильной группе. При этом кетоны реагируют значительно труднее альдегидов.

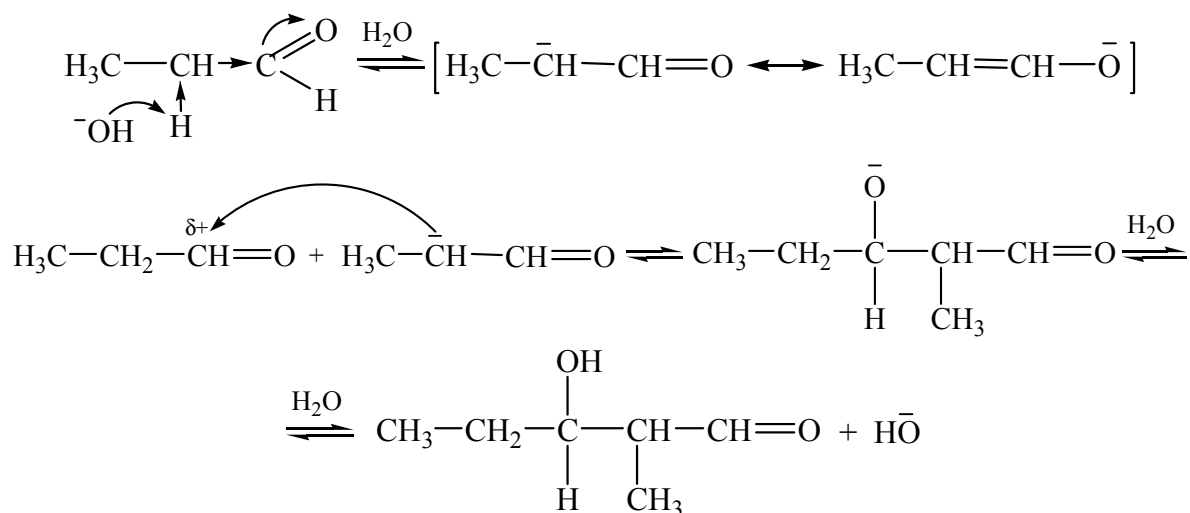


Большинство реакций протекает в присутствии веществ основного характера. Основание отщепляет водород в виде протона от α-атома углерода. Это обусловлено тем, что в силу своей электроотрицательности атом кислорода карбонильной группы вызывает появление дефицита электронной плотности не только на не-

посредственно связанном с ним атоме углерода, но и на ближайшем к карбонильной группе α -углеродном атоме ($-I$ -эффект). Это приводит к ослаблению $C-H$ -связей и повышенной кислотности α -водорода. В результате взаимодействия с основанием молекула альдегида превращается в карбанион, заряд в котором делокализован за счет сопряжения с карбонильной группой. Это метиленовая компонента реакции конденсации.

При этом следует добавить, что протон не отщепляется от самой карбонильной группы, а также маловероятно отщепление протона из β -положения. В первом случае образующийся анион крайне неустойчив из-за локализации заряда на атоме углерода карбонильной группы, во втором случае надо учесть, что $-I$ -эффект карбонильной группы сильно убывает с расстоянием и сказывается в большей степени лишь на α -углеродном атоме.

Метиленовая компонента реагирует далее с карбонильной группой другой молекулы, которую называют карбонильной компонентой. Механизм реакции – нуклеофильное присоединение.

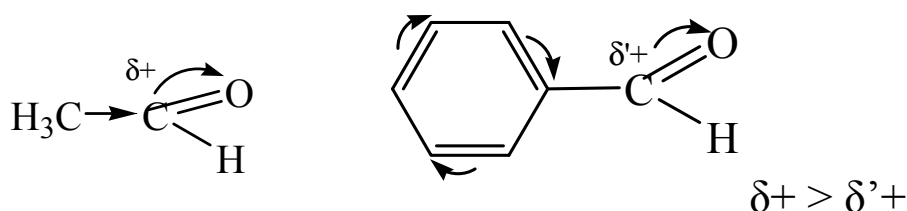


Метиленовые компоненты. В реакциях конденсации метиленовыми компонентами могут быть не только карбонильные соединения, но и любые соединения, обладающие CH -кислотностью, т.е. такие, у которых с атомом углерода связаны атомы водорода, способные при действии оснований отщепляться в виде протона: первичные и вторичные нитросоединения, малоновый эфир, ацетоуксусный эфир, ацетилацетон, нитрилы. Некоторые соединения, обладающие CH -кислотностью, и соответствующие значения pK_a приведены ниже.

CH ₃ NO ₂	10,2	CH ₂ (COCH ₃) ₂	9,0
CH ₂ (NO ₂) ₂	4,0	CH ₃ CN	25,0
CH(NO ₂) ₃	1,0	CH ₂ (CN) ₂	10,4
CH ₃ CHO	13,0	CH ₃ COOC ₂ H ₅	24,0
CH ₂ (CHO) ₂	5,0	CH ₂ (COOC ₂ H ₅) ₂	13,5
CH ₃ COCH ₃	20,0	CH ₃ COCH ₂ COOC ₂ H ₅	10,68

Кроме СН-кислотности на способность метиленовой компоненты отщеплять протон влияет энергия образующегося при этом аниона: чем больше возможность в нем делокализации избыточной электронной плотности, остающейся после отщепления протона, тем с меньшей энергией активации он образуется, т.е. его образование энергетически выгоднее.

Карбонильные компоненты. Скорость реакции нуклеофильного присоединения (альдольной конденсации) тем выше, чем выше дефицит электронной плотности на атоме углерода карбонильной группы. Вследствие этого кетоны менее реакционноспособны, чем альдегиды, поскольку суммарное электронодонорное влияние двух углеводородных радикалов в молекуле кетона сильнее по сравнению с одним радикалом в молекуле альдегида. В ароматических соединениях частичный положительный заряд на карбонильном атоме углерода снижается за счет сопряжения бензольного кольца с карбонильной группой:

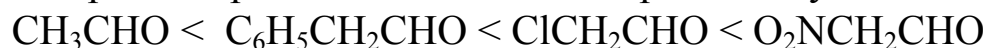


Стерические факторы также оказывают значительное влияние на реакционную способность карбонильной группы: объемный радикал (бензольное кольцо) затрудняет подход нуклеофила к карбонильному атому углерода.

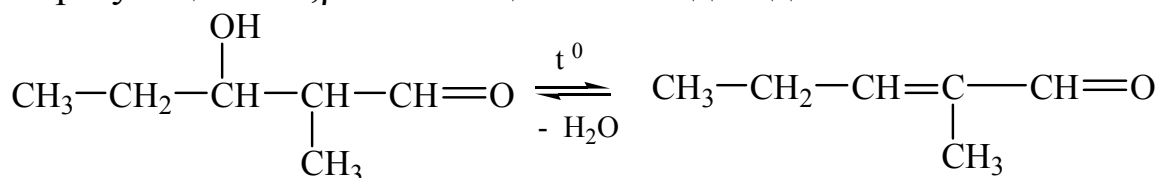
Для незамещенных карбонильных соединений ряд карбонильной активности выглядит так:



Электроноакцепторные заместители, обладающие -I-эффектом, в углеводородном радикале повышают карбонильную активность:

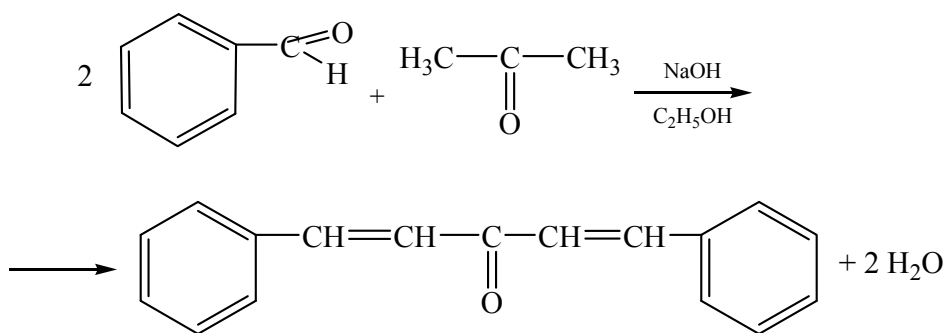


Если альдольная конденсация сопровождается отщеплением воды (при повышенной температуре), то такая реакция называется кротоновой конденсацией. Протеканию реакции дегидратации способствует наличие в альдоле СН-кислотного центра и π, π -сопряжение в образующемся α, β -ненасыщенном альдегиде или кетоне.



Реакции альдольно-кротоновой конденсации часто проводят в смешанном варианте, когда карбонильная и метиленовая компоненты – разные соединения. Подбор реагентов для таких реакций осуществляется исходя из того, что карбонильная компонента должна иметь высокую реакционную способность в реакциях нуклеофильного присоединения. В то же время метиленовая компонента должна обладать достаточно высокой СН-кислотностью. Правильный выбор реагентов позволяет свести к минимуму побочные реакции – самоконденсацию метиленовой компоненты, альтернативную смешанную конденсацию.

Лабораторная работа 7.1 СИНТЕЗ ДИБЕНЗАЛЬАЦЕТОНА



Реактивы:

Бензальдегид.....8 г
 Ацетон.....2,2 г
 Едкий натр.....7,5 г
 Спирт этиловый.....60 мл

Охлажденный раствор 7,5 г едкого натра в 75 мл воды и 60 мл спирта помещают в стакан, охлажденный водой и снабженный ме-

ханической мешалкой. Температуру раствора поддерживают 20 – 25 °С.

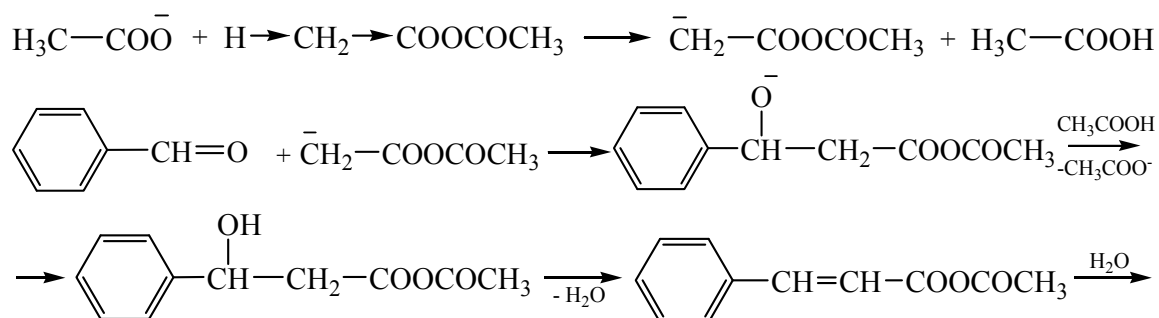
При энергичном перемешивании к раствору прибавляют половину смеси, приготовленной из 8 г бензальдегида и 2,2 г ацетона. Через 2 – 3 мин начинается помутнение раствора и вскоре образуется хлопьевидный осадок. Через 15 мин прибавляют остаток смеси. Сосуд, в котором она находилась, ополаскивают небольшим количеством спирта, который прибавляют к реакционной массе. Перемешивание продолжают еще в течение получаса, после чего выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера. Продукт тщательно промывают дистиллированной водой и сушат между листами фильтровальной бумаги.

