

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Ивановский государственный химико-технологический университет

**О. А. Голубчиков**

## **ОРГАНИЧЕСКИЙ ПРАКТИКУМ**

Учебное пособие

*Допущено учебно-методическим объединением по образованию в области химической технологии и биотехнологии в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению 240100 – «Химическая технология»*

Иваново 2014

УДК 547.1

**Голубчиков, О. А.**

Органический практикум: учеб. пособие / О. А. Голубчиков,  
Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2014. – 240 с.  
ISBN 978-5-9616-0486-3

Учебное пособие представляет собой руководство для выполнения практических работ по органической химии студентами вузов химического профиля. В нем описаны правила техники безопасности в лаборатории органической химии, правила оформления лабораторных работ и ведения лабораторного журнала, химическая посуда и техника выполнения основных операций по синтезу, очистке и определению органических соединений. Кратко изложены теоретические положения основных типов органических реакций: нуклеофильного и электрофильного замещения, окисления и восстановления органических соединений, синтеза и превращений солей диазония, реакций конденсации и основанных на них методов синтеза гетероциклических соединений. Представлены подробные лабораторные прописи синтеза органических соединений, получаемых с помощью реакций указанного типа.

Книга предназначена для преподавателей и студентов высших учебных заведений химического профиля.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

лаборатория «Синтез и реакционная способность металлопорфиринов в растворах» Института химии растворов им. Г. А. Крестова (зав. лаб. проф. Т. Н. Ломова); проф. О. П. Акаев (Костромской государственной университет).

ISBN 978-5-9616-0486-3 © Голубчиков О. А., 2014

© ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 2014

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
I. Общие правила и методы работы	9
1.1. Планирование работ и ведение рабочего журнала	9
1.1.1. Форма ведения записей в лабораторном журнале	10
1.1.2. Пояснения к составлению таблиц	11
1.1.3. План экспериментальной работы. Отчет о выполнении работы	14
1.2. Правила техники безопасности в лаборатории органического синтеза	16
1.2.1. Общие правила работы	16
1.2.2. Правила обращения с ядовитыми и едкими веществами	17
1.2.3. Правила при работе с огнеопасными веществами	20
1.2.4. Правила при работах, которые могут сопровождаться взрывами или выбросами веществ	22
1.2.5. Правила обращения со стеклом	23
1.3. Основные методы выделения, очистки и идентификации органических соединений	24
1.3.1. Перекристаллизация	24
Принцип метода	24
Подбор растворителя	25
Практика проведения перекристаллизации	28
Обесцвечивание горячих насыщенных растворов	29
Фильтрование под вакуумом	30
Перекристаллизация вещества из легколетучего растворителя	32
Сушка органических веществ	33
Определение температуры плавления вещества	34
1.3.2. Перегонка органических жидкостей	38
Простая перегонка при атмосферном давлении	38

	Перегонка при уменьшенном давлении (под вакуумом)	40
	Перегонка с водяным паром	43
	Фракционная перегонка и перегонка с дефлегматором	46
1.3.3	Хроматография	50
	Газожидкостная хроматография	50
	Жидкостная хроматография	52
	Тонкослойная и бумажная хроматография	54
1.3.4	Методы идентификации органических соединений	55
	Масс-спектрометрия	56
	ИК спектроскопия	58
	Спектроскопия ЯМР	62
2.	Типы реакций и синтезы на их основе	71
2.1.	Нуклеофильное замещение у атома углерода	71
2.1.1.	Основные теоретические положения	71
	Нуклеофильное замещение у $sp^3$ -гибридизованного атома углерода	72
	Нуклеофильное замещение у $sp^2$ -гибридизованного карбонильного углерода	75
2.1.2.	Синтез бромистого изопропила	80
2.1.3.	Синтез ацетанилида (метод А)	87
2.1.4.	Синтез ацетанилида (метод Б)	90
2.1.5.	Синтез ацетилсалициловой кислоты (аспирина)	95
2.1.6.	Синтез <i>n</i> -бутилацетата	97
2.2.	Электрофильное замещение в ароматическом ряду	101
2.2.1.	Основные теоретические положения	101
2.2.2.	Синтез нитротолуолов (смесь изомеров)	107
	Хроматографическое определение изомерного состава нитротолуолов	110
2.2.3	Синтез <i>m</i> -динитробензола	114

2.2.4.	Синтез бромбензола	118
2.2.5.	Синтез 2,4,6-триброманилина	121
2.2.6.	Синтез сульфаниловой кислоты	124
2.3.	Восстановление нитросоединений	129
2.3.1.	Основные теоретические положения	129
2.3.2.	Синтез анилина	138
2.3.3.	Выделение и идентификация аминов	141
	Экстракция органических веществ из водных растворов	144
2.3.4.	Синтез <i>мета</i> -нитроанилина	146
2.4.	Получение и превращения diaзосоединений	150
2.4.1.	Основные теоретические положения	150
2.4.2.	Синтез йодбензола	162
2.4.3.	Синтез <i>n</i> -йоднитробензола	164
2.4.4.	Синтез <i>o</i> -хлорбензойной кислоты	166
2.4.5.	Синтез метилоранжа	170
2.4.6.	Синтез кислотного оранжевого ( $\beta$ -нафтолоранжа)	172
2.4.7.	Синтез резорцинового желтого (тропеолина)	173
2.4.8.	Спектрофотометрическое определение содержания красителя в растворе	175
2.4.9.	Пояснения к синтезам азокрасителей	176
2.5.	Окисление	181
2.5.1.	Основные теоретические положения	181
2.5.2.	Синтез бензойной кислоты (из толуола)	185
2.5.3.	Синтез бензойной кислоты (из бензилового спирта)	186
2.5.4.	Синтез масляного альдегида (бутанала)	189
2.5.5.	Синтез бензальдегида	192
2.6.	Реакции конденсации	194
2.6.1.	Основные теоретические положения	194
2.6.2.	Синтез коричной кислоты	199

2.6.3.	Синтез бензальанилина	202
2.6.4.	Синтез фенолфталеина	204
2.7.	Синтез гетероциклических соединений	207
2.7.1.	Синтез 1,4-диоксана	208
2.7.2.	Синтез хинолина (синтез Скраупа)	210
2.7.3.	Синтез перхлората 2,4,6-трифенилпирилия	212
2.7.4.	Синтез пиррола	214
2.7.5.	Синтез 1-фенилпиррола	216
2.7.6.	Синтез 3,5-диметилпиразола	217
2.7.7.	Синтез бензимидазола	218
2.7.8.	Синтез 1,2,3,4-тетрагидрокарбазола	219
2.7.9.	Синтез фенилизоиндолизина	220
2.7.10.	Синтез 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетразина	222
2.7.11.	5,10,15,20-Тетрафенилпорфирины	224
2.7.12.	Синтез 5,10,15,20-тетрафенилпорфина	227
2.7.13.	Синтез 5,10,15, 20-тетракис(4'- нитрофенил)порфина	229
2.7.14.	Синтез 5,10,15,20-тетракис(4'-бромфенил)порфина	230
	Приложение	232
	Таблица 1. Плотности и концентрации растворов серной кислоты при 20° С	232
	Таблица 2. Плотности и концентрации растворов азотной и соляной кислот при 20° С	233
	Таблица 3. Плотности и концентрации водных рас- творов гидроксидов натрия и калия при 20° С	234
	Таблица 4. Характеристические частоты в инфра- красных спектрах	235
	Список рекомендуемой литературы	239

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Цель практикума по органической химии – закрепление теоретических положений курса путем практического получения органических соединений и ознакомления с их свойствами.

Не менее важная цель состоит в освоении основ химической лабораторной техники и безопасных методов работы с химическими веществами и лабораторным оборудованием. Практикум также подразумевает ознакомление с некоторыми современными физико-химическими методами разделения и анализа органических соединений.

В пособии представлены описания синтезов, выполняемых студентами химико-технологических вузов химических и химико-технологических специальностей, подготовка которых осуществляется по двухуровневой системе бакалавриата и магистратуры.

В книге представлены наиболее важные типы синтезов, используемых в органической химии. Это реакции нуклеофильного замещения у  $sp^3$ - и  $sp^2$ -гибридного атома углерода, процессы электрофильного замещения ароматических бензoidных соединений, реакции восстановления ароматических нитросоединений, синтез и последующие превращения diaзосоединений, реакции окисления, конденсации, а также методы синтеза и очистки гетероциклических соединений. Каждый из перечисленных разделов начинается с краткого теоретического введения, имеющего целью напомнить основные особенности протекания описанных далее реакций. Затем приводятся конкретные методики синтеза тех или иных соединений, даются пояснения, необходимые для ясного понимания того, как, зачем и почему выполняется та или иная операция при синтезе препаратов и, наконец, даются контрольные вопросы по изучаемой теме.

Критериями при подборе задач были следующие положения:

- 1) синтез должен быть основан на таких химических превращениях, теоретические представления о которых даются в лекционном курсе по органической химии;

- 2) лабораторная работа не должна в общей сложности занимать более 6 часов;
- 3) В синтезах используются доступные, малотоксичные и как можно менее огнеопасные реактивы и растворители;
- 4) Синтез проводится с применением простого лабораторного оборудования, однако полный набор задач, который будет выполнен студентом в практикуме, должен охватить основные методы получения, разделения и очистки органических веществ.

Каждый синтез снабжен пояснениями, которые помогают студенту проводить его теоретически осознанно.

Изучение теоретических основ синтеза и пояснений к нему обязательно должно предшествовать экспериментальному выполнению работы.

Сдавая коллоквиум и отчитываясь перед преподавателем о проделанной работе, студент должен уметь ответить на контрольные вопросы, помещенные после пояснений к синтезу. Для ответов на некоторые из них необходимо использование материала лекционного курса, учебников [1 – 3] и справочников [4 – 8], список которых приводится в конце пособия. Для углубленного освоения техники органического синтеза можно рекомендовать руководства [9, 10].

В заключение следует отметить, что данное руководство представляет собой расширенный и переработанный вариант практикума Б. Г. Гнедина, Р. А. Петровой и О. А. Голубчикова *Синтезы органических соединений*, СПб.: НИИ химии СПбУ, 2002. 178 с.



# 1. ОБЩИЕ ПРАВИЛА И МЕТОДЫ РАБОТЫ

## 1.1. ПЛАНИРОВАНИЕ РАБОТ И ВЕДЕНИЕ РАБОЧЕГО ЖУРНАЛА

Практическая работа по выполнению любого синтеза состоит из двух частей: подготовительной, выполняемой студентом заранее, до лабораторных занятий, и экспериментальной, выполняемой в часы лабораторного практикума.

Подготовительная часть включает в себя выполнение следующих этапов:

1. Ознакомление с прописью получения заданного вещества. Пропись может быть взята из этого пособия или из какого-либо другого руководства по указанию преподавателя.
2. Детальное изучение по справочнику свойств всех химических реагентов, которые используются в работе, а также свойств целевого продукта. Особое внимание обращают на опасные свойства исходных веществ и продуктов всех реакций.
3. Расчеты фактически применяемых мольных отношений реагентов во всех реакциях, выявление реагентов, взятых в избытке (и, соответственно, в недостатке) по сравнению с их стехиометрическими количествами. Перерасчет количеств исходных веществ в том случае, если преподавателем предложено исходить из иных количеств реагентов по сравнению с указанными в руководстве. Расчет теоретического выхода продукта в граммах.
4. Составление плана экспериментальной части работы.

Экспериментальная часть планируется, исходя из пяти этапов:

1. Очистка исходных веществ, приготовление растворов требуемых концентраций, катализаторов.
2. Проведение основной реакции синтеза.
3. Выделение неочищенного продукта из реакционной смеси.
4. Очистка полученного вещества и оценка степени его чистоты путем сравнения экспериментально найденных физических констант ( $T_{пл}$ ,  $T_{кип}$ , показателя преломления  $n_D^{20}$ , по-

ложений максимумов полос и величин молярных коэффициентов поглощения  $\varepsilon$  в электронных спектрах и т. д.) с табличными.

5. Взвешивание продукта. Расчет практически полученного выхода в процентах от теоретического.

Результаты подготовительной и экспериментальной частей работы записываются в рабочий журнал по приведенной ниже форме.

Без оформления в рабочем журнале подготовительной части работы студент к экспериментальному выполнению синтеза не допускается.

### **1.1.1. Форма ведения записей в лабораторном журнале**

Работа № . . .

Синтез (указывается заданное вещество) . . .

Руководство: (указывается: автор (авторы) книги, ее название, место и год издания, страница). . .

Уравнение основной реакции: . . .

[Приводятся уравнение химической реакции, в результате которой получается заданное вещество или уравнения нескольких последовательных реакций, если синтез многостадийный. Механизмы процессов здесь не приводятся.]

Побочные реакции: . . .

[Реакции, проходящие наряду с основной, в результате которых выход целевого продукта уменьшается, называются побочными. Такими реакциями, например, являются трудно контролируемые процессы окисления, приводящие к образованию высокомолекулярных продуктов окисления (смола). В некоторых случаях побочные реакции хорошо известны. Чтобы правильно их указать, следует изучить теоретические основы и пояснения к синтезу.]

В результате подготовительной работы должны быть заполнены таблицы 1, 2 и четыре графы таблицы 3 (1 – 3, 5). Графы 4, 6 и 7 в таблице 3 заполняются после окончания выполнения экспериментальной части работы. Вид таблиц показан на следующей странице.

### 1.1.2. Пояснения к составлению таблиц

*Таблица 1, графы 3, 4, 5.* Данные о свойствах веществ можно найти в “Справочнике химика”, т. II или в справочнике “Свойства органических соединений” под ред. А. А. Потехина (выходные данные справочников см. в списке литературы на последней странице).

*Таблица 1, графа 6.* Данные о плотностях растворов кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ) и щелочей приведены на с. 232 – 234, для других веществ см. “Справочник химика”, т. III, с. 496 – 550.

**Таблица 1.** Свойства исходных веществ

№ п/п	Название вещества, формула	Молекулярная масса, $M$	$T_{\text{пл}},$ °C	$T_{\text{кип}},$ °C	Плотность жидкого вещества или раствора, $\text{г/см}^3$	Содержание основного вещества (реактанта) в используемом реактиве (мас. доля, %)	Растворимость вещества в воде и/или других растворителях
1	2	3	4	5	6	7	8

Следует иметь в виду, что в качестве реактивов в лаборатории органической химии могут иметься в наличии концентрированные кислоты, плотности растворов которых, а значит и концентрации, отличаются от тех, которые требуются по методике. Поэтому в графах 6 и 7 табл. 1 следует записывать величину плотностей и концентраций только реально используемых реактивов. Эти величины указаны на склянках с кислотами или на специальной табличке.

*Таблица 1, графа 7.* Содержание основного вещества в органических реактивах условно принимают равным 100 %, если нет другой надписи на этикетке. В действительности содержание основных веществ в реактивах марок “ч” (“чистый”) и “ч. д. а.” (“чистый для анализа”) колеблется в пределах 95 – 98 %.

*Таблица 1, графа 6.* Данные о растворимости вещества в

воде и/или других растворителях см. в “Справочнике химика”, т. III.

Таблица 2, графы 3, 4, 5. В описаниях синтезов всегда бывают указаны массы ( $m$ ) необходимых твердых веществ. Их можно сразу занести в графу 5 табл. 2.

**Таблица 2.** Расчет количеств исходных веществ

№ п/п	Реактив	Рекомендовано в руководстве (Предложено взять руководителем)				
		Объем жидкого вещества или раствора, мл	Масса жидкого вещества или раствора, г	Масса реагента, г	Количество реагента, моль	Избыток реагента, моль
1	2	3	4	5	6	7

В случае использования жидких веществ в методиках бывают указаны либо только их объемы ( $v$ ), либо только их массы. Для расчета величин, необходимых для заполнения граф 3 и 4, пользуются формулой  $m = v \cdot d$ , где  $d$  – плотность жидкости, взятая из графы 6 табл. 1.

Таблица 2, графа 6. Количество вещества в молях вычисляют по формуле:

$$\text{Кол. в-ва (моль)} = m_{\text{осн}} / M,$$

где  $m_{\text{осн}}$  – масса основного вещества (реагента) в навеске реактива, необходимой для проведения синтеза,  $M$  – относительная молекулярная масса реагента.

Массу основного вещества в реактиве принимают равной массе самого реактива независимо от того, является этот реактив твердым телом или жидкостью. Однако в случае растворов  $m_{\text{осн}}$  (в граммах) рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{осн}} = P \cdot m_{\text{р-ра}} / 100,$$

где  $P$  – массовая доля растворенного вещества в растворе (из

графы 7 табл. 1), %,  $m_{p-ра}$  – масса раствора, г.

Пример. По методике требуется взять 10 мл соляной кислоты с плотностью  $1,19 \text{ г/см}^3$ . Какое количество HCl содержится в этом объеме кислоты? По табл.е (Справочник химика, т. III, с. 507) находим, что концентрация соляной кислоты с плотностью  $1,19 \text{ г/см}^3$  при  $20^\circ \text{C}$  равна 38,3 %.