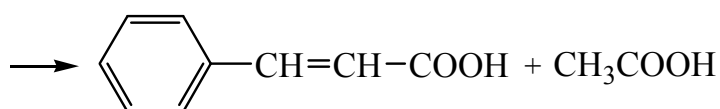
Выход 7 – 8 г.

7.2. Реакция Перкина

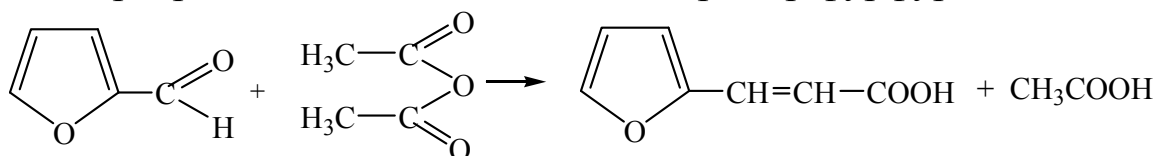
Эта работа была открыта У.Г. Перкиным-старшим в 1868 г. Это реакция взаимодействия ароматических альдегидов с ангидридами карбоновых кислот в присутствии слабых оснований (щелочных солей карбоновых кислот, третичных аминов и т.д.), проводится при длительном нагревании исходных веществ. Выход в реакции 50 – 80 %. Алифатические альдегиды реагируют по реакции Перкина с очень маленьким выходом, поскольку не выдерживают жестких условий проведения реакции; они в основном полимеризуются.

Механизм реакции полностью аналогичен механизму альдольно-кратоновой конденсации; в качестве метиленовой компоненты выступает ангидрид карбоновой кислоты с атомом водорода в α -положении, ароматический альдегид выступает в роли карбонильной компоненты.

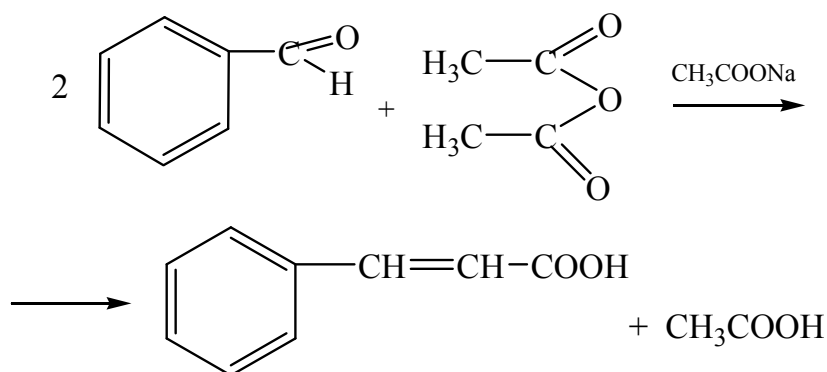




Реакция с успехом применяется для синтеза коричной кислоты или ее производных, имеет ряд модификаций (модификации Ольжоро, Фиттига). В реакцию, подобную реакции Перкина, вступают гетероароматические альдегиды, например фурфурол:



Лабораторная работа 7.2 СИНТЕЗ КОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ



Реактивы:

Бензальдегид.....21 г (20 мл)
 Уксусный ангидрид.....30 г (28 мл)
 Ацетат натрия безводный.....10 г
 Соляная кислота

В сухую круглодонную колбу вместимостью 200 – 250 мл с обратным водяным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой, помещают смесь свежеперегнанного бензальдегида, уксусного ангидрида и мелкоизмельченного безводного ацетата натрия.

Содержимое реакционной колбы нагревают 8 ч, используя песчаную баню или колбонагреватель при слабом кипении. По окончании реакции конденсации горячую смесь переливают в круглодонную колбу вместимостью 750 мл, добавляют 200 мл горячей воды

и отгоняют с водяным паром непрореагировавший бензальдегид и образовавшуюся в процессе реакции уксусную кислоту. Отсутствие бензальдегида проверяют пробой с бисульфитом натрия. Остаток в перегонной колбе охлаждают, нейтрализуют сухим ацетатом натрия, добавляют 2 – 3 г активированного угля и кипятят в течение 10 мин. Горячий раствор быстро фильтруют с помощью воронки горячего фильтрования. Для полного осаждения коричной кислоты охлажденный до комнатной температуры фильтрат подкисляют концентрированной соляной кислотой (около 15 мл) до кислой реакции по конго. Выпавшие кристаллы коричной кислоты отфильтровывают и сушат на воздухе. Если коричная кислота получилась недостаточно чистая, ее перекристаллизовывают из воды.

Выход коричной кислоты около 12 г.

Контрольные вопросы

1. Напишите механизм реакции альдольной и кротоновой конденсации для выполненного вами синтеза. Почему реакция не заканчивается образованием альдоля?
2. Какие вещества могут выполнять роль метиленовой компоненты в реакциях конденсации?
3. Каким образом активирует реакцию конденсации используемый катализатор?
4. В каких случаях реакция заканчивается образованием альдоля?
5. Какими качественными реакциями можно подтвердить образование продукта конденсации в вашем синтезе?
6. Какие операции и в какой последовательности проводят для выделения полученного продукта из реакционной смеси?

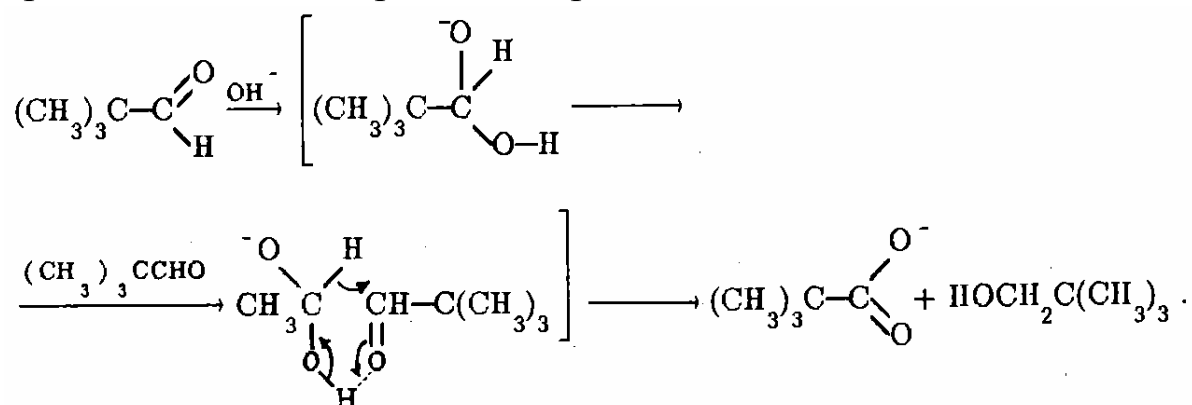
7.3. Реакция окислительно-восстановительного диспропорционирования альдегидов (реакция Канниццаро)

Реакция окислительно-восстановительного диспропорционирования альдегидов была открыта С. Канниццаро в 1853 г. В реакцию вступают альдегиды, не имеющие в α -положении атомов во-

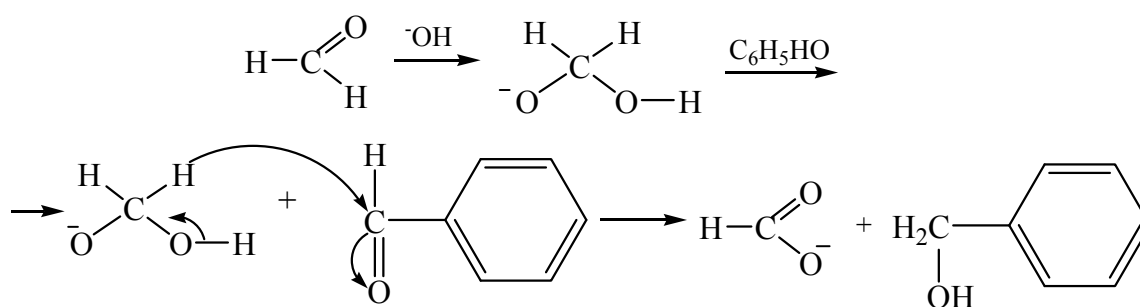
дорода. Для других альдегидов предпочтительнее идет не реакция Канниццаро, а альдольная конденсация.

Для проведения реакции Канниццаро альдегид обрабатывают концентрированным водным или водно-спиртовым раствором щелочи при охлаждении или слабом нагревании. Катализаторами реакции являются различные металлы – Ag, Ni, Co, Cu и их оксиды.

Предполагаемый механизм включает стадии нуклеофильного присоединения и гидридного переноса:

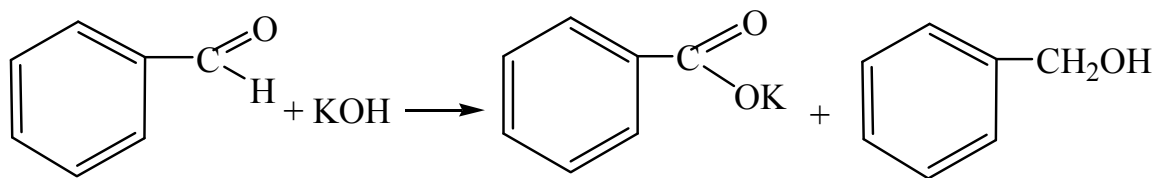


Как видно из вышеприведенной схемы, окисляется (является восстановителем) та молекула альдегида, которая первоначально была нуклеофильно атакована гидроксид-ионом. Если в реакционную смесь добавить другой неспособный к самоконденсации альдегид, обладающий большей карбонильной активностью, то восстановителем будет он, так как именно его молекула будет атакована гидроксид-ионом. Таким восстановителем может служить формальдегид, который легко доступен и обладает значительной карбонильной активностью. Этот вариант реакции часто используют для получения первичных спиртов из ароматических альдегидов с большим выходом и называют перекрестной реакцией Канниццаро:



Лабораторная работа 7.3

СИНТЕЗ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И БЕНЗИЛОВОГО СПИРТА



Реактивы:

Бензальдегид.....20 г (19 мл)

Едкое кали.....18 г

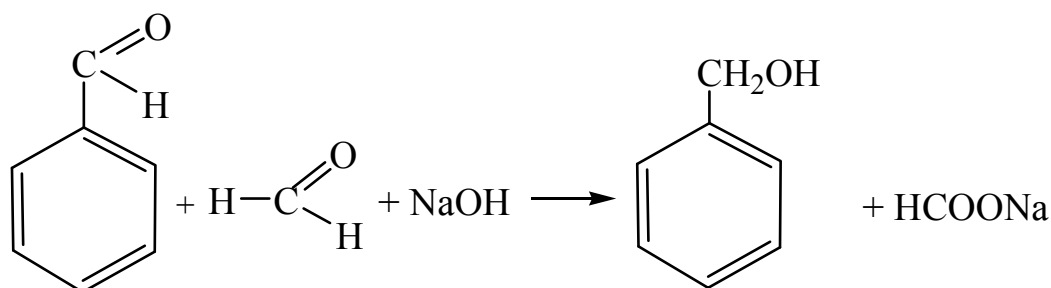
Эфир, бисульфит натрия, углекислый натрий, сернокислый натрий, соляная кислота.

Смешивают 20 г свежеперегнанного бензальдегида с охлажденным раствором щелочи (18 г едкого кали в 12 мл воды) и встряхивают до образования стойкой эмульсии. Смесь оставляют стоять на сутки.

Затем к смеси прибавляют небольшое количество воды до полного растворения осадка и дважды извлекают бензиловый спирт эфиром (по 20 мл). Для удаления непрореагировавшего бензальдегида эфирные вытяжки промывают концентрированным раствором бисульфита натрия (два раза по 5 мл) и раствором соды. Эфирный раствор сушат безводным сернокислым натрием и отгоняют эфир на водяной бане. Заменяв водяной холодильник воздушным, перегоняют бензиловый спирт. Выход чистого бензилового спирта около 8 г. Температура кипения 205,5 °С.

Водный раствор подкисляют соляной кислотой, выделившиеся кристаллы бензойной кислоты отфильтровывают и перекристаллизовывают из горячей воды. Выход 9 – 10 г. Температура плавления 121 – 122 °С.

Лабораторная работа 7.4 СИНТЕЗ БЕНЗИЛОВОГО СПИРТА



Реактивы:

Бензальдегид.....25 г (23,8 мл)

Едкий натр (40%-ный раствор).....50 мл

Формалин (35 – 40%-ный раствор).....50 мл

В колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, вливают 25 г бензальдегида, 60 мл воды и 50 мл формалина. При постоянном перемешивании добавляют раствор едкого натра, и температура реакционной смеси повышается до 70 °С. Затем реакционную массу оставляют стоять в течение 10 ч. Жидкость разделяется на два слоя: верхний слой – бензиловый спирт – отделяют, промывают раствором бисульфита натрия и водой, высушивают безводным натрием и перегоняют из колбы Вюрца с воздушным холодильником.

Выход 15 – 16 г. Температура кипения 206 °С.

Контрольные вопросы

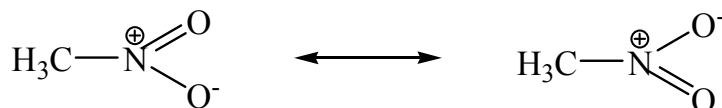
1. Какие альдегиды: а) муравьиный; б) фенилуксусный; в) *n*-толуиловый; г) триметилуксусный – способны вступать в реакцию Канниццаро?
2. Почему *n*-диметиламинобензальдегид не реагирует с концентрированным раствором щелочи, а *n*-нитробензальдегид вступает в реакцию легче, чем бензальдегид?
3. Какой процесс называют перекрестной реакцией Канниццаро?
4. Рассмотрите механизм реакции Канниццаро и объясните, почему при взаимодействии бензальдегида и формальдегида образуются именно бензиловый спирт и формиат натрия.

5. Какие соединения образуются при действии концентрированной щелочи на смесь: а) *n*-метоксибензальдегида и формальдегида; б) *n*-толуилового альдегида и формальдегида? Ответ обосновать.

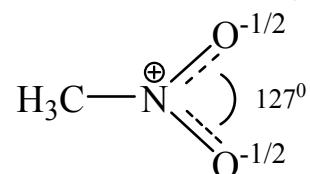
8. РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

8.1. Восстановление нитросоединений

Отличительным признаком нитросоединений является наличие в их молекуле нитрогруппы:



Формально атомы кислорода, входящие в состав нитрогруппы, неравноценны. Один связан с азотом двойной связью. Вторая связь азот-кислород считается семиполярной: атом азота как донор электронов несет положительный заряд, атом кислорода как акцептор заряжен отрицательно. Однако вследствие сопряжения обе связи абсолютно равноценны, что показывает следующая структура:



В зависимости от природы углеводородного радикала нитросоединения делятся на алифатические и ароматические. Свойства всех нитросоединений можно условно разделить на свойства самой нитрогруппы и свойства α -углеродного атома в первичных и вторичных нитросоединениях.

Отличительной особенностью нитрогруппы является способность к восстановлению. При полном восстановлении нитрогруппы образуются первичные амины по следующей схеме:

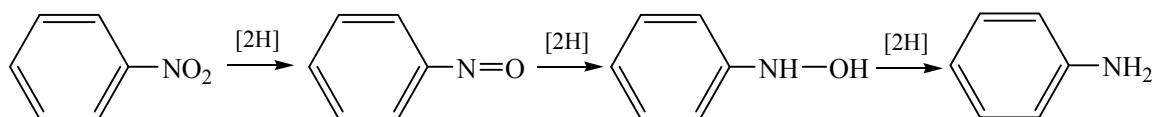


Восстановление ароматических нитросоединений было впервые проведено в 1842 г. русским химиком Н.Н. Зининым, который использовал сернистый аммоний в спиртовой среде. Кроме того, в качестве восстановителей можно использовать:

- сероводород при пропускании его через горячий спиртовой раствор нитросоединения;
- сульфиды, в частности сульфид аммония, который можно использовать для селективного восстановления одной из двух нитрогрупп в динитросоединениях;
- железо в соляной кислоте;
- цинк в щелочи;
- алюмогидрид лития;
- молекулярный водород на катализаторах;
- гидразин на катализаторе Ni-Re.

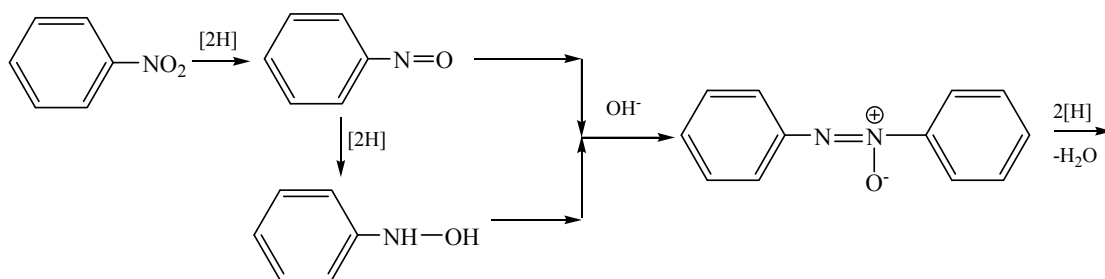
В зависимости от pH среды в процессе восстановления образуются разные промежуточные продукты. Проследим эту зависимость на примере ароматических нитросоединений.

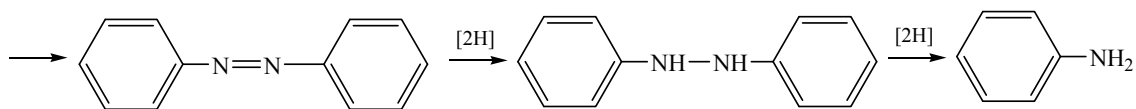
Восстановление в кислой среде. При восстановлении нитробензола в кислой среде последовательно образуются нитрозобензол, фенилгидроксиламин, анилин:



При восстановлении в кислой среде ни один из промежуточных продуктов выделить не удастся, и реакция проходит до получения амина.

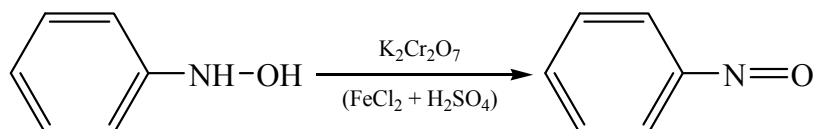
Восстановление в щелочной среде. При восстановлении в щелочной среде в реакционной смеси одновременно находятся различные промежуточные продукты. Нитрозобензол и фенилгидроксиламин конденсируются друг с другом в азоксибензол, далее протекает восстановление уже двухядерных производных последовательно: азоксибензол, азобензол, гидразобензол, анилин.



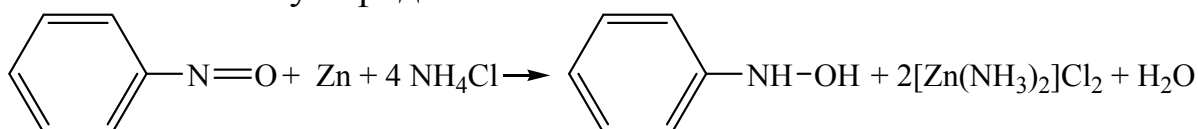


Изменяя концентрацию восстановителя и pH среды, можно выделить промежуточные продукты.

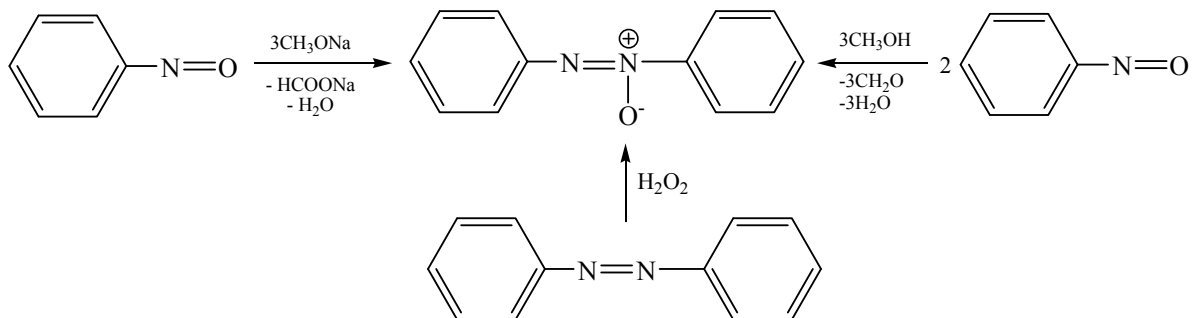
Нитрозобензол из нитробензола удастся получить при действии цинка в водной среде, однако чаще его получают окислением фенилгидроксиламинов:



Фенилгидроксиламин можно получить восстановлением нитросоединений цинковой пылью на холоду в водно-спиртовом растворе хлористого аммония; можно использовать также амальгаму алюминия или сульфид аммония:



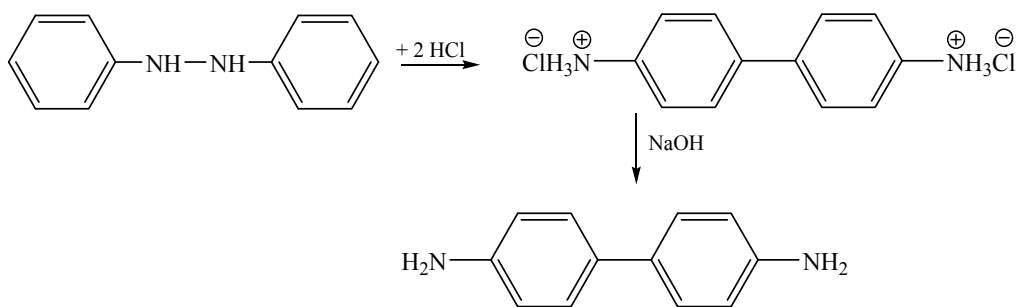
Азоксибензол можно получить восстановлением нитробензола метоксидом натрия или метиловым спиртом в щелочной среде, а также окислением азобензола перекисью водорода:



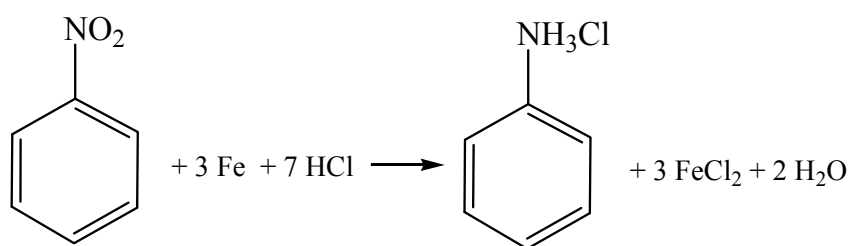
Азобензол и *гидразобензол* получают восстановлением нитробензола цинком в растворе щелочи, продукт восстановления зависит от молярного соотношения реагирующих веществ.



Гидразосоединение при необходимости подвергают обработке минеральной кислотой с целью проведения бензидиновой перегруппировки:



Лабораторная работа 8.1 СИНТЕЗ АНИЛИНА



Реактивы:

Нитробензол.....12,3 г
 Железо (опилки).....20 г
 Соляная кислота концентрированная.....60 мл
 Едкий натр, хлористый натр, диэтиловый эфир.

В круглодонной колбе вместимостью 250 мл, соединенной с обратным холодильником, смешивают 12,3 г нитробензола с 20 г измельченных железных опилок. К смеси приливают 60 мл концентрированной соляной кислоты следующим образом. Сначала кислоту прибавляют порциями по 1 мл, причем после прибавления каждой порции реакцию интенсивно взбалтывают до тех пор, пока не прекратится бурная реакция. Когда будет прибавлено 20 мл кислоты, остаток ее можно прибавлять порциями по 10 мл (постоянно взбалтывая реакцию). Если реакция пойдет слишком бурно, смесь охлаждают водой.

После прибавления всей кислоты реакцию нагревают в течение получаса на водяной бане. Реакцию считают законченной, когда исчезает характерный запах нитробензола⁶. К реак-

⁶ Если часть нитробензола не восстановилась, то к смеси добавляют 20 – 25 мл воды и отгоняют нитробензол с водяным паром.

ционной смеси осторожно прибавляют концентрированный раствор щелочи (технической) до щелочной реакции и отгоняют анилин с водяным паром. Перегонку ведут до тех пор, пока дистиллят не сделается совершенно прозрачным, после этого отгоняют еще 100 мл жидкости.

К дистилляту прибавляют измельченную поваренную соль (20 – 25 г на 100 мл воды). Соль растворяют при перемешивании и, когда смесь отстоится, отделяют слой анилина в делительной воронке. Водный слой обрабатывают эфиром, взбалтывая раствор в делительной воронке последовательно с 50, 30 и ещё раз с 30 мл эфира. Эфирные вытяжки присоединяют к анилину, высушивают небольшим количеством твердого едкого натра и отгоняют эфир на водной бане. Оставшийся в колбе анилин перегоняют из маленькой перегонной колбы с воздушным холодильником.

Выход около 8 г. Температура кипения 184,4 °С, показатель преломления 1,022.

Качественные реакции

1. Проба с лигнином. По одной капле полученного анилина с помощью пипетки нанести на кусочки газетной и фильтровальной бумаги.

На газетной бумаге сразу появляется желто-оранжевое пятно. (Газетная бумага содержит большое количество лигнина). Фильтровальная бумага представляет собой чистую целлюлозу и не окрашивается.

В основе лигниновой пробы лежит реакция соединений, содержащих аминогруппу с ароматическими альдегидами, выделяющимися при кислотном гидролизе лигнина.

2. Окисление. Нанесите на предметное стекло на расстоянии 1,5 – 2 см друг от друга по 1 – 2 капле раствора анилиний хлорида. К первой капле добавьте одну каплю 10%-ного раствора дихромата калия и одну каплю 10%-ного раствора серной кислоты. Ко второй капле добавьте каплю насыщенного раствора хлорной извести.

Хромовая смесь окисляет анилин с образованием нерастворимого в воде красителя черного цвета. При окислении хлорной известью раствор приобретает фиолетовую окраску.

3. *Бромирование анилина.* В пробирку поместите 1 каплю анилина и 5 – 6 капель воды. Хорошо взболтайте содержимое пробирки и прибавьте несколько капель бромной воды.

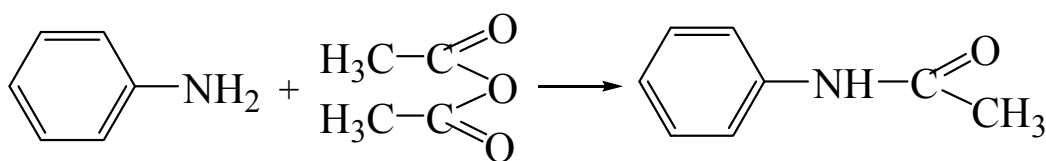
Появляется белый осадок. *Напишите уравнение реакции.*

Реакцию можно использовать как контрольную при перегонке полученного анилина с водяным паром.

Контрольные вопросы

1. Зачем при восстановлении нитробензола в анилин используют обратный холодильник с водяным охлаждением? (температура реакции 95 – 98 °С).
2. Как определить конец реакции восстановления?
3. Зачем перед отгонкой анилина с паром реакцию смесь нейтрализуют щелочью?
4. Как отделить от анилина непрореагировавший нитробензол?
5. С какой целью после перегонки с паром в дистиллят добавляют поваренную соль?
6. Как обнаружить анилин в его водном растворе?
7. Чем и как осушают раствор анилина в органическом растворителе?

Лабораторная работа 8.2 СИНТЕЗ АЦЕТАНИЛИДА



Реактивы:

Анилин.....	10 мл
Уксусный ангидрид.....	30 мл
Вода дистиллированная.....	30 мл

В стакан или коническую колбу помещают 10 мл анилина и 30 мл воды. Смесь энергично перемешивают и быстро вливают в нее 11,5 мл уксусного ангидрида. Смесь разогревается и загустевает. Смесь перемешивают до тех пор, пока не прекращается выде-

ление тепла. Когда температура смеси снизится почти до комнатной, ее охлаждают холодной водой и отфильтровывают ацетанилид на воронке Бюхнера. Осадок распределяют по всей поверхности фильтра, хорошо отжимают и промывают небольшим количеством холодной воды (вода должна медленно отфильтровываться через слой осадка). Когда вся вода будет отжата, осадок переносят на чистый лист бумаги, высушивают его и определяют температуру плавления ацетанилида. При необходимости очистку продукта проводят методом перекристаллизации из воды.

Температура очищенного продукта 114 °С. Выход 90 %.

Качественные реакции

1. В пробирку поместите несколько кристалликов ацетанилида (на кончике шпателя), добавьте 1 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия. Нагрейте смесь до слабого кипения (кипятить 1 – 2 мин). Полученный раствор разделите на две части:

а) к одной части раствора добавьте 10 – 12 капель 10%-ного раствора серной кислоты. Отметьте изменения. Напишите уравнения реакций.

б) с другой половиной раствора проведите реакцию азосочетания с β -нафтолом.

В пробирку 1 добавьте по каплям концентрированный раствор соляной кислоты до слабокислой реакции. Смесь охладите до 0 °С и добавьте по каплям 2М раствор нитрита натрия. После добавления первых пяти капель подождите 1 – 2 мин и нанесите стеклянной палочкой каплю полученного раствора на йодкрахмальную бумагу. Появление синего окрашивания показывает, что реакция diazotирования прошла полностью. Если окраски индикаторной бумаги не произошло, то в пробирку добавляют еще 2 капли раствора нитрита натрия. После перемешивания вновь проводят пробу с йодкрахмальной бумагой.

В пробирке 2 растворите несколько крупинок β -нафтола в 2 – 3 каплях 10%-ного раствора гидроксида натрия (раствор приготовить заранее). Одну каплю раствора прибавьте к полученному в пробирке 1 раствору соли диазония. Азокраситель «Судан-1» выпадает в виде хлопьев, имеющих оранжево-красную окраску.

Напишите схемы всех проведенных реакций.

Почему в данном случае реакция азосочетания проводится в присутствии щелочи?

2. Несколько кристалликов ацетанилида смешайте в пробирке с 3 – 5 каплями концентрированной кислоты, прокипятите смесь 2 – 3 мин (напишите уравнение реакции). С полученным раствором проделайте качественные реакции на присутствие анилина (см. лабораторную работу 8.1).

Контрольные вопросы

1. Какие реакции называются реакциями ацилирования? Какие ацилирующие агенты вам известны?
2. Для чего проводят ацилирование аминов?
3. Почему при получении *n*-броманилина бромруют ацетанилид, а не анилин? Напишите уравнение реакции?
4. Какое соединение – анилин или ацетанилид – является более сильным основанием? Ответ обосновать.
5. Какие правила техники безопасности должны выполняться при проведении синтеза ацетанилида?

8.2. Реакции с участием диазосоединений

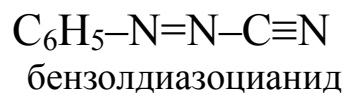
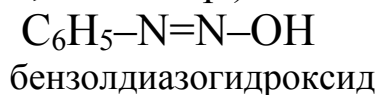
Формы диазосоединений

Дiazosоединения ароматического ряда являются более значимыми в практическом отношении.