Масса 10 мл концентрированной соляной кислоты равна:  $10 \cdot 1,19 = 11,9 \text{ г}$ . Масса HCl в этом растворе:  $11,9 \cdot 38,3/100 = 4,56 \text{ г}$  (графа 5 табл. 2).

Количество HCl равно:  $4,56/36,5 = 0,125 \text{ моль}$  (графа 6 табл. 2).

Если в лаборатории используется кислота с плотностью  $1,17 \text{ г/см}^3$ , содержащая при  $20^\circ \text{C}$  34,2 % HCl, то для того, чтобы ввести в реакцию необходимое количество HCl (0,125 моль), нужно взять:  $4,56 \cdot 100/34,2 = 13,3 \text{ г}$  или  $13,3/1,17 = 11,4 \text{ мл}$  этой кислоты. Таким образом, в графы 3 и 4 табл. 2 должны быть записаны числа 11,4 и 13,3, соответственно.

Преподаватель может задать студенту другие количества исходных реагентов вместо тех, которые приводятся в методике синтеза. Количества, массы и объемы исходных веществ, рассчитанные в соответствии с указанием преподавателя, помещаются в соответствующих графах табл. 2 в скобках после величин, рассчитанных согласно методике.

В табл. 1 и 2 должны быть внесены все вещества, которые используются в ходе работы (кроме воды).

**Таблица 3.** Свойства и расчет выхода продукта

№ п/ п	Реактив	Свойства продукта ( $T_{пл}$ , $T_{кип}$ , плотность, коэффициент преломления, растворимость)		Теоретический выход, г	Получено	
		Данные из справочника	Определено в работе		г	Выход в % от теоретического
1	2	3	4	5	6	7

*Таблица 3, графа 3.* Заполняется с использованием данных

из “Справочника химика”, т. II или “Справочника органических соединений” под ред. А. А. Потехина.

Одной из физических констант жидкого вещества является его показатель преломления  $n_D^{20}$ . Показатели преломления органических соединений можно найти в “Справочнике химика”, т. IV или в справочнике А. А. Потехина.

*Таблица 3, графа 5.* Теоретический выход продукта (ТВ) рассчитывается, исходя из предположения, что исходное вещество, взятое в недостатке по сравнению с количеством, требующимся по уравнению основной реакции, полностью прореагировало с образованием целевого продукта.

*Таблица 3, графа 7.* Практический выход (ПВ) в % от теоретического (ТВ) рассчитывается по формуле:

$$\text{ПВ} = m_n \cdot 100 / \text{ТВ} \%,$$

где  $m_n$  – масса полученного вещества в граммах.

### **1.1.3. План экспериментальной работы. Отчет о выполнении работы**

Перед проведением экспериментальной работы необходимо четко представить себе всю последовательность действий в ходе ее выполнения. Для этого составляется план работы.

План состоит из четырех пунктов, соответствующих четырем этапам экспериментальной части работы (см. выше). В каждом пункте записываются планируемые операции, вычерчивается схема необходимой установки, указываются используемые вещества, оптимальные условия и время, требующееся для проведения операций, безопасные приемы работы.

Методика, переписанная из руководства, не может заменить плана работы.

Отчет о выполнении работы

Отчетом о выполнении работы являются:

- а) результаты подготовительной части работы, оформленные в виде таблиц и схем установок;
- б) результаты экспериментальной части работы в виде данных, характеризующих количество полученного продукта

(выход в % от теории, графы 6 и 7) и его чистоту (экспериментально полученные физические константы, спектры, хроматограммы);

в) записи наблюдений в ходе эксперимента.

В рабочем журнале должны быть зафиксированы:

а) результаты всех измерений: массы веществ, объемы жидкостей, температуры в ходе выполнения различных операций, продолжительности операций;

б) все действия экспериментатора, которые отличались от запланированных, например, продолжительность перерывов в работе, применение других растворителей и т.п.;

в) наблюдения за изменениями, происходящими в ходе реакций (изменение температуры, цвета, выделение газов, выпадение осадка);

г) зарисовки схем всех установок, использованных в работе;

д) анализ возможных потерь веществ в ходе синтеза.

Если при выполнении синтеза была применена точно такая же установка, которая уже была ранее изображена (при составлении плана данной работы или в отчете по одной из предыдущих работ), то ее вновь не перерисовывают, а дают соответствующую ссылку.

Записи рекомендуется делать сразу в рабочем журнале без использования черновиков. Надо избегать вредной привычки записывать результаты измерений (например, взвешиваний) на случайных отдельных листках бумаги.

## 1.2. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

### 1.2.1. Общие правила работы

Работа студентов в лаборатории разрешается в часы, отведенные по расписанию. Работа в дополнительное время допускается под наблюдением преподавателя или лаборанта по согласованию с преподавателем.

Все лица, приступающие к выполнению синтетических работ, проходят инструктаж и сдают зачет по технике безопасности в объеме настоящих правил. Лицо, прошедшее инструктаж, расписывается в специальной тетради, фиксируя тем самым обязательство не нарушать установленных правил по технике безопасности и знание возможных последствий, связанных с их нарушением.

**Без инструктажа по технике безопасности к выполнению лабораторных работ никто не может быть допущен.**

Не разрешается входить в лабораторию в верхней одежде, принимать в лаборатории пищу, пить воду, взятую из водопроводного крана.

Работа в лаборатории органической химии требует большой внимательности, аккуратности и осмотрительности.

Работающий обязан заранее ознакомиться с наиболее характерными свойствами тех веществ, которые он будет использовать в синтезе, обращая особое внимание на вредные и опасные из них.

Передвигаться по лаборатории следует неторопливо и осмотрительно, особенно в тех случаях, когда вы переносите сосуды с кислотой, щелочью, бромом и т.п.

Работать в лаборатории органической химии необходимо в халате. Работающий обязан соблюдать чистоту как на своем рабочем месте, так и в местах общего пользования.

Все сотрудники кафедры и работающие студенты должны уметь пользоваться защитными средствами, средствами огнетушения и уметь оказывать первую помощь пострадавшим. В



лаборатории должна иметься аптечка.

Категорически запрещается выносить химические реактивы из лаборатории.

### **1.2.2. Правила обращения с ядовитыми и едкими веществами**

Необходимо при всех работах соблюдать максимальную осторожность. Несчастные случаи почти всегда происходят в результате неосведомленности, невнимательности или небрежности работающего.

Химические опыты выполняются с количествами реактивов, указанными руководителем. Концентрации исходных веществ и условия проведения опыта также согласуются с руководителем.

Не ставьте ни одного опыта и не пускайте в дело ни одной установки без предварительной проверки. Всякие изменения в постановке опытов допустимы только после предварительного согласования с преподавателем.

Беря вещество для опыта, внимательно читайте этикетку. Необходимо также проверять вещество по качественным признакам (цвет, консистенция, плотность и др.) прежде чем использовать его для реакции.

При отмеривании кислот, растворов щелочей и солей из склянок общего пользования пользуйтесь мерными цилиндрами, предназначенными для данного реактива (надпись на склянке и на мерном цилиндре должна быть одна и та же). При использовании цилиндра с другой надписью его следует вымыть водой и высушить перед использованием и после него.

Концентрированную серную кислоту, олеум, хлорсульфоновую кислоту, нитрующую смесь наливают только в сухую посуду.

При смешивании кислот с водой следует приливать кислоту к воде, а не наоборот. При смешивании разных кислот более плотную всегда приливают к менее плотной.

При попадании на кожу концентрированных минеральных или органических кислот их быстро смывают большим количе-

ством холодной воды, а затем раствором соды. При попадании большого количества кислоты на одежду ее следует быстро снять, а затем уже принимать меры по удалению кислоты с кожного покрова.

Нельзя брать голыми руками едкие щелочи и щелочные металлы. Следует избегать попадания на кожу органических веществ, так как многие из них могут причинить серьезные ожоги (фенол и его производные) или вызвать раздражение кожного покрова (нитросоединения).

При измельчении едких щелочей, натронной извести, сернистого натрия, солей хромовой кислоты и других едких и ядовитых веществ необходимо применять меры для избежания попадания пыли в дыхательные органы (респиратор) и глаза (защитные очки). Едкие вещества в малых количествах следует измельчать в глубокой ступке или завернуть измельчаемые куски в тряпку.

При попадании щелочи на кожу ее смывают большим количеством воды и затем нейтрализуют слабым раствором борной или уксусной кислоты.

Необходимо помнить, что при попадании на кожу твердой щелочи или ее концентрированного раствора болевые ощущения наступают не сразу, а при разрушении кожного покрова, т.е. когда уже образовалась язва.

Если в глаза попала кислота или щелочь, следует промыть их большим количеством воды и немедленно обратиться в травмпункт.

Особую осторожность следует проявлять при работе с бромом, который при вдыхании паров вызывает общее отравление и поражает легкие, а при попадание на кожу – долго незаживающие язвы.

Бром, попавший на кожу, следует удалить тряпкой или фильтровальной бумагой и обожженное место тщательно промыть раствором восстановителя (бисульфита, сульфита, тиосульфата).

Пролитый бром следует не собирать тряпкой, а залить раствором восстановителя и затем убрать.

При отравлении парами брома следует нюхать разбавленный раствор аммиака и выйти на свежий воздух.

Все процессы, сопровождающиеся выделением вредных газов или паров, следует проводить в вытяжном шкафу.

Наблюдение за операциями, в которых возможны выбросы или разбрызгивание веществ, проводятся через предохранительные очки, прозрачный экран или через опущенное стекло в вытяжном шкафу.

При проведении таких операций не следует наклоняться над реакционным сосудом, находящимся на столе или в вытяжном шкафу.

Чтобы установить запах вещества в реакционном сосуде, надо осторожным движением ладони направить к себе газы или пары, но не вдыхать их полной грудью.

Пробирку, в которой нагревается жидкость, следует держать отверстием в сторону, а не к себе или соседу, так как жидкость вследствие перегрева нередко выбрасывается из пробирки. Во избежание этого пробирку следует греть не только снизу, а подогревать при встряхивании все ее содержимое.

При проведении процессов, сопровождающихся выделением большого количества тепла (смешивание концентрированной серной кислоты с водой, азотной кислотой и т.п.), нужно пользоваться тонкостенной химической посудой, так как толстостенные сосуды (склянки, банки и др.) от резкого нагревания растрескиваются. Исключение составляет фарфоровая посуда.

Если в помещении по какой-либо случайности создается высокая концентрация ядовитого газа или пара (например, разбилась большая склянка с бромом, олеумом, соляной кислотой и т.п.), дежурный лаборант или преподаватель поступают следующим образом:

- 1) приказывают присутствующим, задержав дыхание, немедленно, сохраняя спокойствие, покинуть загазованное помещение;
- 2) надевают противогаз и ликвидируют источник поступления ядовитых газов, предварительно открыв окна и устроив

сквозняк.

Если разбился ртутный термометр и ртуть разлилась по столу или полу, следует обязательно поставить в известность об этом преподавателя или лаборанта. Все рассыпавшиеся капельки ртути тщательно собирают в специально предназначенный для этого сосуд с водой. Для этого применяют амальгмированную медную проволоку или амальгмированную цинковую пластинку. Перед сбором ртути медь обрабатывают концентрированной азотной, а цинк – уксусной кислотой.

### **1.2.3. Правила при работе с огнеопасными веществами**

При работе с легковоспламеняющимися веществами всегда нужно помнить об опасности возникновения пожара и принимать меры предосторожности.

В лаборатории должны иметься и быть расположены в легкодоступных местах противопожарные средства: огнетушители, ящики и железные сосуды с песком, одеяла.

Нагревание органической жидкости или раствора в органическом растворителе можно проводить только в колбе с обратным холодильником.

Подогрев при этом должен осуществляться с помощью подходящего типа бани: водяной, воздушной, песчаной, масляной или на электроплитке с закрытой спиралью.

Категорически запрещается нагревать жидкости в стеклянных сосудах на открытом пламени.

В порядке исключения допускается кипячение трудновоспламеняющихся жидкостей в термостойкой стеклянной посуде на металлических сетках, подогреваемых снизу пламенем горелки (перегонка галогенпроизводных, нитросоединений, и т.п.)

Нельзя упаривать растворы веществ в органических растворителях из стаканов, фарфоровых чашек или открытых колб. Растворители из таких растворов можно удалять только путем отгонки с применением холодильников.

Отгонку диэтилового эфира, особенно пожароопасного вещества, следует проводить вдали от огня, подставляя под пе-

регонную колбу водяную баню, заранее нагретую на другом столе. На том столе, где идет работа с эфиром, зажигать горелки запрещается.

Горючие жидкости нельзя держать вблизи зажженных горелок. Переливание или фильтрование легковоспламеняющихся жидкостей можно проводить только при отсутствии на рабочем месте источников открытого огня.

Нельзя выливать в раковины нерастворимые в воде горючие жидкости. Их выливают в специальные бутылки для сбора отходов органических растворителей.

Если пролито значительное количество легковоспламеняющейся жидкости, необходимо погасить горелки, собрать жидкость тряпкой в какой-либо сосуд и затем проветрить помещение.

В случае воспламенения горючей жидкости во время работы следует:

- а) погасить горелку (если горелка окружена огнем, выключить газ общим краном лабораторного стола);
- б) убрать сосуды с огнеопасными веществами;
- в) очаг огня изолировать от воздуха, плотно закрыв его полотенцем, одеялом или засыпав песком.

В более сложных случаях можно воспользоваться огнетушителем, при крайней необходимости вызвать пожарную команду.

Если загорится одежда:

- а) не бежать;
- б) гасить пламя путем завертывания в одеяло (это должны сделать люди, находящиеся рядом с пострадавшим);
- в) если рядом нет никого, кто мог бы оказать помощь, нужно упасть на пол и, перекатываясь по нему, сбить пламя с одежды.

Нельзя оставлять без присмотра включенные нагревательные приборы (горящие горелки, электроплитки и т. п.) даже на короткое время.

Запрещается пользоваться неисправными газовыми горелками (копящее желтое светящееся пламя, проскок пламени

внутри горелки, воспламенение газа до входа в горелку).

Не зажигать спички и не пользоваться электровыключателями, если в помещении чувствуется запах газа. Немедленно поставить об этом в известность лаборанта или преподавателя.

#### **1.2.4. Правила при работах, которые могут сопровождаться взрывами или выбросами веществ**

При работе с сосудами, в которых создается вакуум (перегонка под вакуумом), следует обязательно надевать защитные очки или защищаться экраном из органического стекла. Последняя мера предосторожности должна применяться также при определении температуры плавления вещества, плавящегося выше  $180^{\circ}\text{C}$  в приборе, наполненном концентрированной серной кислотой.

Окислители (бертолетову соль, хромовый ангидрид, бихромат, перманганат калия) следует измельчать в чистой сухой посуде.

При работе с металлическим натрием:

а) брать металл пинцетом, но не руками;

б) резать натрий следует на листе фильтровальной бумаги.

Неиспользованные кусочки и обрезки натрия нельзя выбрасывать в раковину или в ведра для отходов; их следует сдать лаборанту, который поместит их в специальную банку с керосином.

При работе с масляными банями не допускать попадания в них воды. Даже небольшое количество воды при попадании под слой нагретого масла моментально вскипает, и происходит энергичное разбрызгивание горячей жидкости.

Нельзя нагревать вещества, а также вести химические реакции и перегонку жидкостей в герметически, наглухо закрытых установках.

Проводя экстрагирование, нельзя смешивать горячую реакционную смесь с экстрагирующим растворителем во избежание бурного испарения последнего. Это может сопровождаться взрывом и пожаром.

При нагревании с обратным холодильником или при пере-

гонке вещества, затвердевающего в холодильнике, нужно следить за тем, чтобы трубка холодильника не забивалась, ибо это может привести к разрыву сосуда.

### **1.2.5. Правила обращения со стеклом**

При разламывании надрезанных стеклянных трубок и палочек, чтобы не порезать руки краями стекла, необходимо растягивать трубку в стороны, стремясь как бы разорвать ее. Концы обрезанных трубок и палочек обязательно оплавляются.

Вставляя стеклянную трубку в пробку или надевая на нее резиновый шланг, следует держать трубку как можно ближе к вставляемому концу. Трубка может сломаться, и по инерции Вы пораните себе руки.

Нельзя упираться колбой в стол, когда вставляете в нее пробку, колба может сломаться. Колбу следует держать в руках за горло как можно ближе к отверстию.

Жидкости, находящиеся в стеклянной посуде, нельзя нагревать на открытом пламени, так как стекло не выдерживает резких колебаний температуры. Исключение составляют пробирки из термостойкого стекла, которые допустимо нагревать в пламени газовой горелки.

Большие колбы и стаканы с нагретой жидкостью нельзя ставить на металлические или керамические поверхности. Необходимо подкладывать под сосуд сухое полотенце или ткань.

Нельзя охлаждать нагретые стеклянные сосуды с концентрированными кислотами (например, приборы для определения температуры плавления) под краном.

## **1.3. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ, ОЧИСТКИ И ИДЕНТИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

### **1.3.1. Перекристаллизация**

#### **Принцип метода**

Твердые органические вещества, выделенные из реакционных смесей, обычно содержат большие или меньшие количества примесей других соединений, т.е. бывают “загрязнены”. Очистка таких веществ обычно осуществляется путем их перекристаллизации из подходящего растворителя или смеси растворителей. Удаление примесей при перекристаллизации основано на том, что разные вещества имеют разную растворимость.