Дiazosоединения содержат в молекуле группу из двух атомов азота, связанную с одним углеводородным радикалом:

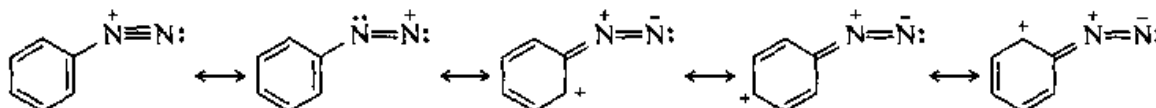
- 1) $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{X}$ – diazосоединение с ковалентной связью $\text{N}-\text{X}$;
- 2) $[\text{Ar}-\text{N}^+\equiv\text{N}]\text{X}^-$ – соль diaзония.

Строение diazосоединения существенно зависит от характера частицы X . Если в роли X выступают сильные нуклеофилы (OH^- , CH_3COO^- , $\text{C}\equiv\text{N}^-$ и др.) diazосоединение имеет ковалентное строение:

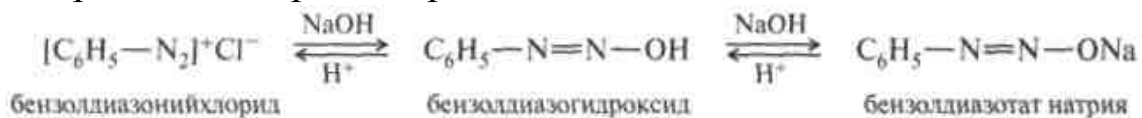


В тех случаях, когда X представляет собой анион сильной кислоты (серной, соляной, хлорной), diazосоединение существует в виде соли diaзония.

Атомы азота в катионе диазония линейно расположены в плоскости бензольного кольца. Положительный заряд в катионе распределен на обоих атомах азота и частично компенсируется за счет π -электронного облака ароматического кольца. Таким образом, катион диазония можно представить в виде следующих резонансных структур:

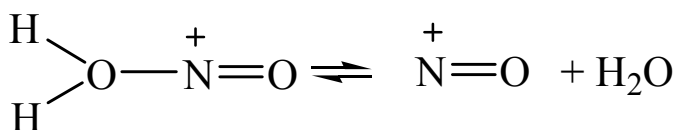
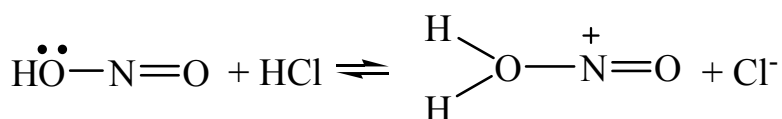
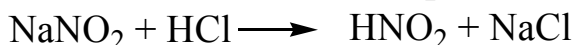


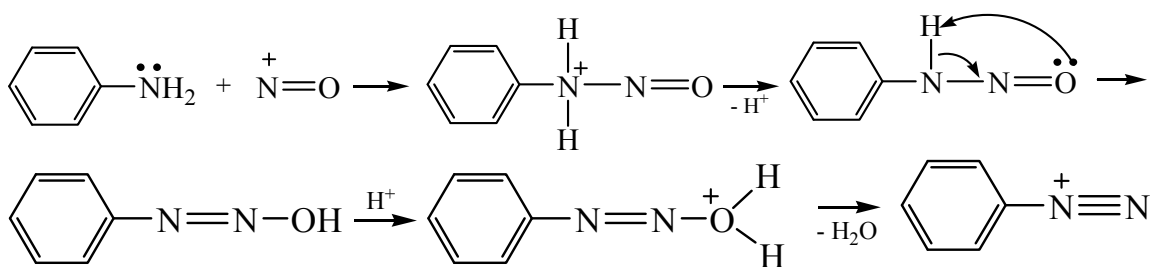
Чаще всего катион диазония записывают как ArN_2^+ . Строение диазосоединений зависит от pH среды: в кислой среде они существуют в виде солей диазония, при подщелачивании раствора соли диазония превращаются в ковалентно построенные диазогидроксиды. Диазогидроксиды обладают кислотными свойствами, поэтому при дальнейшем добавлении щелочи они отщепляют протон и образуют соли – диазотаты. При подкислении растворов диазотатов протекают обратные реакции:



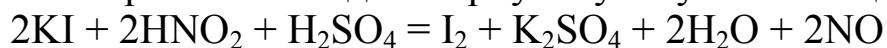
Получение солей диазония

Реакция получения солей диазония называется диазотированием и протекает при действии азотистой кислоты на первичные ароматические амины при низких температурах и в присутствии сильных минеральных кислот. Азотистую кислоту получают действием сильной минеральной кислоты на соли азотистой кислоты – нитрит натрия, калия. В соответствии с этим реакция диазотирования состоит из стадий получения нитрозирующей частицы из азотистой кислоты и непосредственно диазотирования:





При диазотировании тщательно контролируют избыток азотистой кислоты, фиксируя окончание реакции. Самый простой способ контроля диазотирования – проба йодкрахмальной бумагой. Индикатор пропитан йодистым калием и крахмалом. Если в растворе присутствует свободная азотистая кислота, она окисляет йодид калия, и выделяющийся молекулярный йод взаимодействует с крахмалом и окрашивает индикаторную бумагу в синий цвет.

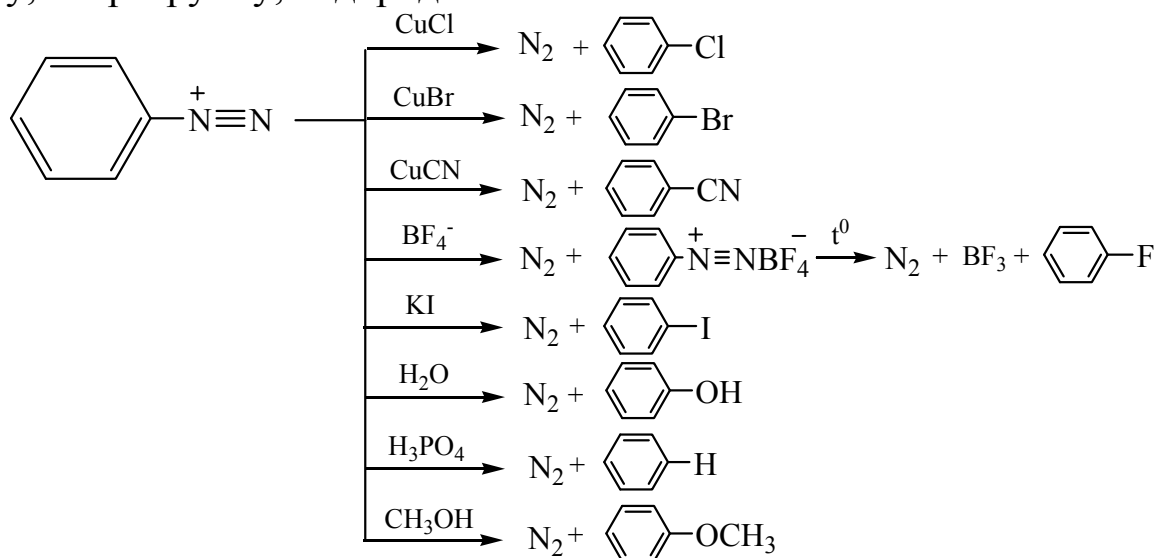


Ароматические соли диазония неустойчивы, в сухом виде взрываются. Большинство из них хорошо растворимы в воде, поэтому их получают в водных растворах на холоду ($0\text{ }^\circ\text{C}$) и сразу же используют.

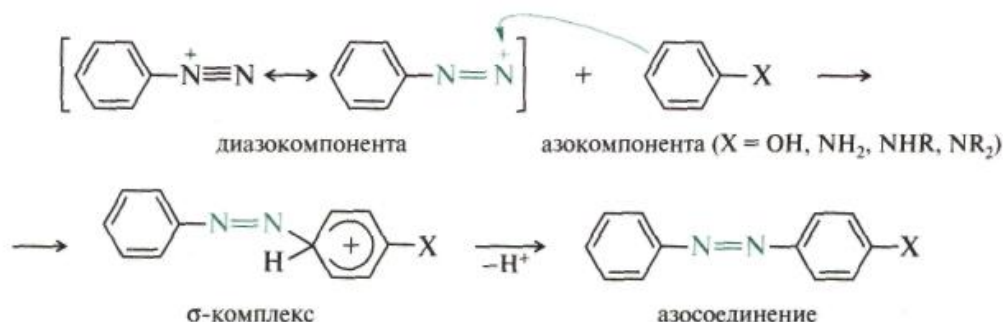
Реакции солей диазония

Реакции солей диазония можно разделить на две группы: с выделением азота и без его выделения.

Реакции с выделением азота. Это реакции нуклеофильного замещения, в ходе которых диазогруппа замещается на различные нуклеофилы: галогены, гидроксигруппу, алкоксигруппу, цианогруппу, нитрогруппу, водород.

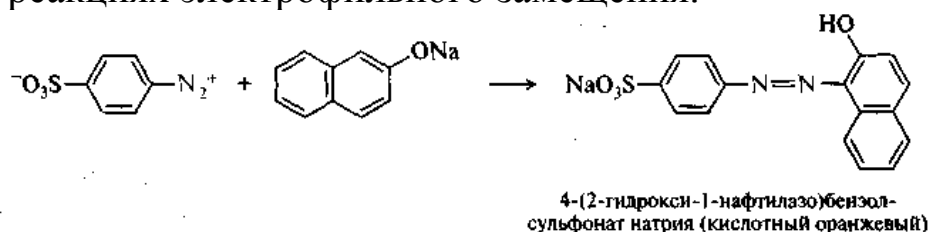


Реакции без выделения азота. Эти реакции протекают по механизму электрофильного замещения и называются азосочетанием. В реакцию азосочетания вступают соль диазония, которую называют диазокомпонентой, и активированное донорной группой ароматическое соединение (чаще всего фенол или амин), которое называют азокомпонентой.

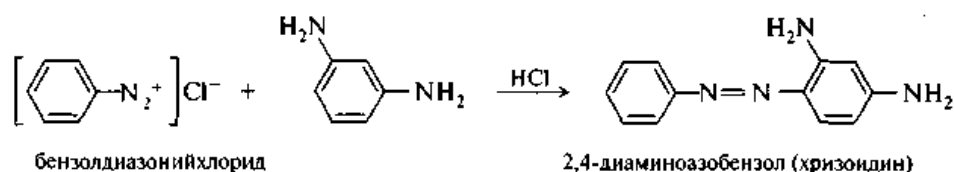


Образующиеся в результате реакции окрашенные вещества – азосоединения – часто используются в качестве красителей.

Азосочетание с фенолами проводят в слабощелочной среде (pH=8–10). В этих условиях фенол превращается в фенолят, а феноксид-ион – одно из самых активированных ароматических соединений в реакциях электрофильного замещения.

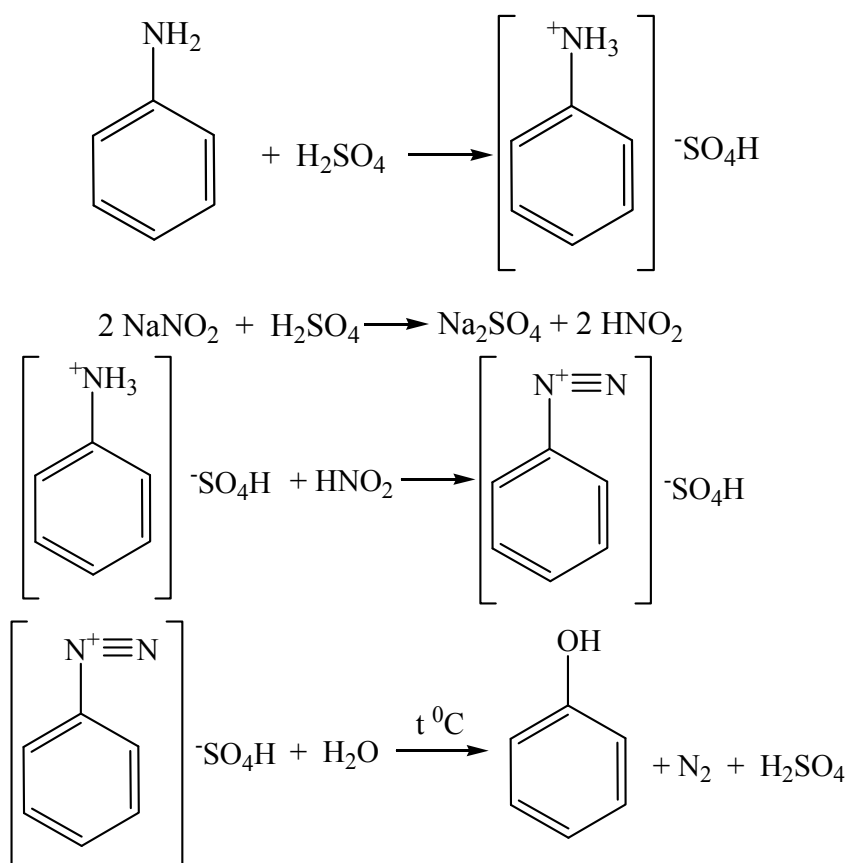


Азосочетание с ароматическими аминами лучше всего проводить в нейтральной или слабощелочной среде, так как в кислой среде амин протонируется и дезактивируется для электрофильного замещения. Однако не все амины при таких условиях хорошо растворимы в воде, а реакцию проводят в водных растворах. Поэтому чаще всего pH среды поддерживают слабокислой. В слабокислой среде амин находится в равновесии со своей протонированной формой, при этом концентрация свободного основания достаточно высока и обеспечивает протекание азосочетания.



Донорные группы, присутствующие в азокомпоненте и активирующие ее, направляют входящий электрофил в положения *орто*- и *пара*-. В случае если в азокомпоненте присутствуют несколько заместителей, желательно, чтобы ориентация была согласованной.

Лабораторная работа 8.3 СИНТЕЗ ФЕНОЛА



Реактивы:

Анилин.....9,8 г
 Серная кислота концентрированная.....10 мл
 Азотистокислый натрий.....7,5 г
 Хлористый натрий, хлористый кальций, эфир

В стакан вместимостью 300 – 500 мл наливают 50 мл воды и при перемешивании прибавляют серную кислоту. К еще горячей жидкости медленно при перемешивании приливают анилин. Раствор охлаждают до комнатной температуры и прибавляют 70 г толченого льда. При охлаждении из раствора выпадает серноокислый анилин, но он не мешает дальнейшей работе.

К охлажденному таким образом до 0 °С раствору постепенно при энергичном перемешивании приливают раствор 7,5 г азотистокислого натрия в 30 мл воды. После того, как весь раствор прибавлен, проверяют конец реакции при помощи йодкрахмальной бумаги. Если спустя несколько минут после прибавления последней порции раствора нитрита натрия капля раствора, нанесенная на йодкрахмальную бумагу, вызовет ее посинение, реакцию можно считать законченной. В противном случае добавляют еще некоторое количество нитрита натрия. Реакция среды должна быть кислой.

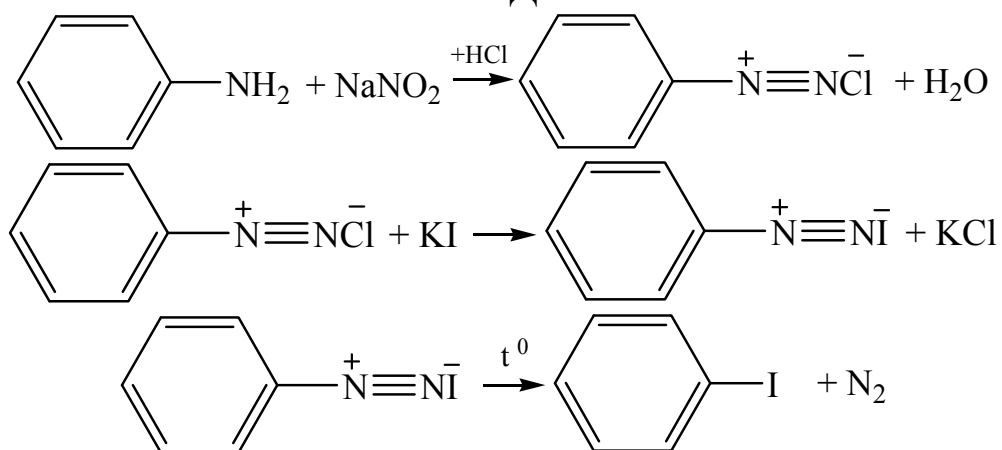
Полученный раствор соли фенилдиазония переливают в круглодонную колбу емкостью 500 мл и нагревают до 40-50 °С (на слабокипящей водяной бане), до прекращения выделения азота.

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. Затем, заменив водяной холодильник коротким воздушным, перегоняют фенол, нагревая колбу на сетке или колбонагревателе. В приемнике фенол быстро застывает в кристаллическую бесцветную массу.

Выход 6-7 г. Температура кипения 183 °С, температура плавления 41 °С.

Лабораторная работа 8.4 СИНТЕЗ ЙОДБЕНЗОЛА



Реактивы:

Анилин.....	4,6 г
Соляная кислота концентрированная.....	12,5 г
Азотистокислый натрий.....	4,0 г
Йодистый калий.....	10 г
Едкий натр, хлористый кальций	

В стакане вместимостью 300 мл смешивают соляную кислоту с 25 мл воды и прибавляют анилин. К раствору, охлажденному льдом до температуры 1 – 2 °С, постепенно при перемешивании приливают раствор азотистокислого натрия в 40 мл воды до полного посинения йодкрахмальной бумаги. Во время диазотирования стакан должен все время находиться в смеси льда с водой, в случае повышения температуры в раствор бросают кусочки льда.

Полученный раствор соли диазония смешивают в поллитровой колбе с охлажденным раствором йодистого калия в 12 мл воды и оставляют стоять в течение 2 ч при комнатной температуре. Затем соединяют колбу с обратным холодильником и нагревают на умеренной кипящей водяной бане до прекращения выделения азота.

Йодбензол перегоняют с водяным паром, предварительно прибавив к жидкости концентрированный раствор едкого натра до сильно щелочной реакции среды, чтобы связать образовавшийся в качестве побочного продукта фенол.

Перегнаный йодбензол при помощи делительной воронки отделяют от воды, сушат хлористым кальцием и перегоняют из маленькой колбы с воздушным холодильником.

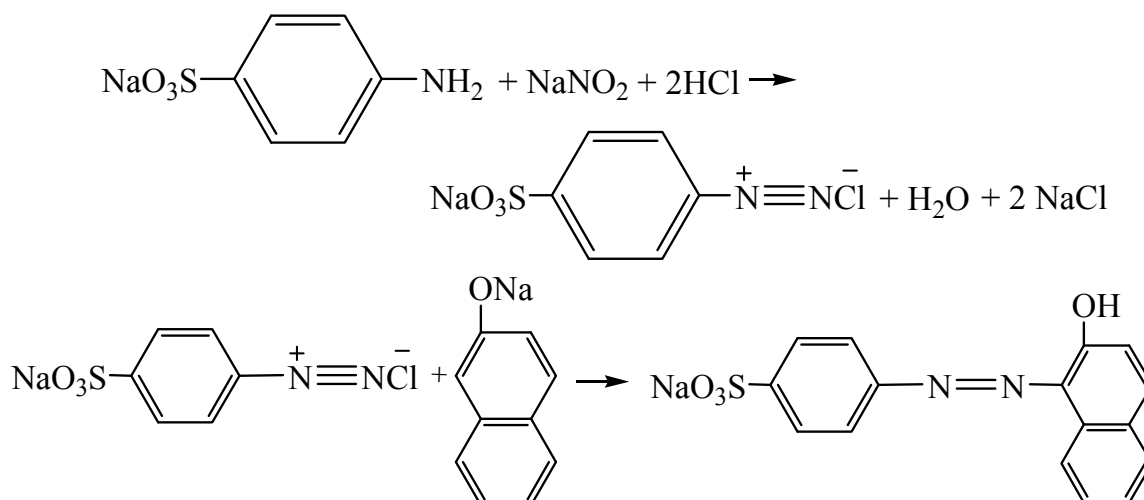
Выход около 9 г. Температура кипения 188,7 °С.

Контрольные вопросы

1. Почему реакцию диазотирования проводят при пониженной температуре?
2. Как определяют конец реакции диазотирования?
3. Почему при замещении диазогруппы на йод не требуется добавка соли одновалентной меди?
4. Разберите механизм реакции Зандмейера и объясните каталитическое действие соединений меди (I).

5. Зачем перед отгонкой йодбензола в реакционную смесь добавляют щелочь?