При выборе растворителя для перекристаллизации наиболее важным фактором является температурная зависимость растворимости очищаемого соединения в данном растворителе. В общем случае с увеличением температуры растворимость может как расти, так и падать. Однако для типичных органических соединений растворение представляет собой эндотермическую реакцию, и при высокой температуре они растворяются лучше, чем при низкой. При очистке методом перекристаллизации чем сильнее изменяется растворимость при росте температуры, тем лучше. Кроме того, большое значение имеют различия в растворимостях основного вещества и примесей.

В простейшем виде процесс перекристаллизации заключается в последовательном проведении четырех операций: 1) растворение загрязненного вещества до получения насыщенного раствора при температуре кипения растворителя; 2) фильтрование горячего насыщенного раствора от нерастворенных частиц и пыли; 3) охлаждение профильтрованного раствора, в результате чего из него выпадают кристаллы очищенного вещества; 4) отделение кристаллов от маточного раствора. После высушивания вещество проверяют на чистоту обычно путем определения температуры плавления. В том случае, если продукт недос-



таточно чист, операции перекристаллизации повторяют до тех пор, пока температура плавления вещества после очередной перекристаллизации не останется неизменной.

Причины удаления примесей из загрязненного продукта при его перекристаллизации будут понятны из следующего примера.

Пусть загрязненный продукт содержит 95 % основного вещества А и 5 % примеси Б. Растворимости этих веществ обозначим соответственно  $S_A$  и  $S_B$ ; как правило, эти величины неодинаковы. Для определенного растворителя возможен один из двух вариантов: 1)  $S_B > S_A$  или 2)  $S_B < S_A$ . Очевидно, что в первом случае уже после однократной перекристаллизации в твердом виде выделится чистое вещество А, а примесь Б полностью перейдет в раствор. Второй случай можно иллюстрировать следующим расчетом. Предположим, что растворимости А и Б при 20° С равны, соответственно, 10 г и 3 г на 100 мл растворителя. Если 50 г неочищенного продукта растворить при нагревании в 100 мл растворителя, то в растворе будет содержаться 47,5 г А и 2,5 г Б. При охлаждении раствора до 20° С в маточнике останется 10 г А и 2,5 г Б (вся примесь в растворе!) и получится 37,5 г чистых кристаллов А.

### **Подбор растворителя**

Растворитель, пригодный для перекристаллизации какого-либо вещества, должен отвечать следующим требованиям:

а) вещество должно хорошо растворяться в нем при нагревании и сравнительно плохо – при комнатной или более низкой температуре;

б) примеси должны растворяться в этом растворителе или очень хорошо, или быть практически нерастворимы;

в) очищаемое вещество должно выпадать из растворителя в осадок в виде хорошо образованных кристаллов;

г) остатки растворителя должны легко удаляться с кристаллов очищаемого вещества, т.е. растворитель должен обладать сравнительно низкой температурой кипения.

Растворитель не должен реагировать с очищаемым веществом.

Если по перечисленным критериям подходит несколько растворителей, то окончательный выбор зависит от удобства в работе, меньшей огнеопасности и цены.

Например, следует по возможности избегать применения в качестве растворителя для перекристаллизации диэтилового эфира из-за его повышенной огнеопасности и способности, интенсивно испаряясь, “выползать” по стенкам сосуда. В результате этого происходит не перекристаллизация из насыщенного раствора, а обыкновенное его высыхание, в результате чего очищаемое вещество не отделяется от примесей.

Если нет данных о применимости того или иного растворителя для перекристаллизации полученного вещества, его подбирают опытным путем.

Для этого приблизительно 0,1 г вещества помещают в небольшую пробирку и прибавляют к нему испытуемый растворитель капля за каплей (лучше это делать с помощью градуированной пипетки) при энергичном встряхивании содержимого пробирки. После добавления около 1 мл растворителя (~20 капель) смесь нагревают до кипения, соблюдая предосторожность при работе с легковоспламеняющейся жидкостью.

Если вещество растворилось в 1 мл (или в меньшем объеме) растворителя на холоду или при слабом нагревании, такой растворитель непригоден для перекристаллизации данного соединения.

Если в 1 мл растворителя при кипячении вещество полностью не растворилось, добавляют еще 0,5 мл растворителя и снова нагревают до кипения. Так повторяют при необходимости несколько раз. Если вещество не растворяется в 3 мл кипящей жидкости, следует оставить этот растворитель как непригодный и перейти к испытанию другого.

После полного растворения вещества горячий раствор в пробирке охлаждают и наблюдают, происходит ли выпадение кристаллов. Иногда кристаллы не выпадают из-за образования устойчивого пересыщенного раствора. В этом случае раствор размешивают стеклянной палочкой, потирая ее концом стенку пробирки ниже уровня жидкости. В результате на внутренней

поверхности пробирки образуются микроскопические царапины, а в раствор попадают мельчайшие осколки стекла; и те, и другие служат отличными центрами кристаллизации.

Если вещество не выпадает даже при охлаждении раствора в смеси снега и соли, растворитель не годится для перекристаллизации.

Если кристаллизация при охлаждении происходит, то оценивают количество выпавших кристаллов. Таким способом испытывают несколько растворителей, пока не находят лучший из них.

В том случае, когда вещество очень хорошо растворимо в одном каком-то растворителе и почти нерастворимо в другом, для проведения перекристаллизации с успехом можно использовать смеси этих растворителей. Разумеется, для этой цели подходят только такие жидкости, которые полностью смешиваются друг с другом.

Очищенное вещество растворяют в кипящем “хорошем” растворителе и к кипящему раствору постепенно добавляют горячий “плохой” растворитель до появления слабой мути. Муть тотчас же уничтожают путем добавления небольшого количества первого растворителя и после этого смеси дают охладиться до комнатной температуры. Охлаждение сопровождается выпадением кристаллов. Обычно используют следующие пары: спирт + вода, спирт + бензол, бензол + петролейный эфир, ацетон + петролейный эфир, “ледяная” уксусная кислота + вода.

При выборе растворителя для перекристаллизации некоторую помощь могут оказать следующие обобщения:

1) вещество лучше растворимо в таких растворителях, которые близки к нему по химическим и физическим характеристикам (“подобное растворяется в подобном”);

2) по мере увеличения углеводородной цепи в гомологическом ряду какого-либо функционального производного (например, в ряду спиртов) соединения становятся по растворимости все более и более подобны углеводородам;

3) полярные соединения более растворимы в полярных растворителях и менее растворимы в неполярных.

Хотя эти правила иногда не соблюдаются, ничего лучшего пока не придумали.

### **Практика проведения перекристаллизации**

Практически перекристаллизация осуществляется следующим образом. Вещество помещают в сосуд для растворения, в качестве которого обычно используют небольшую круглодонную колбочку. При перекристаллизации из воды растворение можно проводить в обычном химическом стакане. В том случае, когда предполагают применять горячий растворитель, колбу снабжают обратным холодильником.

К веществу прибавляют растворитель в количестве несколько меньшем, чем это требуется для его полного растворения при кипении. Кипятят содержимое сосуда, соблюдая правила техники безопасности при работе с легковоспламеняющимися жидкостями, и при этом постепенно добавляют ровно столько растворителя, чтобы все вещество растворилось и образовался насыщенный раствор. В случае применения обратного холодильника растворитель прибавляют через капельную воронку, установленную в форштосе или во втором горле колбы.

Нагревать раствор в колбе следует на водяной бане или на плитке с закрытой спиралью.

В горячем насыщенном растворе могут содержаться нерастворимые примеси и окрашенные вещества. Для их удаления к раствору обычно прибавляют активированный уголь. В любом случае возникает необходимость фильтрования горячего раствора. Для того чтобы его профильтровать, воронку с фильтром необходимо все время поддерживать в нагретом состоянии.

Существует несколько способов “горячего” фильтрования легколетучих растворителей.

Небольшое количество горячего раствора часто с успехом удается быстро профильтровать на предварительно нагретой конической воронке через складчатый фильтр.

Простейшим способом фильтрования горячего раствора является также фильтрование его на предварительно нагретой воронке Бюхнера с отсасыванием фильтрата в сухую нагретую

приемную колбу (см. рис. на с. 30).

Существуют также электроплитки с обогреваемым коническим отверстием, в которое вставляется воронка для фильтрации.

Иногда небольшое количество тонкодисперсных частиц активированного угля все-таки проходит через бумажный фильтр. Для предотвращения этого перед фильтрованием в горячий раствор полезно внести немного измельченной фильтровальной бумаги.

Насыщенные водные растворы обычно фильтруют через стеклянные воронки со складчатыми фильтрами. Наружную поверхность воронки при этом обогревают паром, образующимся при кипячении фильтрата. Этот способ подробно описан в работе “Синтез ацетанилида” (с. 88). Легколетучие растворители таким способом фильтровать нельзя.

### **Обесцвечивание горячих насыщенных растворов**

Выше упоминалось о необходимости обесцвечивания полученного насыщенного раствора некоторым количеством активированного угля. Обесцвечивание жидкостей, содержащих в качестве примесей окрашенные высокомолекулярные продукты окисления, происходит в результате преимущественной адсорбции этих продуктов на сильно развитой поверхности пор, которые пронизывают частицы активированного угля. Эта поверхность исключительно велика и достигает для хороших сортов угля величины от 400 до 1200 м<sup>2</sup> на 1 г материала.

Степень адсорбции растворенных веществ связана с их растворимостью: чем меньше растворимость компонента в данном растворителе, тем относительно больше этого компонента адсорбируется на поверхности активированного угля. Из этого следует, что из загрязненных растворов преимущественно адсорбируются смолистые высокомолекулярные вещества, обладающие значительно меньшей растворимостью в воде, чем основной компонент.

Количество добавляемого в раствор активированного угля зависит от его качества и степени загрязнения очищаемого продукта. В большинстве случаев достаточно использовать его

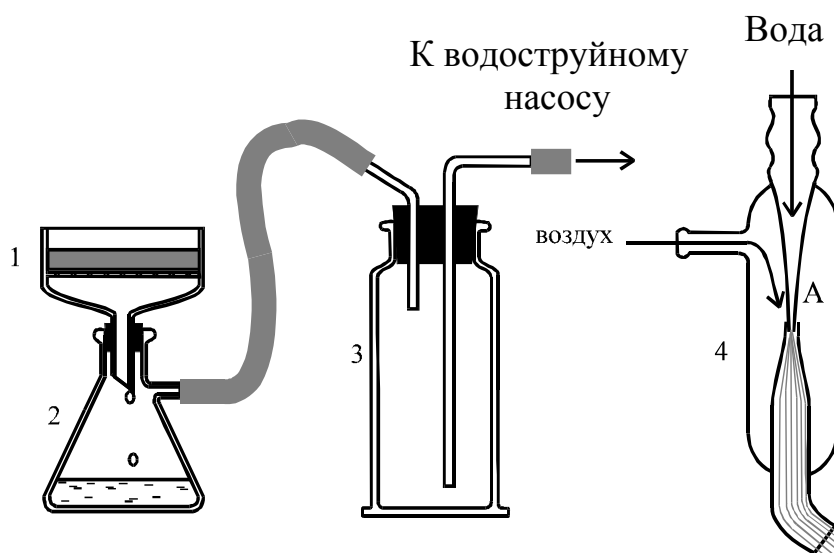
в количестве 2 – 3 % от веса растворенного вещества. Если однократная обработка раствора активированным углем не привела к его полному обесцвечиванию, процедуру повторяют с новой порцией угля.

При обработке окрашенных растворов углем кипячение не обязательно: хороший результат дает, например, пропускание раствора через колонку, заполненную активированным углем, однако при обесцвечивании горячих насыщенных растворов этот прием трудно осуществим.

Наиболее эффективно активированный уголь адсорбирует окрашенные смолистые примеси из водных растворов, однако эту операцию можно проводить и с растворами в органических жидкостях. Хуже всего активированный уголь обесцвечивает загрязненные растворы веществ в петролейном эфире, бензоле, циклогексане и других углеводородах.

### Фильтрация под вакуумом

Фильтрация под вакуумом проводят на воронке Бюхнера. Схема установки (рис. 1) включает в себя саму воронку 1, плотно соединенную с помощью резиновой пробки с толстостенной приемной колбой Бунзена 2. В системе создается пониженное давление с помощью водоструйного насоса 4.



**Рис. 1.** Схема установки для фильтрации под вакуумом: 1 – воронка Бюхнера; 2 – приемная колба Бунзена; 3 – предохранительная склянка; 4 – водоструйный насос

Водоструйный насос обеспечивает разрежение за счет того, что струя воды, выходя с большой скоростью из узкой трубки, засасывает и увлекает за собой пузырьки воздуха. Идеальный водоструйный насос может понизить давление в системе до величины, равной упругости паров воды, которая зависит от температуры. Например, при 10 и 20 °С она равна 9,3 и 17,5 мм рт. ст., соответственно. Однако на практике из-за подсоса воздуха и недостаточного давления воды в водопроводе даже очень хорошие насосы такого разрежения не обеспечивают (остаточное давление в системе обычно на 10 мм рт. ст. выше теоретического).

На перфорированное днище воронки Бюхнера свободно кладут бумажный фильтр, который вырезают в виде круга с диаметром, немного меньшим внутреннего размера воронки. Края фильтра ни в коем случае не должны загибаться и “налезать” на внутреннюю боковую стенку воронки.

Фильтр смачивают несколькими каплями жидкости, входящей в состав фильтруемой суспензии, и включают водоструйный насос. Фильтр должен плотно прилегать к днищу воронки, закрывая все отверстия, а воздух, проходящий через смоченный фильтр, должен создавать ровный слабый шум. Свистящий звук означает прорыв бумажного фильтра.

Суспензию перемешивают и переносят на фильтр при умеренном разрежении, т.е. поток воды, проходящий через водоструйный насос, не должен быть сильным. Фильтрование при умеренном разрежении более эффективно, чем при сильном, т.к. в последнем случае мелкие частички осадка забивают поры бумажного фильтра, что замедляет фильтрование.

Если после выливания в воронку всей суспензии в сосуде кристаллы еще остались, приемную колбу отсоединяют от водоструйного насоса, отливают из нее некоторое количество маточного раствора и смывают им кристаллы, оставшиеся в стакане. При необходимости эту операцию повторяют. Отсасывание продолжают до тех пор, пока большая часть маточника не пройдет через фильтр.

Фильтрование ускоряется, если осадок в процессе отсасы-

вания отжимают плоской поверхностью широкой стеклянной пробки, заделывая возникающие трещины. Не следует разрыхлять осадок, размешивать его – это не ускоряет, а, наоборот, замедляет фильтрование.

Осадок на фильтре обычно промывают чистым растворителем, из которого проводилась перекристаллизация. При этом используют минимальное количество желательно охлажденной жидкости, чтобы избежать потерь вещества в результате растворения. Перед промывкой отсоединяют приемник от водоструйного насоса и наливают на слой осадка несколько миллилитров растворителя. Шпателем осторожно, стараясь не прорвать бумажный фильтр, смешивают промывную жидкость с осадком. Затем снова подключают водоструйный насос и тщательно отсасывают жидкость, снова уплотняя осадок широкой пробкой.

### **Перекристаллизация вещества из легколетучего растворителя**

Вещество, подвергающееся очистке, и небольшое количество растворителя вносят (рис. 2) в колбу 1, снабженную обратным холодильником 2 и капельной воронкой 3. Колбу помещают в горячую водяную баню 4. Наблюдают за состоянием вещества в колбе. Если при кипении растворителя вещество в нем растворилось не полностью, из капельной воронки прибавляют дополнительную порцию растворителя (1 – 2 мл). Так повторяют до тех пор, пока после прибавления очередной порции растворителя не образуется гомогенный (однородный) раствор. Для ускорения растворения колбу вместе с холодильником рекомендуется осторожно покачивать.

Далее можно поступать двояким образом. Если горячий насыщенный раствор не имеет явно выраженной бурой окраски, вызванной присутствием в нем продуктов окисления и осмоления, то, погасив горелку и отсоединив после этого от колбы обратный холодильник, раствор переливают в сухой стаканчик и дают охладиться. Для ускорения процесса охлаждения стаканчик можно поставить в холодную воду. Когда из охлажденного раствора закончится выпадение кристаллов, их от-



фильтровывают на воронке Бюхнера.

В том случае, когда раствор имеет темную окраску, его обесцвечивают активированным углем. Для этого гасят горелку, поднимают колбу над поверхностью горячей воды, дожидаясь прекращения кипения раствора, отсоединяют от колбы обратный холодильник и вносят в раствор порцию активированного угля (20 - 30 мг угля на 1 г растворенного вещества). (Если активированный уголь добавить к кипящей жидкости, а она, как правило, перегрета, в результате энергичного вскипания раствор выбросит из колбы.) Возвращают установку в исходное положение и кипятят раствор с обратным холодильником 5 – 10 минут.

Фильтруют обесцвеченный горячий раствор от угля на предварительно нагретой воронке Бюхнера или другим способом (см. с. 30).