Лабораторная работа 8.5 СИНТЕЗ β -НАФТОЛОРАНЖА



Реактивы:

β -нафтол.....	0,73 г
Сульфаниловая кислота.....	1,05 г
Азотистокислый натрий.....	0,4 г
Поваренная соль.....	2,5 мл
2 н. раствор едкого натра.....	12,5 мл
2 н. раствор соляной кислоты.....	10 мл

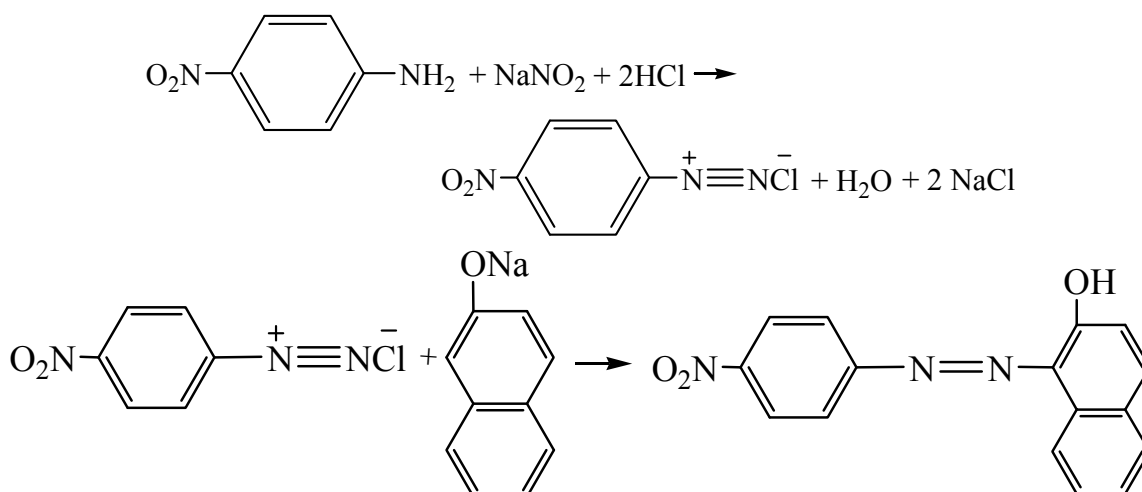
Растворяют 0,73 г β -нафтола в стаканчике в 10 мл 2 н. раствора едкого натра при нагревании (раствор 1). В другом стаканчике приготавливают раствор 2: 1,05 г сульфаниловой кислоты растворяют при нагревании в 2,5 мл 2 н. раствора едкого натра; к этому щелочному раствору (проба на лакмус) приливают раствор 0,4 г нитрита натрия в 5 мл воды. Охладив раствор, постепенно приливают его при перемешивании к 10 мл 2 н. соляной кислоты, предварительно охлажденной льдом.

Затем к раствору 2 быстро при перемешивании приливают охлажденный льдом раствор 1. Перемешивание продолжают в течение 1 – 2 ч. Затем прибавляют 2 г хлористого натрия в виде насыщенного раствора. Краситель выпадает в виде оранжево-желтых лис-

точков. Его отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат между листами фильтровальной бумаги.

Выход 1,6 – 1,7 г.

Лабораторная работа 8.6 СИНТЕЗ *n*-НИТРОАНИЛИНОВОГО КРАСНОГО



Реактивы:

<i>n</i> -нитроанилин.....	0,5 г
β-нафтол.....	0,5 г
Азотистокислый натрий.....	0,3 г
Уксуснокислый натрий.....	2,5 мл
8 н. раствор едкого натра.....	2,0 мл
6 н. раствор соляной кислоты.....	1,5 мл

Растворяют 0,5 г *n*-нитроанилина в стаканчике в 4,5 мл горячей воды, прибавляют 0,8 мл 6 н. соляной кислоты. После охлаждения раствора до 0 – 5 °С, прибавляют еще 0,7 мл соляной кислоты той же концентрации и 2,5 – 5 мл воды.

Охладив полученный раствор льдом до 0 °С, его диазотируют, добавляя по каплям при перемешивании стеклянной палочкой 2 мл 2 н. раствора нитрита натрия. (При выпадении осадка добавляют еще соляной кислоты той же концентрации до растворения его). По окончании диазотирования (момент посинения йодкрахмальной бумаги) раствор оставляют стоять в течение 1 – 2 ч, после чего прибавляют раствор 1 г уксуснокислого натрия в 3,5 мл воды. Получили раствор 1.

В другом стаканчике растворяют 0,5 г β -нафтола в 2 мл 8 н. раствора едкого натра и доводят горячей водой до 33 мл. Получили раствор 2.

По охлаждению раствора 2 при перемешивании его прибавляют к раствору 1 и оставляют стоять в течение 1 – 2 ч. Выпавший краситель отфильтровывают, промывают 20%-ным раствором хлористого натрия, затем холодной водой и сушат.

Выход около 1 г.

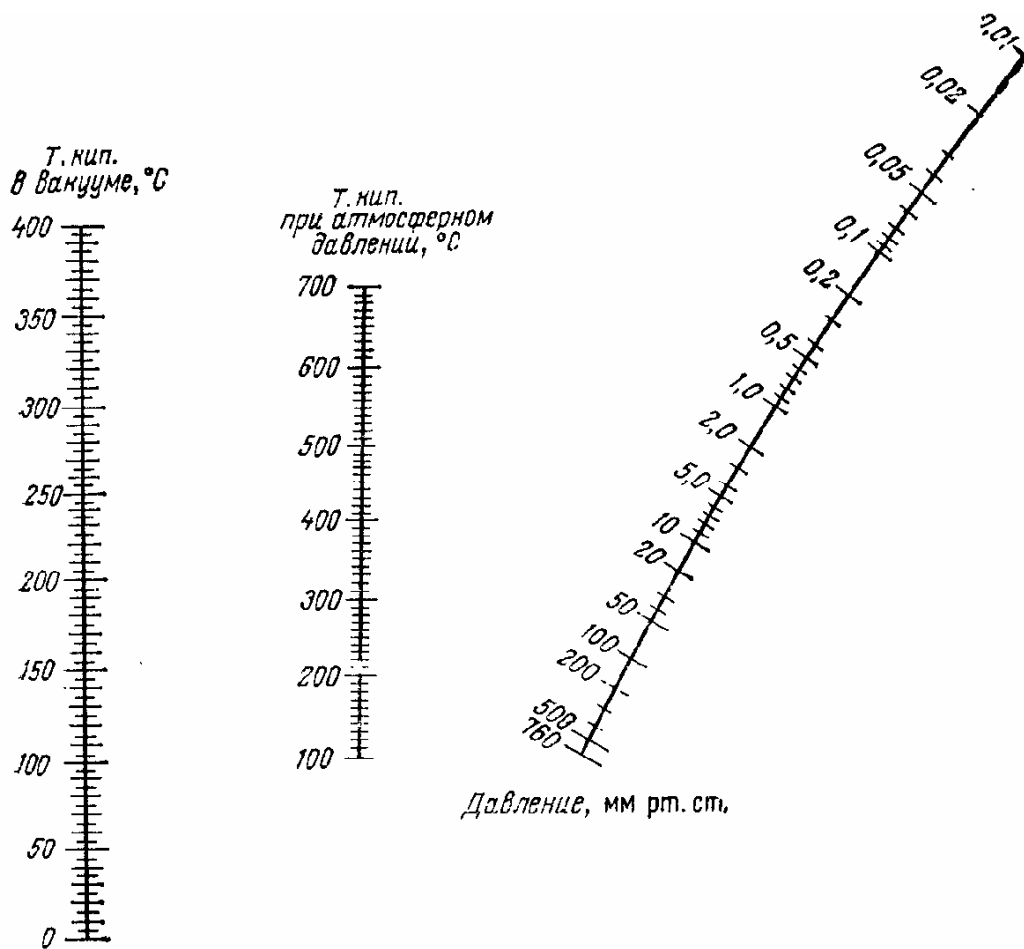
Контрольные вопросы

1. Почему реакцию diazotирования проводят при пониженной температуре?
2. Сколько молей кислоты фактически берется в данном синтезе в расчете на 1 моль ароматического амина? Чем вызвана необходимость использования избытка кислоты?
3. Как определить конец реакции diazotирования?
4. Приведите механизм реакции азосочетания. Как влияют на скорость реакции заместители в бензольном кольце диазоний катиона?
5. Почему в качестве азосоставляющих применяются чаще всего фенолы и ароматические амины?
6. Какие значения pH являются оптимальными при проведении реакции азосочетания с фенолами и аминами? Ответ обоснуйте.
7. Какие области применения азокрасителей вам известны?

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Номограмма для определения температуры кипения жидкостей при заданном давлении



Приложение 2

Осушители и их применение

Осушаемые вещества	Осушители	Примечания
Углеводороды	CaCl ₂ , P ₂ O ₅ , Na	Металлический натрий используют для удаления следов H ₂ O
Олефины	CaCl ₂ , Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄	—
Спирты	K ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ , CuSO ₄ , CaO, BaO, Ca	Нельзя применять CaCl ₂ , P ₂ O ₅ , H ₂ SO ₄ , Na
Альдегиды и кетоны	CaCl ₂ , Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄	Нельзя применять осушители основного характера. Для высших кетонов можно использовать K ₂ CO ₃
Кислоты	Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄	—
Простые эфиры	CaCl ₂ , CuSO ₄ , Na	—
Сложные эфиры	Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄	—
Фенолы	Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄	—
Амины	NaOH, KOH, K ₂ CO ₃ , CaO, BaO	Нельзя сушить CaCl ₂
Нитросоединения	CaCl ₂ , Na ₂ SO ₄ , K ₂ SO ₄	—
Алкил(арил)-галогениды	CaCl ₂ , Na ₂ SO ₄ , P ₂ O ₅ , MgSO ₄	Нельзя сушить металлическим натрием (опасность взрыва)

Примечание. При сушке жидких веществ во избежание потерь нельзя допускать избытка осушающего вещества.

Форма отчета по синтезу органических веществ

Отчет по синтезу органического вещества должен содержать следующие разделы:

1. Уравнения протекающих реакций.
 - 1.1. Уравнение главной реакции.
 - 1.2. Механизм главной реакции.
 - 1.3. Уравнения побочных реакций.
2. Свойства исходных веществ и продуктов реакции.
3. Количества исходных веществ для синтеза.
4. Выход синтезируемого вещества.
 - 4.1. Теоретический выход.
 - 4.2. Выход по методике.
5. Установки для синтеза.
6. Главные этапы синтеза.
7. Описание хода синтеза.
8. Константы и выход полученного вещества.

Все отчеты оформляют в одном рабочем журнале (тетради), имеющем один титульный лист (стандартный) с заголовком «Отчеты о лабораторных работах по органической химии».

Пункты 2, 3, 8 оформляют в виде таблиц. Пункт 5 содержит рисунки (нумерация сквозная по всему рабочему журналу). В том случае если рисунки повторяются в разных работах, их не воспроизводят, а делают ссылку на имеющиеся ранее. Пункты 1 – 6 студент оформляет во время подготовки к работе в соответствии с выданным заданием и имеющейся методикой. Пункты 7 и 8 оформляют при выполнении работы в лаборатории. Описание хода синтеза делают в соответствии с указаниями, данными преподавателем во время инструктажа к работе. При этом в отчет не следует переписывать используемые методики, описывается лишь то, что было сделано в действительности. В отчете должно быть отражено, происходили ли в ходе реакции появление или исчезновение окраски или осадка, выделение газа, самопроизвольное повышение температуры и так далее, как контролировалось течение реакции, как оп-

ределялся ее конец, каков выход неочищенного препарата. Если очистка вещества проводилась перегонкой, то в отчете указывают, какое количество вещества было взято для перегонки, объем и масса выделенных фракций, температура их кипения.