### Сушка органических веществ

Температура, при которой высушивается полученное вещество, должна быть ниже его температуры плавления. При этом следует иметь в виду, что оставшийся в веществе растворитель понижает  $T_{пл}$ .

Для высушивания органического вещества с температурой плавления, превышающей комнатную более чем на  $30^\circ\text{C}$ , обычно применяют сушильный шкаф, в который вещество следует помещать в фарфоровой чашке или в чашке Петри, но не на листе бумаги.

Многие, особенно легкоплавкие, вещества сушат на воздухе. Для этого препарат равномерно распределяют на листе бумаги тонким слоем, накрывают его другим листом бумаги, в

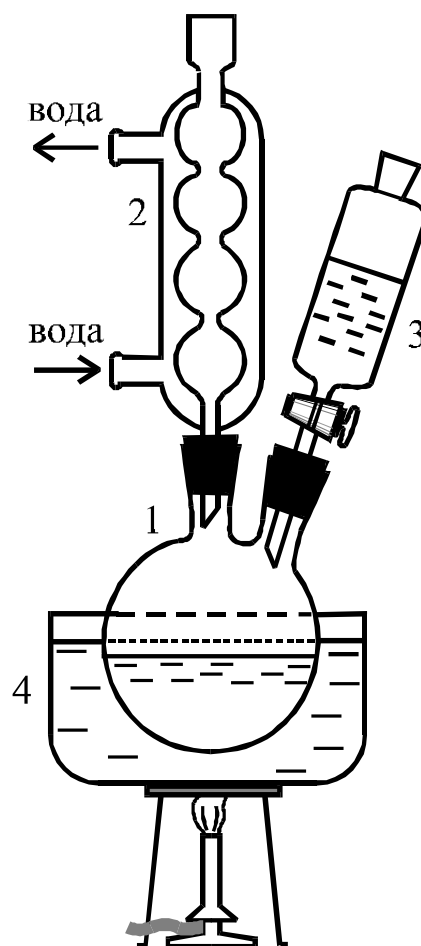


Рис. 2. Установка для нагревания растворов в легколетучих растворителях

котором предварительно прокалывают некоторое количество отверстий, и оставляют в таком виде при комнатной температуре на несколько дней. Под лист чистой бумаги, на котором раскладывают вещество, полезно подложить сложенный в несколько раз лист газетной бумаги.

Критерием полного высыхания (точнее – достижения воздушно-сухого состояния) является постоянство веса высушиваемого образца при взвешивании его через определенные промежутки времени.

### **Определение температуры плавления вещества**

Температурой плавления ( $T_{пл}$ ) твердого кристаллического вещества называется температура, при которой оно начинает переходить в жидкое состояние при атмосферном давлении. Абсолютно чистое индивидуальное вещество имеет строго определенную  $T_{пл}$ . Однако в обычной практике вещество редко удается довести до чистоты, близкой к 100 %, поэтому полное превращение твердого образца в жидкость происходит в некотором температурном интервале  $\Delta T_{пл} = T_k - T_n$ , где  $T_k$  и  $T_n$  – соответственно температуры начала и конца плавления. Эти температуры обычно и указывают при характеристике чистоты полученного вещества (в том числе довольно часто в справочниках, например, в “Справочнике химика”, т. II, для *n*-аминоацетанилида  $T_{пл}$  161 – 162° С, для ванилина 81 – 83 °С и т. п.). Чем чище вещество, тем меньше  $\Delta T_{пл}$ . Практически чистое вещество имеет  $\Delta T_{пл}$  не более 0,5° С. Разность между началом и концом плавления в 1° С свидетельствует о хорошем качестве полученного продукта. Неправильно принимать за температуру плавления среднюю величину  $(T_n + T_k)/2$ .

Примесь любого другого вещества, способного полностью или частично смешиваться с исследуемым соединением, понижает его температуру плавления и, как правило, расширяет температурный интервал  $\Delta T_{пл}$ . Величина  $\Delta T_{пл}$  получается завышенной также из-за неправильного, слишком быстрого нагревания образца.

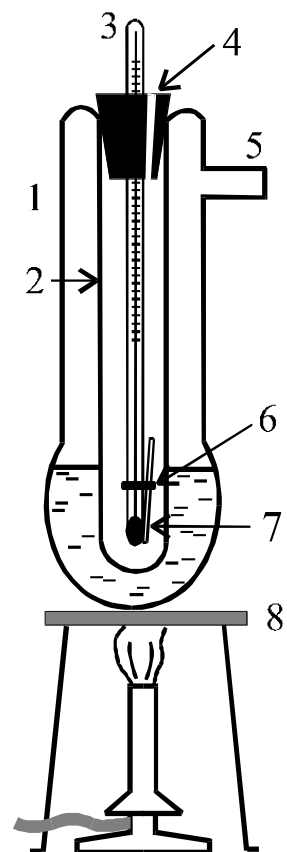
Температура плавления – физическая константа химиче-

ского соединения. Совпадение найденной и табличной величин  $T_{пл}$  служит одним из доказательств природы неизвестного вещества при его идентификации (распознавании).

Прибор для определения температуры плавления изображен на рис. 3. Вещество помещают в стеклянный капилляр 7, который с помощью резинового колечка 6 прикрепляется к термометру 3 так, чтобы столбик вещества в капилляре был прижат к шартику термометра и за его состоянием можно было наблюдать через прозрачные стенки сосудов (1 и 2) и слой концентрированной серной кислоты, находящейся в сосуде 1.

Капилляр представляет собой тонкостенную трубочку длиной 40 – 50 мм и диаметром 0,8 – 1 мм. С одного конца (более узкого) капилляр запаивают, для чего достаточно поднести кончик капилляра к краю нижней части пламени горелки.

Около 0,1 г исследуемого вещества помещают на часовое стекло или на вогнутую поверхность доньшка перевернутого стеклянного стакана и как можно тоньше измельчают кристаллы с помощью стеклянной палочки. Если нет уверенности в том, что вещество совершенно сухое, стаканчик перед помещением на него образца можно слабо нагреть и поддержать измельченное вещество на тепловой поверхности в течение некоторого времени (~ 10 минут). Прикасаются открытым концом капилляра к “горке” измельченного вещества и попавшие внутрь кристаллы проталкивают вниз капилляра, бросая его несколько раз запаянным концом вниз в трубку длиной 60 – 70 см и диаметром около 1 см,



**Рис. 3.** Прибор для определения температуры плавления: 1 – внешний сосуд, заполненный концентрированной серной кислотой; 2 – внутренний пустой сосуд; 3 – термометр, укрепленный с помощью резиновой пробки с боковым вырезом 4; 5 – отвод внешнего сосуда; 6 – резиновое кольцо; 7 – капилляр с веществом; 8 – асбестовая сетка

поставленную вертикально на металлическую, стеклянную или керамическую поверхность. Уплотнение образца в капилляре происходит при ударе о твердую поверхность. При этом из-за упругой деформации стекла капилляр несколько раз подскакивает внутри трубки. Высота столбика вещества в капилляре должна быть 4 – 5 мм (не больше). Чем лучше уплотнено вещество в капилляре, тем точнее определяется температура плавления.

Капилляр прикрепляют к термометру, как об этом было сказано выше, и начинают нагрев прибора, закрепленного в штативе. Если температуру плавления измеряют с целью определения степени чистоты известного продукта, прибор нагревают сначала быстро до температуры приблизительно на 10 °С ниже известной из справочника  $T_{пл}$  чистого вещества. После этого горелку на короткое время отставляют, однако столбик термометра еще продолжает подниматься из-за тепловой инерции. Затем, тщательно дозируя подвод тепла расположением пламени горелки под сеткой, очень медленно поднимают температуру (1 – 2 °С за 1 минуту). Чем медленнее поднимается столбик ртути в термометре, тем точнее может быть измерена температура плавления.

В процессе нагревания наблюдают за состоянием вещества в капилляре. Температуру, при которой столбик вещества в результате появления жидкой фазы начинает разрушаться, уменьшаясь в объеме (“съезживается”), принимают за начало плавления. В этот момент отмечают показание термометра ( $T_H$ ). Еще более замедляют темп нагревания и ждут момента, когда вещество в капилляре полностью превратится в жидкость. Это – конец плавления. Ему соответствует показание термометра  $T_K$ .

Если необходимо определить температуру плавления неизвестного вещества, то, прежде всего, следует убедиться, что оно вообще способно расплавляться при такой температуре, которая лежит в обычных пределах величин  $T_{пл}$  органических соединений (<300 °С). Это можно сделать, нагревая небольшое количество продукта на стеклянной палочке над пламенем го-

релки. Только убедившись в том, что неизвестное вещество плавится на нагретой стеклянной палочке, можно приступить к определению его температуры плавления в капилляре. В этом случае обычно проводят не менее двух испытаний. В первом опыте  $T_{пл}$  определяют ориентировочно при относительно быстром темпе нагревания. Для второго опыта следует использовать вновь набитый капилляр и определить  $T_{пл}$  более тщательно при медленном повышении температуры, как это описано выше.

В приборе, изображенном на рис. 3, заполненном концентрированной серной кислотой, запрещается определять температуры плавления веществ, плавящихся выше 200 °С.

Следует также указать на другие меры предосторожности при работе с прибором для определения температуры плавления, заполненным концентрированной серной кислотой. Определение высоких  $T_{пл}$  (180 – 200 °С) следует проводить в защитных очках или наблюдать за плавлением через защитный экран. Отвод 5 сосуда (рис. 3) при нагреве должен быть обращен в ту сторону, где нет людей. Если капилляр упал на дно внутреннего сосуда, не пытайтесь доставать его с помощью стеклянной палочки и ни в коем случае не переворачивайте прибор! Нельзя охлаждать горячий прибор холодной водой; перед повторным определением температуры плавления прибору надо дать постепенно остыть на воздухе.

### **Контрольные вопросы**

1. На каких различиях в свойствах вещества и примесей к нему основан метод очистки твердого вещества путем перекристаллизации?
2. Как обычно изменяется растворимость органических веществ с изменением температуры?
3. Какими свойствами должен обладать растворитель для того, чтобы быть пригодным для перекристаллизации вещества?
4. Как практически подбирают растворитель, пригодный для перекристаллизации вещества?
5. Как правильно приготовить горячий насыщенный раствор вещества: а) в воде; б) в легколетучем огнеопасном растворителе?

6. Как проводится удаление примесей продуктов осмоления, придающих веществам буро-желтую окраску?
7. Для чего и как проводится “горячее” фильтрование?
8. Какие меры предосторожности должны соблюдаться при внесении активированного угля в раствор?
9. Как и для чего определяют температуру плавления вещества?

### **1.3.2. Перегонка органических жидкостей**

При очистке жидких соединений применяют метод перегонки: при этом вещество превращается в парообразное состояние и в результате последующего охлаждения паров в другом месте вновь возвращается в жидкое состояние.

Необходимым условием применения этого метода очистки является стойкость вещества при его температуре кипения.

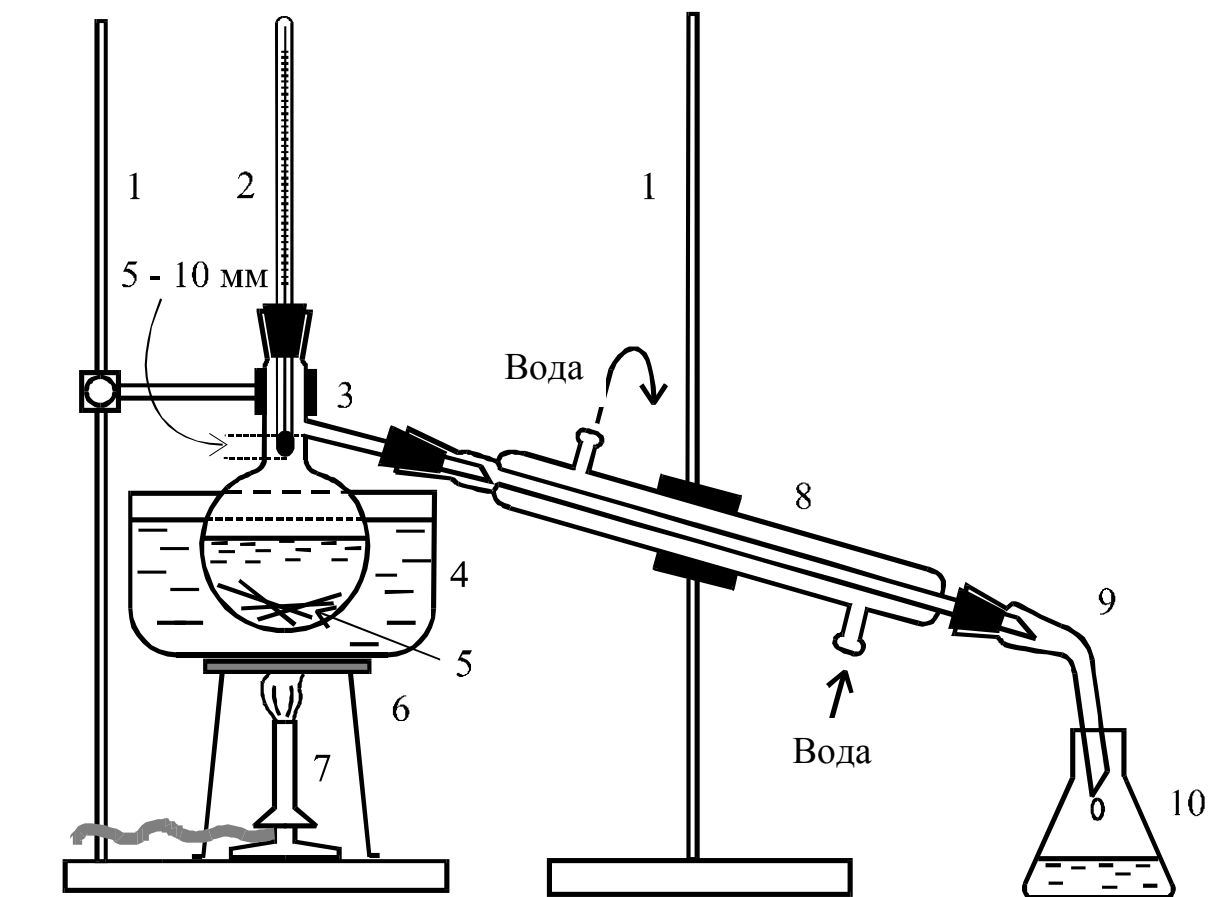
Вещества относительно простого состава, а также легколетучие: углеводороды, спирты, эфиры, низшие кислоты, амины и т. п. перегоняют при атмосферном давлении. Все вещества, переходящие в парообразное состояние с разложением, а также кипящие при очень высокой температуре, перегоняют под уменьшенным давлением. Твердые кристаллизующиеся вещества только тогда подвергаются перегонке, когда очистка кристаллизацией вследствие слишком большой растворимости или других причин не дает хороших результатов.

Перегонка, производится ли она при атмосферном или уменьшенном давлении, имеет целью не только отделение очищаемого продукта от нелетучих примесей, но и служит для разделения смесей летучих веществ, для чего пользуются различием их температур кипения.

#### **Простая перегонка при атмосферном давлении**

Сосудом для перегонки (рис. 4) служит простая круглодонная колба с наклоненной вниз отводной трубкой (колба Вюрца). Термометр укрепляется в шейке колбы при помощи просверленной пробки. Шарик ртути должен полностью находиться в парах вещества, для чего его опускают на 5 – 10 мм ниже отводной трубки. Объем перегонной колбы выбирается

таким образом, чтобы от половины до двух третей ее шарообразной части было наполнено жидкостью. Во избежание неравномерного кипения и перегрева жидкости в колбу перед перегонкой помещают “кипелки” – несколько тонких капилляров или мелкие осколки фарфора. Категорически воспрещается вносить ”кипелки” в перегретую жидкость (бурное вскипание!!! так же, как при добавке активированного угля). Жидкости, кипящие не выше 90 °С, нагреваются обязательно на водя-



**Рис. 4.** Схема установки для простой перегонки жидкостей с температурами кипения ниже 90° С: 1 – штатив; 2 – термометр; 3 – колба Вюрца; 4 – водяная баня; 5 – “кипелки”; 6 – треножник; 7 – газовая горелка; 8 – прямой водяной холодильник (холодильник Либиха); 9 – аллонж; 10 – приемная колба

ной бане (металлический сосуд или тонкостенный стакан, наполненный водой). Температура бани должна быть на 10 – 20° С выше температуры кипения вещества. Правильное регулирование температуры нагревания имеет большое значение,

так как при слишком энергичном подводе тепла происходит перегревание паров и термометр показывает завышенную температуру перегонки.

**При перегонке диэтилового эфира ( $T_{\text{кип}} 36^\circ \text{C}$ ) и растворов, содержащих эфир, во избежание пожара в радиусе 2 м от установки не должно быть источников открытого пламени (горелки, электроплитки). Воду для бани следует нагревать на соседнем столе.**

Жидкости, кипящие выше  $90^\circ \text{C}$ , нагревают на масляной, парафиновой, воздушной бане или на асбестовой сетке. Вещества, имеющие  $T_{\text{кип}}$  до  $150^\circ \text{C}$ , перегоняются с водяным холодильником (см. рис. 4), кипящие выше  $150^\circ \text{C}$  перегоняют с воздушным холодильником без водяного охлаждения. Перегонку обычно проводят описанным ниже способом.

После постепенного нагревания колбы, когда появляются внешние признаки кипения и граница конденсации паров достигает уровня шарика термометра, ртутный столбик быстро поднимается вверх и останавливается при определенной температуре – температуре кипения. Когда  $T_{\text{кип}}$  твердо установится в пределах одного градуса, приемник с первой фракцией заменяют другим, чистым и сухим, предназначенным для сбора ожидаемого вещества, и продолжают нагревать так, чтобы в секунду в приемник падала примерно одна капля. Необходимо все время следить за показанием термометра. Перегонку заканчивают, оставляя в перегонной колбе  $\sim 10\%$  от исходного количества жидкости.

### **Перегонка при уменьшенном давлении (под вакуумом)**

Воздействие повышенной температуры благоприятствует разложению веществ. При атмосферном давлении нагреваемые вещества очень часто разрушают еще до достижения температуры кипения. Такие вещества могут быть очищены перегонкой при уменьшенном давлении (в вакууме), так как при этом они подвергаются действию значительно более низкой температуры.



Из графиков на рис. 5 следует, что температура кипения жидкости падает с уменьшением внешнего давления.

Кипение – это процесс, при котором образование пара происходит не только на поверхности, но и в объеме жидкости. Центрами парообразования служат мельчайшие пузырьки воздуха, которые при обычной перегонке достаточно равномерно образуются либо самопроизвольно, либо с помощью «кипелок». Вакуумированная

жидкость практически не содержит растворенного воздуха и кипит неравномерно, толчками. Поэтому наиболее удобным сосудом для перегонки при пониженном давлении является колба Клайзена, либо изображенная на рис. 6 круглодонная колба 4 в комбинации с насадкой Клайзена 3. Насадка Клайзена с помощью вставленной в нее капиллярной трубки 6 обеспечивает равномерную подачу пузырьков воздуха в перегонную колбу и имеет систему трубок, препятствующую перебрасыванию жидкости в холодильник. Регулировку подачи газа осуществляют с помощью винтового зажима 2, сдавливающего резиновую трубку 1, которой оканчивается капилляр. Если перегоняемые вещества чувствительны к действию кислорода воздуха, его заменяют азотом или углекислым газом. Капилляр вставляется в трубку *a* насадки Клайзена 3. Конец капилляра должен близко прилегать ко дну колбы. В трубку *б* насадки Клайзена вставляют термометр 5 так, чтобы ртутный шарик был несколько ниже отводной трубки. Приемником может служить колба Вюрца. Вакуумную перегонку, как правило, осуществляют с помощью посуды со шлифами, которые экономно покрывают вакуумной

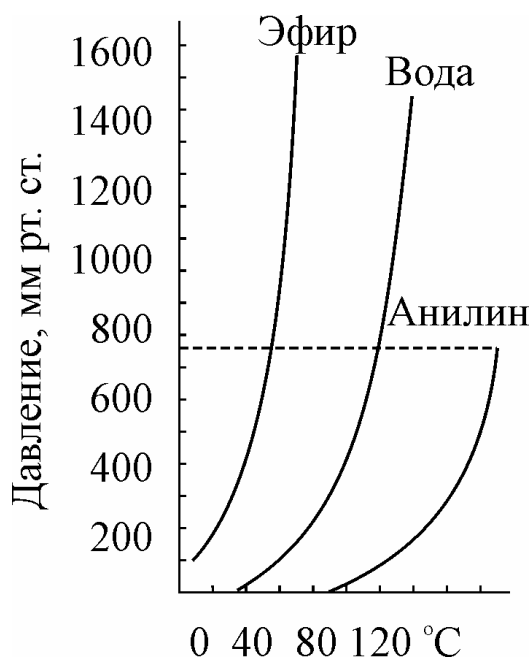
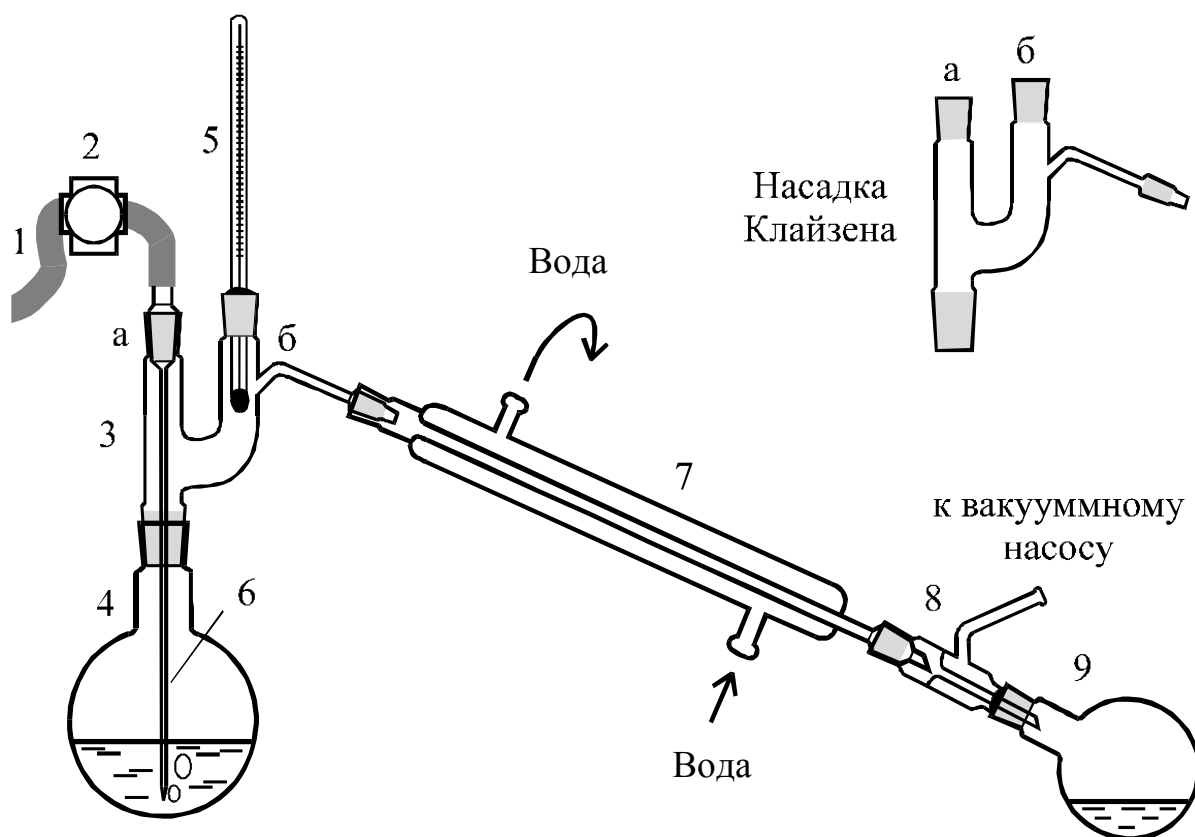


Рис. 5. Кривые зависимости давления пара от температуры (пунктир – уровень атмосферного давления)

смазкой при сборке установки. Правильно смазанный шлиф становится прозрачным.



**Рис. 6.** Схема установки для перегонки жидкостей при уменьшенном давлении (“под вакуумом”): 1 – резиновая трубка, 2 – кран для регулировки подачи пузырьков газа в перегонную колбу, 3 – насадка Клайзена, 4 – перегонная колба, 5 – термометр, 6 – капиллярная трубка, 7 – прямой холодильник, 8 – вакуумная насадка, 9 – приемная колба

Если перегоняемое вещество имеет высокую температуру кипения (150 – 300 °С), колбу Клайзена соединяют непосредственно с колбой Вюрца, а отводную трубку последней с вакуумным насосом. При перегонке жидкостей, кипящих ниже 150 °С, между колбами Клайзена и Вюрца включают холодильник водяного или воздушного охлаждения.

Давление все время должно контролироваться, так как от него зависит температура кипения (см. рис. 5). Непостоянство температуры кипения очень часто является следствием меняющегося во время перегонки давления.

Перед началом перегонки при уменьшенном давлении необходимо убедиться в герметичности установки. Это делается

при помощи манометра. Нагревание надежнее производить посредством бани, к обогреву которой приступают только тогда, когда вакуум уже установлен.

Температура бани должна строго соответствовать температуре кипения вещества. Когда температура кипения данной фракции достигнута, температура бани должна поддерживаться постоянной. Колбу погружают в баню настолько, чтобы поверхность перегоняемой жидкости была ниже уровня теплоносителя. Шар колбы не следует наполнять более чем наполовину.

При перегонке в вакууме никогда не следует забывать о защите глаз. Если лопается вакуумированная колба, это мало чем отличается от взрыва сосуда при избыточном давлении.

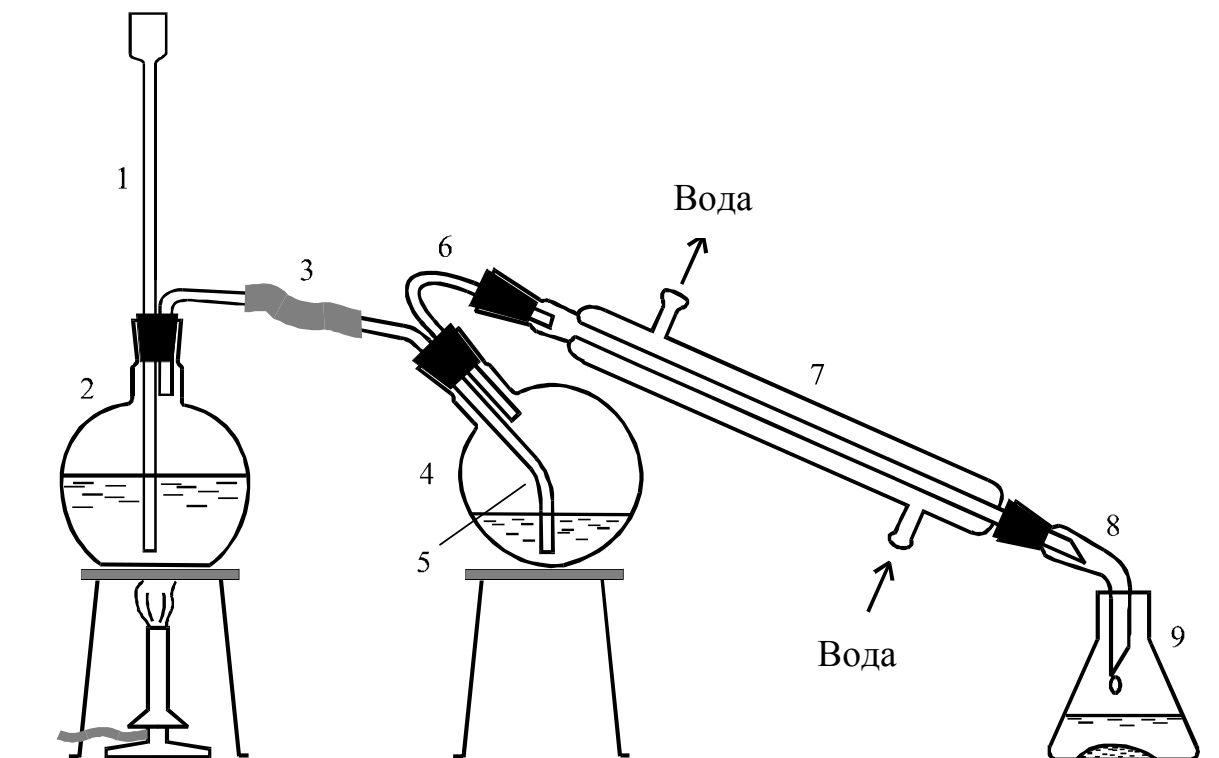
По окончании перегонки во время сброса вакуума жидкость, находящаяся в шарообразной части колбы, под влиянием внешнего давления устремляется в капиллярную трубку, где еще имеется разрежение, и даже в резиновую трубку. Этого можно избежать, осторожно открывая винтовой зажим на резиновой трубке и одновременно увеличивая давление в системе с помощью регулировочного крана, установленного у вакуумного насоса.

### **Перегонка с водяным паром**

Для отгонки многих органических соединений широко пользуются перегонкой с водяным паром. Этот прием применим, когда требуется отогнать нерастворимые в воде органические вещества от неорганических солей или отделить летучие с парами воды соединения от нелетучих. Установка для перегонки с паром изображена на рис. 7.

Колба-парогенератор 2 должна быть заполнена водой не более чем наполовину. Нижний конец предохранительной трубки 1 должен быть погружен в воду. Если произойдет закупорка системы, например, забьется конец вводной трубки 5 или закристаллизовавшийся продукт забьет трубку холодильника, вода будет подниматься по предохраняющей трубке. В этом случае необходимо, соблюдая предосторожность, убрать газовую горелку из-под парообразователя, отсоединить резиновую

трубку 3 от перегонной колбы и устранить причину закупорки.



**Рис. 7.** Схема установки для перегонки с водяным паром: 1 – предохранительная трубка; 2 – колба-парогенератор; 3 – соединительная резиновая трубка; 4 – перегонная колба; 5 – трубка для ввода водяного пара; 6 – выводная трубка; 7 – прямой водяной холодильник; 8 – аллонж; 9 – приемная колба

В качестве перегонной обычно используют круглодонную колбу емкостью не менее 500 мл. Она должна быть поставлена наклонно и заполнена не более чем на  $1/3$  своего объема. Перед началом отгонки перегонную колбу осторожно подогревают горелкой, чтобы избежать накопления в ней конденсата. Трубка 5, по которой водяной пар поступает в колбу 4, доходит почти до дна колбы. Вводимый в колбу водяной пар увлекает с собой образующиеся над поверхностью жидкости пары органического вещества и уносит их в холодильник 7. В холодильнике пары конденсируются, и жидкость через аллонж 8 стекает в приемник 9.

Если дистиллат застывает в холодильнике, то время от времени выключают охлаждающую воду, продолжая пропускать пар через холодильник. При этом вода в рубашке холо-

дильника разогревается и закристаллизовавшееся вещество плавится. Следует избегать проскока пара через холодильник. Это приводит к попаданию ядовитых паров в помещение лаборатории.

Отгонку ведут до тех пор, пока стекающий дистиллат не становится прозрачным. По окончании перегонки, потушив горелку под парообразователем, нужно снять один конец шланга, соединяющего между собой сосуды 2 и 4 во избежание перетягивания содержимого колбы в парообразователь.

Процесс перегонки с водяным паром объясняет закон Дальтона, согласно которому общее давление смеси газов равно сумме парциальных давлений компонентов.

Несмешивающиеся вещества при нагревании в герметически закрытом сосуде образуют насыщенные пары, парциальные давления которых зависят только от температуры и теоретически равны давлению паров чистых компонентов. Иначе говоря, в  $1 \text{ м}^3$  смеси насыщенных паров содержится одновременно такое же количество каждого компонента, какое заключалось бы в  $1 \text{ м}^3$  насыщенного пара каждого из компонентов, взятого в чистом виде. Общее давление над жидкой смесью в этом случае равно сумме парциальных давлений паров всех ее компонентов.

Рассмотрим конкретный пример. При  $98,4^\circ \text{C}$  давление насыщенного пара анилина составляет 43, а воды – 717 мм рт. ст. Анилин практически не растворяется в воде, так же как вода в анилине. Поэтому суммарное давление паров над смесью воды с анилином при этой температуре равно атмосферному:  $43 + 717 = 760$  мм рт. ст. Если давление насыщенного пара жидкости равно атмосферному, она кипит. Следовательно, смесь анилина с водой закипит при температуре ниже, чем температура кипения чистой воды. Для справки, температура кипения чистого анилина равна  $184^\circ \text{C}$ .

Уравнение идеального газа ( $pV = nRT$ ) в приложении к анилину (А) и воде (В) имеет вид:  $p_A V = (m_A/M_A)RT$  и  $p_B V = (m_B/M_B)RT$ , соответственно. Здесь  $V$  – объем смеси паров,  $T$  – температура,  $R$  – газовая постоянная,  $m_A$  и  $m_B$  – массы,  $M_A$  и

$M_B$  – молярные массы,  $p_A$  и  $p_B$  – парциальные давления паров анилина и воды, соответственно.

Принимая во внимание, что объем, занимаемый парами воды и анилина, одинаков, получим:

$$m_A/m_B = (p_A \cdot M_A)/(p_B \cdot M_B) = (43 \cdot 93)/(717 \cdot 18) = 1/3,23.$$

Это значит, что в парах на одну весовую часть анилина приходится 3,23 весовые части воды, т. е. содержание анилина в равновесной смеси паров должно составлять 23,6 %. В реальных условиях соотношение анилин : вода значительно меньше, так как при быстром пропускании водяного пара через реакционную массу давление пара анилина не успевает достичь равновесного значения. Кроме того, анилин, хотя и мало, но все-таки растворим в воде (в 100 г воды растворяется 3,4 г при 20 и 6,4 г при 90° С). Поэтому применять закон Дальтона для системы вода – анилин можно только с известными оговорками.

Понятно, что хорошо растворимые в воде вещества и жидкости, неограниченно смешивающиеся с водой, в принципе, нельзя перегнать с паром.