Основным этапом подготовки к работе является расчет количества веществ для синтеза (пункт 3). Рекомендуется производить его на отдельном листке (не в отчете) и предъявлять для удобства проверки расчетов преподавателю во время допуска к работе. Порядок заполнения таблицы следующий.

Таблица имеет графу «По теории», которую заполняют в соответствии с уравнением главной реакции, графу «По методике», которую заполняют в соответствии с методикой выполнения работы, и графу «Сравнение». Она показывает избыток или недостаток вещества, взятого по методике, с количеством этого вещества, необходимого теоретически. В графу 1 заносят все вещества, которые необходимы для синтеза и количества которых требуется рассчитать. В приведенном примере (см. ниже) это бутанол-1, серная кислота, бромид калия и вода (не рассчитываются вещества, необходимые для промывки и сушки продукта).

Первой заполняют строку для того вещества, на которое производится расчет (в примере бутанол-1). Выданное преподавателем значение (масса или объем вещества) заносят в соответствующую графу (4 или 5), объем или массу далее пересчитывают по плотности. Для этого вещества масса по методике и масса по теории совпадают (графы 3 и 4), графы 2 и 7 рассчитывают по молекулярной массе. При массовой доле 100 % вещество химически чистое, и в графу 6 заносят значение из графы 4. При этом сравнение не делают (в графы 8 и 9 ставят прочерки), так как теоретическое количество совпадает с методическим.

Далее приступают к заполнению строк для остальных веществ. Графу 2 заполняют в соответствии с уравнением реакции. Графу 3 рассчитывают по молекулярной массе веществ. Графы 4 или 5 рассчитывают пропорционально тем значениям, которые приведены в методике выполнения работы (пересчет массы в объем и наоборот делается по плотности веществ). Графу 6 рассчитывают в соответствии с массовыми долями используемых веществ. Графу 7

рассчитывают по значению в графе 6 и молекулярной массе веществ. Для заполнения графы 8 из значения графы 6 вычитают значение графы 3. Для заполнения графы 9 значение графы 8 делят на значение графы 3 и умножают на 100 %.

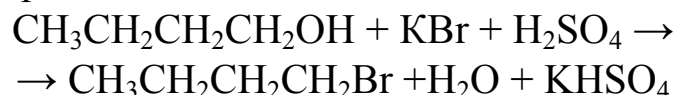
По веществам, не участвующим в уравнении реакции, расчет делают только «по методике» (в приведенном примере это вода). Расчет будет более точным, если округлять значения до 4-го знака после запятой.

Далее приводим пример оформления отчета по синтезу.

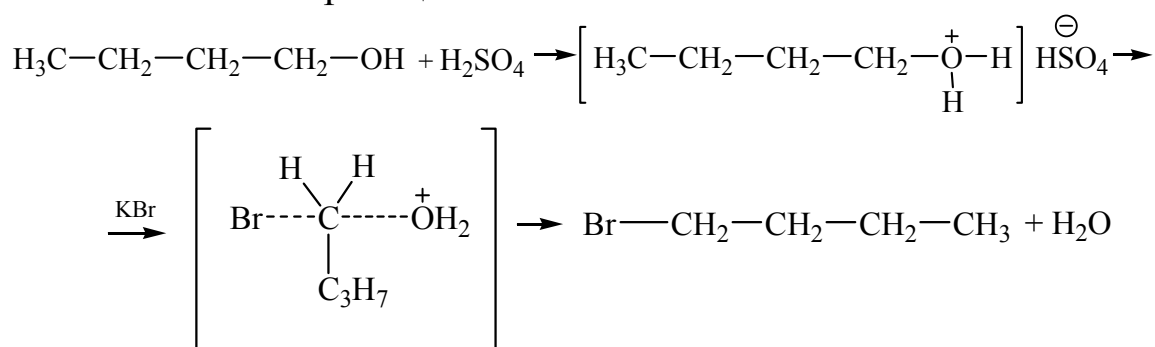
Отчет по синтезу бромистого бутила

1. Уравнения

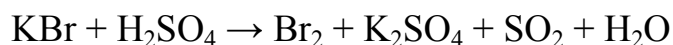
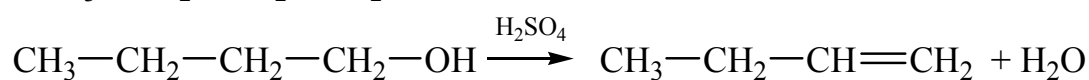
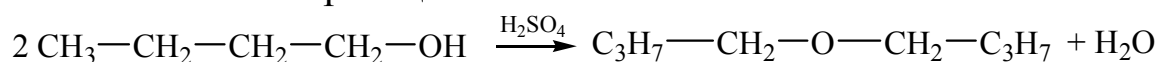
1.1. Главная реакция



1.2. Механизм реакции



1.3. Побочные реакции



2. Свойства исходных веществ и продуктов реакции

Формула и название вещества	Мол. масса, г/моль	Температура плавления, °С	Температура кипения °С	Плотность, г/см ³	Массовая доля, %	Примечание
C ₄ H ₉ OH Бутанол-1	74	–	117,4	0,8099	100	

Окончание таблицы

Формула и название вещества	Мол. масса, г/моль	Температура плавления, °С	Температура кипения °С	Плотность, г/см ³	Массовая доля, %	Примечание
H ₂ SO ₄ Серная кислота	98	–	332,4	1,84	96	Едкое вещество!
KBr Бромид калия	119	730	–	–	100	
H ₂ O вода	18	0	100	1	–	
C ₄ H ₉ Br Бромистый бутил	137	–	100	1,299	–	

3. Количества исходных веществ для синтеза (расчет дан на 20 мл бутанола-1)

Вещество	По теории		По методике				Сравнение	
	моль	г	г	мл	на химически чистое		г	%
					г	моль		
Бутанол-1	0,2189	16,198	16,198	20	16,198	0,2189	–	–
Серная кислота	0,2189	21,451	47,999	26,087	46,08	0,4702	24,628	114,8
Бромид калия	0,2189	26,049	32,833	–	32,833	0,2759	6,7847	26
Вода	–	–	–	30,434	–	–	–	–

4. Выход синтезируемого вещества

4.1. Теоретический выход

$$v(\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}) = v(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) = 0,2189 \text{ моль}$$

$$m(\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}) = v(\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}) \cdot M_r(\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}) = 0,2189 \cdot 137 = 29,99 \text{ г}$$

4.2. Выход по методике

Из 37 г бутанола-1 получается 50 г бромистого бутила

$$\begin{aligned} & \text{из } 16,198 \text{ г} \quad - \quad x \text{ г} \\ & x = 16,198 \cdot 50/37 = 21,89 \text{ г} \end{aligned}$$

5. Установки для синтеза (при необходимости нарисовать)

Рис. 1. Установка для синтеза.

Рис. 2. Установка для простой перегонки.

Рис. 3. Делительная воронка.

Рис. 4. Установка для перегонки смесей при атмосферном давлении.

6. Главные этапы синтеза

6.1 Собираем установку для синтеза (рис. 1).

6.2. В реакционную колбу загружаем последовательно воду, бромид калия, бутанол-1, в последнюю очередь – серную кислоту небольшими порциями через обратный холодильник.

6.3. Кипятим смесь в течение 2 ч.

6.4. Отгоняем бромистый бутил в воду (рис. 2).

6.5. В делительной воронке (рис. 3) промываем бромистый бутил раствором бисульфита натрия, серной кислотой, водой, раствором бикарбоната натрия.

6.6. Сушим безводным сульфатом натрия.

6.7. Перегоняем с дефлегматором (рис. 4), собирая фракцию с $T_{\text{кип}} = 98 - 103 \text{ } ^\circ\text{C}$.

7. Описание хода синтеза

Собираем установку для синтеза. В реакционную колбу загружаем последовательно рассчитанное количество исходных веществ: вода – 30,4 мл, тонко растертый бромид калия – 32,8 г, бутанол-1 – 20 мл. Вставляем в форштос обратного холодильника воронку и небольшими порциями (2 – 3 мл) добавляем в реакционную смесь концентрированную серную кислоту – 26,1 мл. При этом каждый раз хорошо перемешиваем смесь в колбе покачиванием, стараясь избежать образования брома (бурого газа). Помещаем в колбу кипелки и кипятим смесь при умеренном нагреве в течение 2 ч. Окончание реакции определяем по мере растворения бромида калия.

Далее заменяем обратный холодильник нисходящим и быстро отгоняем бромистый бутил, предварительно налив в приемник не-

большое количество воды (8 – 10 мл). Бромистый бутил собирается на дне приемника под слоем воды. Общий объем продукта 32 мл. Промываем сырой продукт в делительной воронке небольшим количеством раствора бисульфита натрия, далее в сухой делительной воронке равным объемом концентрированной серной кислоты, затем водой, разбавленным раствором бикарбоната натрия и снова водой.

Сливаем продукт в приемник и сушим от остатков влаги безводным сульфатом натрия. При этом по мере высушивания продукт становится прозрачным. Перегоняем высушенный продукт на установке для перегонки смесей, собирая фракцию с температурой кипения 100 °С.

8. Константы и выход полученного вещества

Вещество	Литературные данные		Полученные данные		Выход			
	$T_{\text{кип}},$ °С*	$n_{D_{20}}$	$T_{\text{кип}},$ °С	$n_{D_{20}}$	мл	г	% от теории	% от методики
Бромистый бутил	102	1,4398	100	1,4400	11,7	15,2	50,7	69,4

* Для твердых веществ указывается температура плавления.

Список рекомендуемой литературы

Основная литература

1. Органическая химия : учеб. для вузов. В 2 кн. Кн. 1 / В. Л. Белобородов [и др.]; под ред. Н. А. Тюкавкиной. – 3-е изд., стер. – М. : Дрофа, 2004. – 640 с. – ISBN 5-7107-8724-8.

2. Шабаров, Ю. С. Органическая химия : учеб. для вузов. В 2 кн. / Ю. С. Шабаров. – М. : Химия, 1994. Кн. 1. – 494 с., Кн. 2. – 352 с. – ISBN 5-7245-0656-4.

3. Агрономов, А. Е. Избранные главы органической химии : учеб. пособие для вузов / А. Е. Агрономов. – М. : Химия, 1990. – ISBN 5-7245-0387-5.

Дополнительная литература

4. Моррисон, Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд. – М. : Мир, 1974.

5. Терней, А. Современная органическая химия. В 2 т. / А. Терней. – М. : Мир, 1981. – Т. 1. – 460 с., Т. 2. – 512 с.

Учебное издание

ЕРМОЛАЕВА Елена Вадимовна
АКЧУРИНА Ираида Сергеевна
ИЛЬИНА Елена Сергеевна

ОСНОВЫ СИНТЕЗОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебное пособие

Подписано в печать 04.05.10.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 6,04. Тираж 100 экз.

Заказ

Издательство

Владимирский государственный университет
600000, Владимир, ул. Горького, 87.