### **Фракционная перегонка и перегонка с дефлегматором**

Возможности разделения веществ с помощью простой перегонки весьма ограничены. Фактически она позволяет отделить летучие соединения от нелетучих, например, диэтиловый эфир ( $T_{\text{кип}} = 36$  °С) отогнать от анилина ( $T_{\text{кип}} = 184$  °С). Если температуры кипения неограниченно смешивающихся жидкостей различаются менее, чем на 50° С, дистиллат – продукт перегонки – обязательно содержит компонент с высокой температурой кипения (даже если это первые капли дистиллата), а остаток в перегонной колбе (кубовый остаток) – компонент с низкой температурой кипения. Правда его содержание будет значительно меньше, чем в исходной смеси. Поэтому если перегонку повторить несколько раз, можно получить достаточно чистые вещества.

Практически при дробной перегонке поступают следующим образом. Смесь перегоняют, собирая три фракции, обычно

в заранее выбранных температурных интервалах. Например, если перегоняется смесь метилового спирта ( $T_{\text{кип}} = 64 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и воды, температурный интервал, в котором может кипеть такая смесь, равен  $100 - 64 = 36 \text{ }^\circ\text{C}$ . Этот интервал делят на три части. Первую фракцию собирают в пределах  $64 - 76 \text{ }^\circ\text{C}$ , вторую –  $76 - 88 \text{ }^\circ\text{C}$  и третью –  $88 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Первая фракция содержит преимущественно (но не исключительно) метиловый спирт, а последняя – преимущественно воду. Чем больше разнятся температуры кипения компонентов, тем больше объемы первой и последней фракций и тем меньше объем промежуточной.

Далее вновь перегоняют первую фракцию. После того, как температура повторной перегонки поднимется до  $76 \text{ }^\circ\text{C}$ , к кубовому остатку прибавляют вторую фракцию первой перегонки. Может это покажется странным, хотя удивительного здесь ничего нет, но полученная смесь закипает при температуре ниже  $76 \text{ }^\circ\text{C}$ . Поэтому приемник дистиллата меняют только тогда, когда температура вновь не достигнет  $76 \text{ }^\circ\text{C}$ .

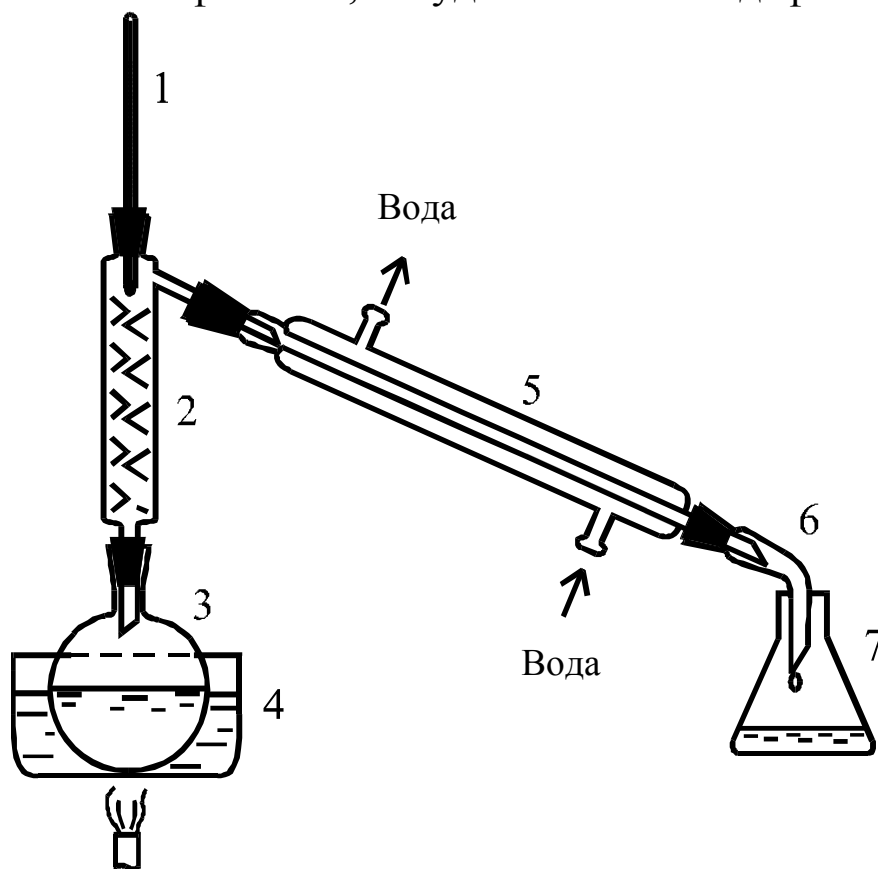
Затем собирают фракцию с температурой кипения до  $88 \text{ }^\circ\text{C}$  и к кубовому остатку прибавляют третью фракцию, полученную при первой перегонке. Вновь жидкость закипает при температуре несколько ниже  $88 \text{ }^\circ\text{C}$ , поэтому приемник пока остается прежним. Третью фракцию собирают, как и первый раз, в интервале температур  $88 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Если промежуточная фракция в результате повторной перегонки остается большой по объему, ректификацию повторяют еще и еще раз.

В конечном счете путем больших затрат времени и труда с помощью фракционной перегонки можно получить практически чистые вещества, даже если они очень близки по температурам кипения. К счастью, существует более приемлемый вариант разделения смесей компонентов с близкими температурами кипения – ректификация.

Самым простым вариантом ректификации является перегонка с дефлегматором (рис. 8).

Дефлегматор 2 – это стеклянная трубка, внутренняя поверхность которой сплошь покрыта выступами для увеличения

площади контакта паров жидкости, поднимающихся из колбы 3, с конденсатом, стекающим обратно. (Конденсат в данном случае называется флегмой, откуда и название “дефлегматор”.)



**Рис. 8.** Схема установки для перегонки с дефлегматором: 1 – термометр; 2 – дефлегматор; 3 – перегонная колба; 4 – водяная баня; 5 – прямой холодильник; 6 – аллонж; 7 – приемная колба

В дефлегматоре горячие пары (предпочтительно компонент с высокой температурой кипения) конденсируются в более холодной жидкости. При этом выделяется теплота, которая расходуется на повторное испарение конденсата, причем предпочтительно его компонента с меньшей температурой кипения. Этот процесс конденсации – испарения многократно повторяется, и из дефлегматора в холодильник 5 поступает пар, обогащенный легколетучим компонентом.

Следует отметить, что эффективность работы дефлегматора тем выше, чем он длиннее, лучше термоизолирован и чем медленнее осуществляется перегонка. Установлено, что перегонка с дефлегматором длиной 1 м соответствует обычной двукратной перегонке. Практически используемые дефлегматоры в



два – три раза короче, поэтому для более-менее удовлетворительного разделения компонентов жидкости перегонку приходится повторять.

Очень простой по конструкции и эффективной в работе является лабораторная ректификационная колонка, представляющая собой стеклянную трубку диаметром 35 – 40 мм длиной 70 – 80 см, заполненную стеклянными колечками диаметром 4 – 5 мм или обрезками трубочек диаметром 2 – 2,5 мм длиной 6 – 7 мм. Таковую колонку, как и дефлегматор, следует хорошо термоизолировать. Примерно половину выходящих из нее паров следует сконденсировать в обратном холодильнике и вернуть назад в колонку в виде флегмы. Вторая половина направляется в прямой холодильник и далее через алонж в приемную колбу. Перегонка с такой колонкой в 5 – 10 раз более эффективна, чем обычная.

Существуют смеси, которые при определенном составе дают пар, не отличающийся по составу от жидкости. Они называются азеотропными и разделить их никакой перегонкой невозможно. Примером азеотропа может служить смесь 95,57 % этилового спирта и 4,43 % воды. Эта смесь, подобно чистому веществу, вся выкипает при постоянной температуре (78,15° С).

Дополнительные сведения по технике лабораторных работ см. в книгах [9, 10].

### **Контрольные вопросы**

1. Какие типы перегонки применяют для разделения и очистки органических жидкостей?
2. Изобразите схему установки для простой перегонки.
3. Какова температурная зависимость давления насыщенных паров органических жидкостей?
4. Что называется кипением? При каких условиях жидкость закипает?
5. В чем особенности перегонки жидкостей под вакуумом?
6. В каких случаях применяют перегонку с водяным паром? Какими свойствами должна обладать органическая жидкость, чтобы она перегонялась с паром?

7. Изобразите схему установки для перегонки с паром.
8. В чем суть фракционной перегонки?
9. Для чего применяют дефлегматор и ректификационные колонки? Каковы принципы их работы?
10. Что такое азеотропные смеси?

### **1.3.3. Хроматография**

Хроматография – это метод разделения, качественного и количественного анализа смесей веществ, основанный на распределении вещества между двумя фазами – подвижной и неподвижной. Подвижная фаза в большинстве случаев – растворитель или газ, неподвижная – сорбент с высокоразвитой поверхностью. Примеры неподвижной фазы – фильтровальная бумага (есть специальная бумага для хроматографии), тонкие порошки оксида алюминия, диоксида кремния, талька, сахара и т.д.

Вариантов хроматографии много, но наибольшее распространение получили адсорбционная, открытая российским ученым М. С. Цветом, газожидкостная, тонкослойная и бумажная. Все они используются в студенческом лабораторном практикуме.

По назначению хроматографию подразделяют на аналитическую – качественный и количественный анализ – и препаративную. В аналитических целях используют и адсорбционную, и газожидкостную хроматографию. В препаративных, для получения индивидуальных веществ, – в основном адсорбционную. Для анализа качественного и количественного состава смесей веществ относительно небольшой молекулярной массы применяют газожидкостную хроматографию.

#### **Газожидкостная хроматография**

В качестве неподвижной фазы в газожидкостной хроматографии применяется инертный носитель с высокоразвитой поверхностью, например, пемза, на которой равномерным тонким слоем распределен высококипящий растворитель, давление паров которого при максимальной рабочей температуре хроматографа практически равно нулю. Это могут быть тяжелые пара-

фины, эфиры полимерных спиртов и т.п. Весьма перспективны в этом отношении жидкие кристаллы. Этим сорбентом равномерно заполняется свернутый в спираль металлический капилляр с внутренним диаметром порядка 1 мм и длиной в метр и более. Колонки готовит завод-производитель хроматографов. В газожидкостном хроматографе колонка термостатируется с высокой точностью, обычно  $\pm 0,1$  °С.

Проба исследуемой смеси веществ ( $\sim 0,001$  мг) с помощью микрошприца «закалывается» в испаритель хроматографа, из которого увлекается потоком инертного газа-носителя – обычно это гелий или азот – в колонку. Скорость потока газа-носителя регулируется и имеет строго определенную величину. Пары компонентов газовой смеси сорбируются растворителем неподвижной фазы, растворяются в нем, а затем десорбируются – переходят в газовую фазу. С потоком газа-носителя вещество переносится на следующий участок колонки, где повторяются процессы сорбции-десорбции.

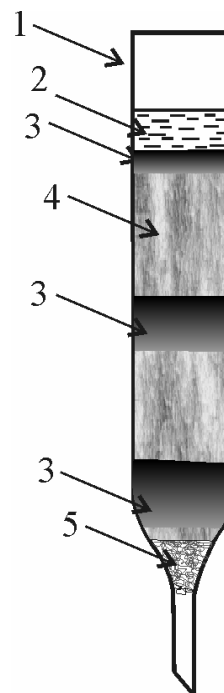
За время перемещения по хроматографической колонке (обычно минуты – десятки минут) сорбция-десорбция повторяется тысячи раз. То есть, как метод разделения веществ газожидкостная хроматография в тысячи раз белее эффективна, чем фракционная перегонка. (То же можно сказать и про адсорбционную хроматографию, см. ниже.) Компонент анализируемой смеси, который лучше сорбируется растворителем неподвижной фазы, медленно перемещается по колонке и выходит из нее последним. Не склонный к сорбции в растворителе неподвижной фазы компонент выходит из колонки первым. На выходе колонки в хроматографе установлен тот или иной детектор, определяющий характеристики газовой смеси, например, ее теплопроводность. Теплопроводность изменяется, если в газе появляются пары исследуемого вещества, и регистрируется в виде хроматограммы, которая фиксирует зависимость теплопроводности от продолжительности процесса хроматографирования. Измерение теплопроводности позволяет регистрировать появление в газе-носителе  $10^{-5}$  –  $10^{-8}$  моль вещества. Более чувствительным является пламенно-ионизационный детектор, который

уверенно регистрирует  $10^{-15}$  моль исследуемого вещества. Анализ данных, полученных в виде бумажных хроматограмм, описан в разделе 2.2.2 (с. 110, 111). Современные хроматографы снабжены персональными компьютерами, которые в автоматическом режиме анализируют качественный и количественный состав исследуемых смесей веществ.

### Жидкостная хроматография

Жидкостная адсорбционная хроматография в принципе похожа на газожидкостную. Исследуемую смесь веществ растворяют в специально подобранном растворителе и раствор выливают в хроматографическую колонку (рис. 9), заполненную мелкодисперсным адсорбентом. После того, как верхний уровень раствора опустится до слоя адсорбента, небольшими порциями начинают приливать растворитель. Обычно в верхней части колонки адсорбируются вещества с большой молекулярной массой и высокой адсорбционной способностью. Эта зона по колонке не движется.

Другие компоненты сложной смеси – менее склонные к адсорбции и более растворимые – движутся с растворителем вниз по колонке и многократно, сотни и тысячи раз, то сорбируются, то растворяются. В результате хорошо растворимые, плохо адсорбирующиеся вещества движутся по колонке быстро, а хорошо адсорбирующиеся, малорастворимые на колонке задерживаются. Растворитель в данном случае называют проявителем. Часто его используют для последовательного вымывания (элюирования) компонентов смеси и называют в таком случае элюентом. Реже, когда на колонке четко проявятся отдельно расположенные зоны компонентов смеси, «колбаску» адсорбента выжимают из колонки давлением воздуха, окрашенные зоны механически разделяют, переносят на фильтр и смывают подходящим растворителем – элюентом.



**Рис. 9.** Хроматографическая колонка: 1 – колонка; 2 – проявляющий растворитель; 3 – зоны компонентов смеси; 4 – адсорбент; 5 – слой ваты

Применение жидкостной адсорбционной хроматографии особенно наглядно при разделении окрашенных веществ, однако и бесцветные разделяются не менее эффективно. В этом случае границы зон компонентов определяют, облучая колонку ультрафиолетовыми лучами. Ароматические соединения и соединения с сопряженными системами  $\pi$ -связей под действием ультрафиолетового излучения интенсивно люминесцируют.

Методики разделения многих смесей веществ отработаны до совершенства, поэтому задача подбора адсорбента и проявителя не стоит. Однако, если анализу подлежат ранее не исследованные вещества, появляется задача рационального выбора условий хроматографического разделения. Существуют некоторые правила выбора адсорбентов и растворителей.

Некоторые адсорбенты для жидкостной препаративной хроматографии выпускаются в промышленных масштабах: оксид алюминия, силикагель (гидратированный аморфный диоксид кремния), целлюлоза и др. Оксид алюминия для хроматографии в зависимости от остаточного содержания воды имеет разную адсорбционную активность. Обычно применяют  $Al_2O_3$  II и III степени активности по Брокману, из них первый более, а второй менее активный. На оксиде алюминия прочно сорбируются органические соединения, содержащие полярные гидроксильные и карбоксильные группы. Для хроматографического выделения таких соединений целесообразно использовать силикагель.

В принципе, чем выше склонность вещества к адсорбции, тем выше должна быть растворяющая способность растворителя, которую обычно связывают с его полярностью. Нередко в качестве проявителей используют смешанные растворители, меняя соотношение хорошо растворяющего и нерастворяющего компонентов. Понятно, что если вещество обладает более-менее выраженными кислотными свойствами, то его хорошо растворяют электронодонорные растворители типа пиридина, диметилформамида, простых эфиров и т.п. Наоборот, если оно содержит электронодонорные группировки, эффективным рас-

творителем будет уксусная кислота, подкисленная вода или спирт. Если вещество полярно, оно хорошо растворяется в полярных растворителях таких, как метиловый и этиловый спирты, диметилформаид  $O=CH-N(CH_3)_2$ , диметилсульфоксид  $O=S(CH_3)_2$ .

В заключение следует отметить, что достоинством жидкостной хроматографии по сравнению с газожидкостной является то, что разделение веществ происходит в мягких температурных условиях, исключающих термическое разложение веществ. Это особенно важно для биологически активных соединений и веществ природного происхождения. При промышленном применении жидкостной хроматографии применяют колонны диаметром до полуметра и разделяют килограммовые количества веществ.

### **Тонкослойная и бумажная хроматография**

Эти типы хроматографии применяют для качественного анализа смесей веществ. Для бумажной хроматографии применяется специальная однородная по толщине и плотности бумага из чистой целлюлозы. Внизу бумаги чертится линия, на которую с помощью капилляра наносятся небольшие, менее 0,1 мл, порции анализируемого раствора и растворов заведомо известных соединений. После высыхания растворителя бумагу помещают в цилиндр, на дно которого налит растворитель, так, чтобы стартовая линия была выше уровня жидкости. Цилиндр сверху закрывают, чтобы в нем были насыщенные пары растворителя. За счет капиллярных сил растворитель поднимается вверх по бумаге и увлекает за собой компоненты смеси со стартовой линии. По совпадению расстояния, на которое переместились зоны стандартных образцов и компонентов исследуемой смеси судят о ее составе.

Для осуществления тонкослойной хроматографии на стеклянную или металлическую пластинку наносят тот или иной тонкодисперсный адсорбент слоем в ~0,5 мм и далее проводят анализ, как при бумажной хроматографии. Достоинство метода в том, что есть широкий выбор адсорбентов. Сейчас промышленно производятся стандартные пластинки для тонкослойной

хроматографии с чрезвычайно однородными слоями адсорбентов – силикагеля (силуфол) и оксида алюминия (алуфол). Скорость перемещения индивидуальных соединений с определенным растворителем, движущимся за счет капиллярных сил, на таких пластинках определяется однозначно. Соответственно появляется хроматографическая характеристика вещества  $R_f$ , которая равна отношению расстояния, на которое продвинулась зона вещества, к расстоянию, на которое переместился фронт растворителя.

### **Контрольные вопросы**

1. На каких принципах основаны хроматографические способы разделения веществ?
2. Какие типы хроматографии Вы знаете?
3. Какие количества вещества можно анализировать хроматографическими методами?
4. Каковы принципы подбора адсорбентов и проявителей в жидкостной хроматографии?
5. В чем преимущества жидкостной адсорбционной хроматографии по сравнению с газожидкостной?
6. Что характеризует величина  $R_f$ ?

#### **1.3.4. Методы идентификации органических соединений**

Описанные выше способы определения температур плавления и кипения являются простейшими методами идентификации органических веществ. К ним также следует отнести определение показателя преломления (см. с. 83, 84). Более сложным, но и существенно более информативным методом установления состава и химического строения вещества является аналитическая хроматография.

Немногим более 50 лет в арсенале химиков-органиков появились чрезвычайно мощные методы физико-химического анализа вещества. Это масс-спектрометрия, хромато-масс-спектрометрия, инфракрасная спектроскопия (ИК), спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и др. В рамках данного пособия сколько-нибудь подробное описание этих методов

сделать невозможно и здесь будут даны лишь начальные сведения о современных методах исследования органических соединений и об их возможностях. Более подробные сведения можно получить в книгах [1, 9 – 11].

### Масс-спектрометрия

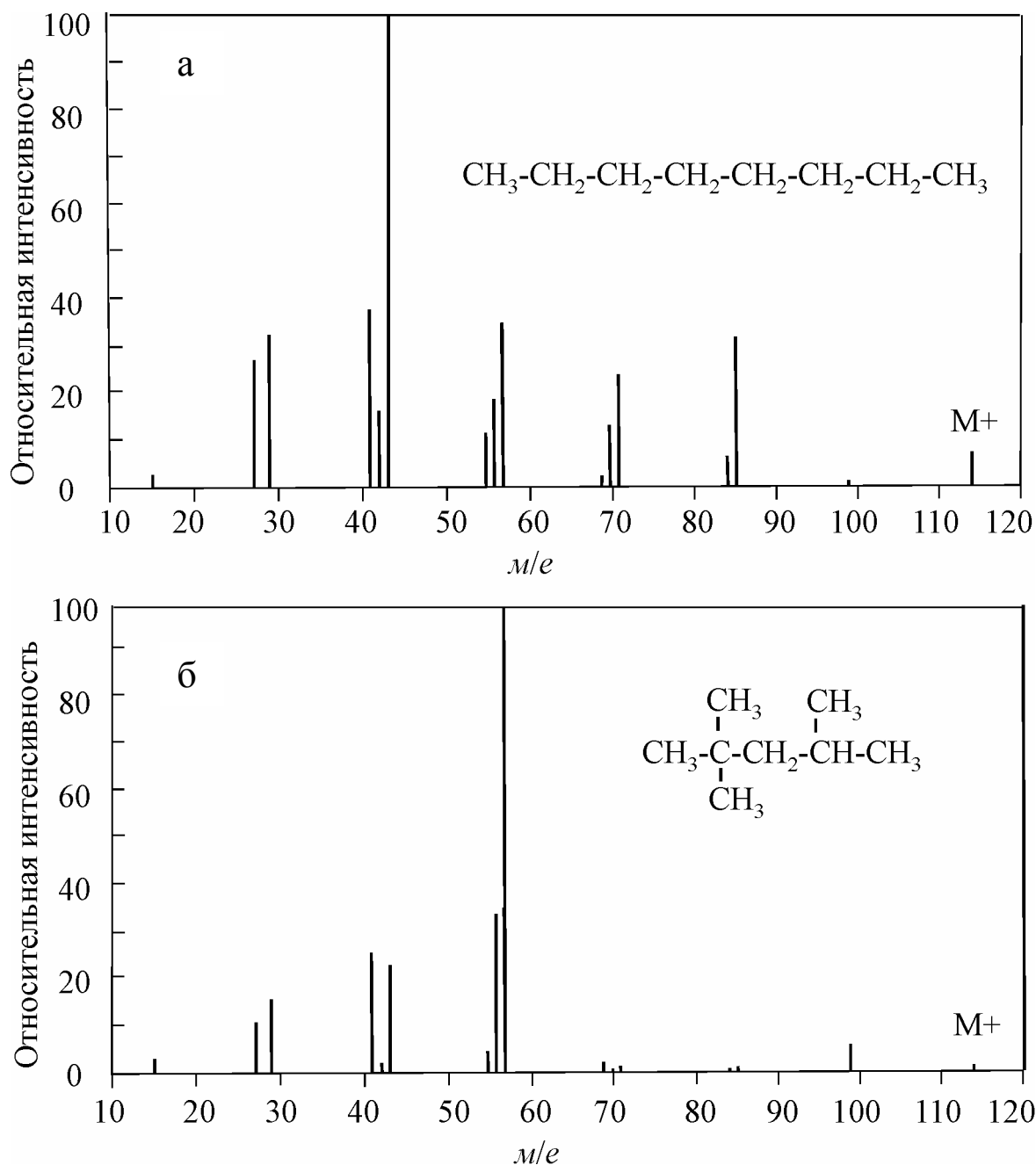
В масс-спектрометре молекулы вещества методом электронного удара или иным способом подвергаются ионизации с образованием катионов, которые имеют избыточный запас энергии и поэтому распадаются на ряд фрагментов. Прибор позволяет определить отношение массы образующихся частиц к их заряду ( $m/e$ ) и ток, который обеспечивается тем или иным катионом. Масс-спектр это зависимость интенсивности соответствующих сигналов от величины  $m/e$  (рис. 10). Низкомолекулярные вещества, как правило, образуют монокатионы, т.е. прибор регистрирует непосредственно массы исходного, так называемого **молекулярного иона** ( $M^+$ ), и продуктов его фрагментации.

Характер фрагментации молекул чрезвычайно чувствителен к их структуре. Даже изомеры алканов имеют разные масс-спектры. В качестве примера на рис. 10 представлены масс-спектры изомеров углеводорода  $C_8H_{18}$ . Вместе с тем, установлены закономерности распада органических катионов, благодаря которым по виду спектра можно обоснованно судить о строении исходного вещества.

Масс-спектры высокого разрешения позволяют не только определить молекулярную массу вещества, но и его молекулярную формулу.

Пик молекулярного иона очень часто не самый интенсивный в спектре (см. рис. 10), так как многие карбокатионы быстро подвергаются фрагментации с выделением стабильных молекул ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ) и образованием более легких карбокатионов. Но самое интересное, что в спектре всегда регистрируются пики с массой больше, чем  $M^+$ , на одну – две единицы ( $M+1$  и  $M+2$ ). Причина тому – наличие изотопов. Так, природный водород содержит 0,015 % дейтерия, углерод 1,1 % примеси  $^{13}C$ , азот 0,37 % примеси  $^{15}N$ , кислород 0,20 % примеси  $^{18}O$ .





**Рис. 10.** Масс-спектры *n*-октана и 2,2,4-триметилпентана

В отличие от других методов, которые определяют среднюю молекулярную массу, игнорируя изотопный состав вещества, масс-спектрометр регистрирует массу индивидуальных частиц. А это открывает новые возможности.

Рассмотрим конкретный пример. Молекулярному иону с массой в 100 единиц могут соответствовать соединения  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}^2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  и  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Зная содержание тяжелых изотопов азота, кислорода, углерода и водорода и принимая интенсивность пи-

ка  $M+2$  за 100, несложно подсчитать, что интенсивность пиков  $M+1$  перечисленных соединений составит 0,80, 1,16, 1,91 и 3,37, соответственно.

Бром состоит из двух изотопов  $^{79}\text{Br}$  и  $^{81}\text{Br}$  практически в равных количествах. Поэтому если в масс-спектре интенсивность пиков  $M+1$  и  $M+2$  почти одинакова, то это однозначно монобромпроизводное.

В заключение следует отметить, что, во-первых, сейчас серийно выпускаются хромато-масс-спектрометры, которые предварительно делят смеси веществ на компоненты и затем приводят их масс-спектрометрический анализ, а во-вторых, имеются обширные электронные базы данных. Например, база данных NIST'08 содержит данные почти для 250 000 веществ.

### Контрольные вопросы

1. Чем масс-спектры отличаются от хромато-масс-спектров?
2. Что такое молекулярный ион?
3. У какого соединения пик  $M+1$  имеет более высокую интенсивность  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$  или  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ?

### ИК спектроскопия

Одним из наиболее полезных спектроскопических методов в органической химии является метод инфракрасной спектроскопии. Он применяется для решения трех задач: 1) идентификации соединений, т. е. для доказательства их структуры путем сравнения ИК спектра образца с эталонным, табличным спектром; 2) определения степени чистоты и характера примесей в синтезированных продуктах; 3) установления структуры вновь синтезированных продуктов.

В основе метода ИК спектроскопии лежит измерение зависимости интенсивности поглощения электромагнитных колебаний ИК диапазона ( $T$ , %) от их частоты. При этом для характеристики колебаний используют не частоту, а волновое число ( $\nu$ ), показывающее, сколько раз данная волна уместится на отрезке длиной 1 см. Размерность волнового числа –  $\text{см}^{-1}$ . Рабочий диапазон ИК спектрометров обычно лежит в интерва-

ле от 400 до 4000  $\text{см}^{-1}$ . Регистрируя зависимость интенсивности прошедшего через вещество излучения от волнового числа, получают ИК спектр.

Поглощение квантов ИК излучения ведет к возбуждению колебаний молекул. Число колебательных степеней свободы нелинейной молекулы, состоящей из  $n$  атомов, равно  $3n - 6$ . Поэтому уже сравнительно простые молекулы имеют сложный ИК спектр. В качестве примера можно привести спектр бензола (рис. 11).

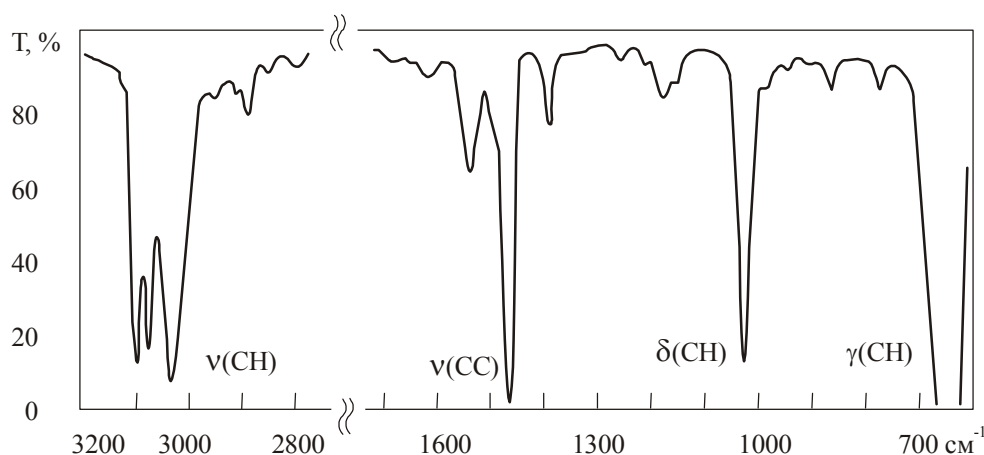


Рис. 11. ИК-спектр бензола

Область спектра от 900 до 1450  $\text{см}^{-1}$  называют областью «отпечатков пальцев». Спектры даже очень близких по строению соединений, например структурных изомеров, здесь не совпадают. Область «отпечатков пальцев» особенно полезна для идентификации органических соединений.

Молекулу вещества можно представить системой шариков-атомов, соединенных пружинами-связями. Ясно, что какой бы из шариков не задела, в колебательном движении будут все остальные. Такие колебания соответствуют области «отпечатков пальцев». Если один из шариков намного легче других или если характеристики его связи резко отличаются от прочих связей, то в первом и достаточно точном приближении можно считать, что его колебания не влияют на состояние остальной системы. В этом случае мы имеем дело с **характеристическими колебаниями**. Анализ полос поглощения, соответствующих характеристическим колебаниям, позволяет установить строе-

ние вновь синтезированных соединений.

В соответствии с законами классической механики частота таких колебаний определяется выражением:

$$\nu = \frac{1}{2}\pi(k/\mu)^{0,5}, \quad (1)$$

где  $k$  – силовая постоянная связи, характеризующая жесткость пружины;  $\mu$  – приведенная масса, равная

$$\mu = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2), \quad (2)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – массы шариков.

Из уравнения (1) следует, что частота колебаний увеличивается при уменьшении приведенной массы и увеличении силовой постоянной. Интуитивно понятно, что в молекулах жесткость связи и ее энергия должны изменяться односторонне (симбатно) друг другу.

Колебания молекул классифицируют как валентные и деформационные. В первом случае преимущественно изменяются длины связей, во втором – валентные углы. Силовая постоянная валентных колебаний всегда намного выше, чем деформационных. Соответственно, в ИК спектрах валентные колебания проявляются в высокочастотной области (2500 – 4000 см<sup>-1</sup>), а деформационные – в низкочастотной (500 – 1500 см<sup>-1</sup>).

На колебания реальных молекул определенные ограничения накладывают законы квантовой механики. Колебательные энергетические состояния молекул квантованы:

$$E = (\nu + 0,5) h\nu_0, \quad (3)$$

где  $\nu$  – колебательное квантовое число, которое может принимать значения 0, 1, 2 и т.д.;  $h$  – постоянная Планка;  $\nu_0$  – собственная частота гармонических колебаний, определяемая уравнением (1).

При обычных температурах большинство органических молекул находится в нулевом колебательном состоянии:  $E^0 = \frac{1}{2}h\nu_0$ . Поглощая квант излучения с энергией, равной  $h\nu_0$ , молекула переходит в первое возбужденное колебательное состояние. Такие переходы разрешены, и соответствующие полосы поглощения могут быть интенсивными. Переход на сле-

дующий уровень имеет малую вероятность. Соответствующая полоса поглощения (обертон) малоинтенсивна и ее частота, практически, в два раза выше основной.

Законы квантовой механики накладывают еще одно ограничение: в ИК-спектрах разрешены только такие переходы, при которых изменяется дипольный момент молекулы. Поэтому полосы валентных колебаний С-С, С=С и С≡С часто имеют низкую интенсивность, а у симметричных молекул, например, этана, этилена и ацетилен, вообще не проявляются. Напротив, полосы поглощения связей >С=О альдегидов, кетонов, кислот и ангидридов, групп -NO<sub>2</sub>, >SO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>X и т.п. обычно оказываются самыми интенсивными в спектре.

Спирты в растворах очень низкой концентрации имеют узкие интенсивные полосы поглощения валентных колебаний в области 3600 см<sup>-1</sup>. Однако эти соединения в концентрированных растворах и в индивидуальном состоянии сильно ассоциированы за счет образования водородных связей. В ИК спектрах это проявляется смещением полосы поглощения в коротковолновую область на 50 – 200 см<sup>-1</sup> сильным ее уширением и увеличением площади.

Более подробные сведения об ИК спектроскопии представлены в практикуме [9]. При расшифровке ИК спектров органических соединений неоценимую помощь окажет монография [11]. Наиболее важные характеристические частоты колебаний в ИК спектрах даны в приложении 4. Следует отметить, что современные ИК спектрометры в комплекте поставки включают электронные базы данных, содержащих спектры сотен тысяч соединений.

### Контрольные вопросы

1. Каково число колебательных степеней свободы молекул CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, CH≡CH, CH<sub>2</sub>=CCl<sub>2</sub>? Для каких из этих соединений в ИК-спектре можно наблюдать полосы валентных колебаний С-С?
2. Что такое характеристические колебания?
4. Как влияет образование водородных связей на положение, форму и интенсивность полос валентных колебаний связей

О-Н спиртов и фенолов?

5. В каком диапазоне частот проявляются валентные и деформационные (плоскостные и внеплоскостные) колебания связей С-Н? Чем это объясняется?
7. Можно ли по ИК спектрам отличить диметиловый эфир и этиловый спирт?

### Спектроскопия ЯМР

По информативности этот вид спектроскопии вполне сравним с рентгеноструктурным анализом с тем отличием, что анализ спектров ЯМР позволяет получить сведения о конформационных превращениях молекул в жидком состоянии и в растворах, тогда как РСА описывает структуру, как правило, только одной конформации.

Ядра атомов, наиболее важных с точки зрения органической химии:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ , ведут себя как элементарные магниты, которые, однако, подчиняются законам квантовой механики. Магнитный момент ядра ( $\mu$ ) пропорционален его спину ( $p$ ):

$$\mu = \gamma p. \quad (1)$$

Коэффициент пропорциональности  $\gamma$  называется гиромагнитным отношением. Магнитный момент и спин – коллинеарные векторные величины.

Гиромагнитное отношение характеризует намагниченность ядра, как, например, намагниченность стрелки компаса. Если приложить некоторое усилие, то стрелку компаса, можно отклонить от направления N – S на любой угол. Чем больше угол, тем больше энергии будет затрачено на отклонение. Если поместить магнитное ядро между полюсами магнита, то его энергия примет лишь несколько дискретных значений, определяющихся спиновым квантовым числом. Вышеперечисленные ядра имеют это число, равное 1/2. Это значит, что спин и магнитный момент ядра (точнее, их проекции на направление постоянного магнитного поля) могут ориентироваться либо по полю, либо против него.

Ориентация по полю энергетически более выгодна, чем

против него. Разница в уровнях энергии нижнего и верхнего состояний очень мала, значительно ниже энергии теплового движения молекул. Поэтому заселены оба энергетических уровня. В магнитных полях, которые создают самые современные спектрометры, на миллион протонов с неблагоприятно ориентированным спином приходится примерно 1 000 020 протонов со спином, ориентированным по полю.

Вероятность самопроизвольной переориентации спина чрезвычайно мала. Но если на протон, находящийся в магнитном поле, подействовать переменным электромагнитным полем с энергией, равной разности энергий нижнего и верхнего состояний протона, его спин придет в движение. Протоны со спином, ориентированным по полю, поглотив квант излучения, переориентируются против поля, а протоны, ориентированные против поля, испустив такой же квант излучения, переориентируются по полю. В целом энергия будет поглощаться, и это фиксирует ЯМР спектрометр, который представляет собой мощный электромагнит, источник радиоизлучения и его приемник.

Условие резонансного поглощения энергии:  $\Delta E = h\nu$ , где  $\Delta E$  – разница в энергиях верхнего и нижнего состояний ядра;  $h$  – постоянная Планка;  $\nu$  – частота электромагнитного излучения. Современные ЯМР спектрометры работают при постоянном значении частоты  $\nu$ . Поэтому для достижения резонанса плавно меняют напряженность постоянного магнитного поля, пропорционально которой меняется величина  $\Delta E$ :

$$\Delta E = \gamma(h/2\pi)H_0, \quad (2)$$

где  $H_0$  – напряженность магнитного поля.

Таким образом, величины  $H_0$  и  $\nu$  взаимосвязаны:

$$\gamma(h/2\pi)H_0 = h\nu. \quad (3)$$

Ядра атомов в составе молекул находятся в электронном окружении. Под воздействием внешнего магнитного поля электроны приходят в целенаправленное движение таким образом, что создают собственное магнитное поле, противодействующее внешнему. Напряженность индуцированного магнитного поля

пропорциональна внешнему:  $H_{\text{инд}} = H_0\sigma$ , где  $\sigma$  – константа экранирования. В результате напряженность суммарного магнитного поля, действующего на то или иное ядро ( $H_{\text{эфф}} = H_0 - H_0\sigma$ ), уменьшается, причем тем сильнее, чем выше электронная плотность у данного ядра.

Резонансное поглощение энергии химически неэквивалентными ядрами будет наблюдаться при разных значениях напряженности внешнего магнитного поля при постоянном значении  $\nu$  или, что эквивалентно, при разном значении  $\nu$  при постоянном значении напряженности внешнего магнитного поля:

$$(\gamma/2\pi)H_0(\sigma_1 - \sigma_2) = \nu_1 - \nu_2. \quad (4)$$

Эта разность и есть **химический сдвиг** одной линии относительно другой. Разные приборы работают на различных частотах электромагнитного излучения, от 40 до 500 МГц. Поэтому для того чтобы получить унифицированные результаты, величину химического сдвига, выраженную в герцах, относят к рабочей частоте ЯМР спектрометра и умножают на  $10^6$ , поскольку  $\Delta\nu$  в миллионы раз меньше, чем  $\nu_0$ . Таким образом, химический сдвиг выражают миллионными долями, м.д.:

$$\delta = 10^6 \cdot (\nu_1 - \nu_2) / \nu_0. \quad (5)$$

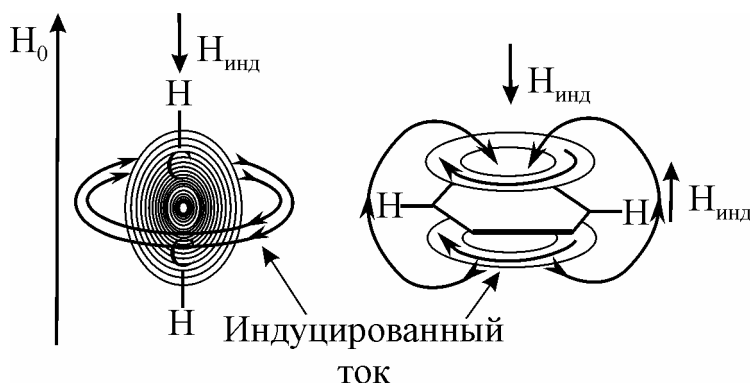
В качестве точки отсчета принимают положение сигналов ядер Н и С тетраметилсилана ((ТМС,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ )), так как из-за электронодонорных свойств кремния электронная плотность на атомах водорода и углерода особенно велика:  $\delta_{\text{ТМС}} = 0$ . В слабом магнитном поле резонируют ядра атомов с пониженной электронной плотностью, в сильном – с повышенной. Например, у хлороформа в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР  $\delta = 7,24$  м.д. Диапазон изменения величин  $\delta$  протонов достигает 20 единиц, а ядер  $^{13}\text{C}$  – 600 м.д.

В качестве растворителей в спектроскопии ЯМР используют тяжелую воду, дейтерохлороформ, пиридин  $\text{D}_5$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ), диметилформамид  $\text{D}_7$ , диметилсульфоксид  $\text{D}_6$  и др. полностью дейтерированные растворители, т.к. ядро дейтерия не обладает магнитными свойствами. Дейтерированные растворители всегда содержат примесь обычных. Поэтому сигналы протонов



примесей можно использовать в качестве внутреннего стандарта, если есть уверенность, что растворитель не взаимодействует с растворенным веществом. ТМС в этом отношении более предпочтителен из-за своей химической инертности.

На величину химического сдвига сигналов, наряду с электронным влиянием заместителей, сильное влияние оказывает магнитная анизотропия связей. Так, под воздействием внешнего магнитного поля  $H_0$  электроны тройной связи ацетилена приходят в движение так, что протоны оказываются в ослабленном  $H_{эфф}$  и для обеспечения резонанса требуется усилить  $H_0$  (рис. 12). Сигнал наблюдается в сильном поле: 1,8 м.д. У бензола ароматическая  $\pi$ -электронная система ведет себя, как сверхпроводник. Под действием внешнего магнитного поля в нем индуцируется кольцевой ток, и в центре молекулы  $H_{эфф}$  ослабляется, а на периферии усиливается (рис. 12). Поэтому сигналы протонов бензола проявляются в слабом поле  $\delta = 7,27$  м.д.



**Рис. 12.** Индуцированные магнитные поля в молекулах ацетилена и бензола

У порфиринов (см. с. 226 и след.) два внутренних атома водорода находятся в центре мощной ароматической системы, и их сигналы проявляются в очень сильном поле:  $\delta$  до - 4 м.д.

Химически неэквивалентные атомы в спектре ЯМР проявляются разными сигналами. В силу ряда причин сигналы магнитных ядер проявляются не линиями, а в виде полос той или иной формы (синглетная, дуплетная, триплетная, квартетная, ... мультиплетная) и ширины. Важно, что площадь под полосой пропорциональна количеству атомов данного типа. Таким образом первое, что дает спектр ЯМР, это количество атомов разного типа и их относительное содержание в молекуле. Напри-

мер, в спектре ЯМР *n*-изопропилтолуола (цимола) (рис. 13) наблюдаются три сигнала: в слабом поле дуплетный сигнал протонов групп  $\text{CH}_3$  изопропила, примерно при 3 м.д. мультиплет протона  $>\text{CH}$  и при 7,4 м.д. бензольных атомов водорода. Причем соотношение площадей под полосами, соответственно, составляет 3:1:4. На рис. 13 интегральное поглощение показано ступенчатой кривой, и площади пиков приходится измерять линейкой. Более совершенные приборы площади полос сразу выдают в численном виде.

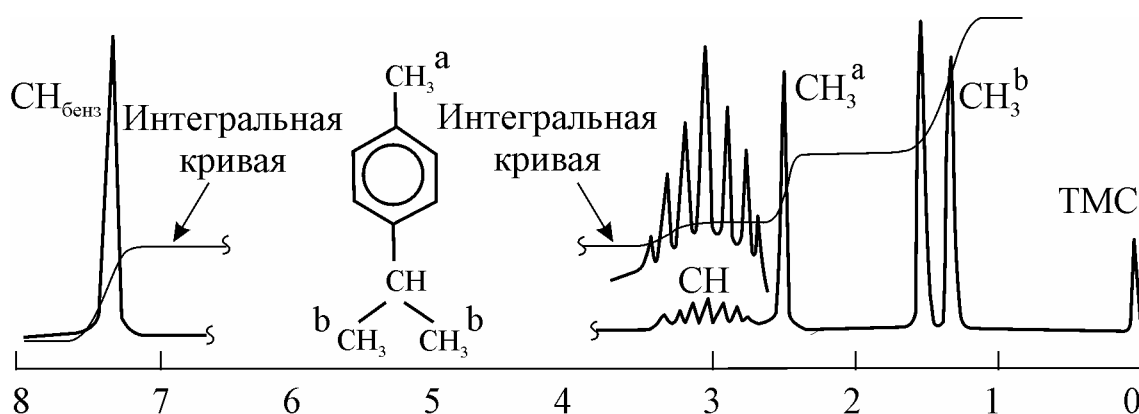


Рис. 13. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  цимола (*n*-изопропилтолуола)

Положение сигналов в спектре ЯМР является важной характеристикой вещества, но не самой информативной. Вид спектра принципиально зависит от спин-спинового взаимодействия магнитно неэквивалентных ядер.

Магнитное взаимодействие ядер у связи  $^{13}\text{C}-\text{H}$  приведет к тому, что вместо синглетных сигналов ядер  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  в спектре обнаружатся два дуплета. Дело в том, что спины половины протонов ориентированы по внешнему полю и усиливают его, а спины второй половины ориентированы против поля и его ослабляют. Это почувствуют ядра  $^{13}\text{C}$ . Та же ситуация и в отношении ориентации спинов ядра  $^{13}\text{C}$ , и также половина ядер соседнего атома водорода окажется в усиленном и половина в ослабленном поле. Естественное содержание изотопа  $^{13}\text{C}$  очень мало и в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  это не проявляется.

Аналогично, сигналы двух химически неэквивалентных протонов фрагмента  $>\text{CH}-\text{CH}<$  проявятся в виде двух дуплетов. У фрагмента  $>\text{CH}-\text{CH}_2-$  сигнал протонов группы  $\text{CH}_2$  под

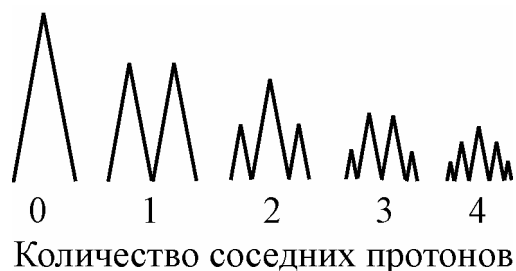
влиянием магнитного поля протона группы СН проявится дуплетом, а сигнал протонов СН под влиянием магнитного поля протонов группы СН<sub>2</sub> – триплетом. Спины протонов группы СН<sub>2</sub> оба могут быть ориентированы по полю ↑↑, или против него ↓↓, или один по полю, другой против него причем двумя вариантами ↑↓ и ↓↑. Спины протонов группы СН<sub>3</sub> во внешнем магнитном поле ориентируются четырьмя способами: а) ↑↑↑, б) ↑↑↓, ↑↓↑, ↓↑↑, в) ↑↓↓, ↓↑↓, ↓↓↑, г) д) ↓↓↓. Соответственно, сигнал соседнего протона проявится кваттетом.

Схематично количество компонентов мультиплетов и соотношение их интенсивностей (дублет – 1:1, триплет – 1:2:1, кваттет – 1:3:3:1, квинтет – 1:4:6:4:1) показывает рис. 14. Так, в спектре <sup>1</sup>Н ЯМР цимола сигналы протона группы СН<sub>3</sub><sup>а</sup>, так же как и бензольных протонов, проявляются в виде синглетов, протонов типа СН<sub>3</sub><sup>б</sup> – в форме дуплета, а протона группы СН – в виде гептета. Следует отметить, что магнитно эквивалентные протоны в спин-спиновом взаимодействии не участвуют.

Этот тип спин-спинового взаимодействия передается по связям, соединяющим ядра, и, как правило, не более чем через три связи. Расстояние между компонентами мультиплета <sup>n</sup>J (*n* – количество связей между атомами) измеряется в герцах. Величины <sup>2</sup>J обычно лежат в пределах от -20 до 40, <sup>3</sup>J – от 0 до 30, <sup>4</sup>J от 0 до 3 Гц. Константа спин-спинового взаимодействия (КССВ) является характеристикой связей. Поэтому у цимола величины *J* между компонентами дублета и мультиплета совершенно одинаковы.

Величины КССВ зависят от взаимного расположения взаимодействующих протонов, в частности, для фрагментов типа Н-С-С-Н от двугранного угла φ (рис. 14):

$${}^3J = a + b \cdot \cos \varphi. \quad (6)$$



**Рис. 15.** Вид сигнала данного протона от количества соседних магнитно неэквивалентных ядер

Константы  $a$  и  $b$  зависят от природы заместителей при атомах углерода, и с ростом их электроотрицательности величина  ${}^3J$  уменьшается.

При скошенной конформации у  $sp^3$ -гибридного атома углерода ( $\varphi = 60^\circ$ )  ${}^3J$  лежит в пределах  $2 \div 6$ , при трансoidalной ( $\varphi = 180^\circ$ ) –  $8 \div 14$  Гц. При *цис*-конфигурации алкенов  $RCH=CHR'$   ${}^3J = 5 \div 16$ , у *транс*-изомеров  ${}^3J = 13 \div 31$  Гц. Для соседних атомов водорода бензольного ядра  $J = 7 \div 8$  Гц. Эти примеры показывают, что анализ величин КССВ дает однозначную информацию о конфигурации молекул.

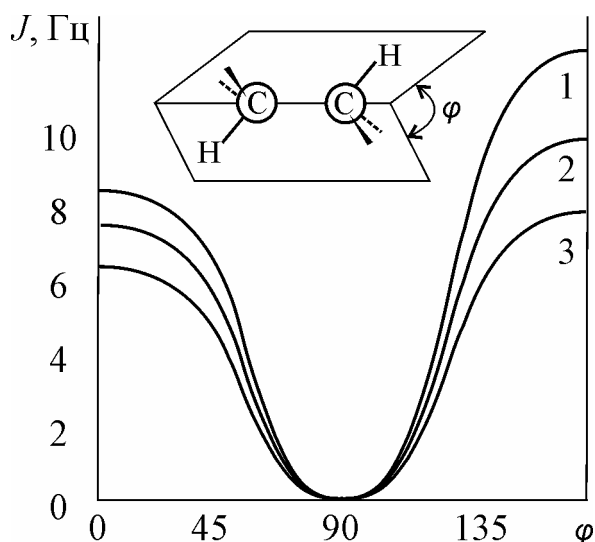
К сожалению, легко интерпретируются только спектры первого типа, у которых разность химических сдвигов пары взаимодействующих протонов существенно больше, чем константа спин-спинового взаимодействия между ними:

$$(\delta_1 - \delta_2)/J_{12} > 6, \quad (7)$$

где  $\delta_1$  и  $\delta_2$  – химические сдвиги первого и второго протонов, а  $J_{12}$  – соответствующие КССВ.

С уменьшением этого соотношения сначала возрастает интенсивность компонентов мультиплетов протонов соседних друг с другом, что даже облегчает интерпретацию спектра, а затем в нем появляются дополнительные составные полосы и в результате ни число полос, ни их интенсивность простого объяснения не находят. Поэтому изобретен ряд способов упрощения спектров ЯМР. Некоторые из них описаны ниже.

Химический способ состоит в дейтерозамещении исследуемого соединения. Дейтерий, имеющий спин, равный единице, ни с протоном, ни с ядром  ${}^{13}\text{C}$  в спин-спиновое взаимодействие не вступает.

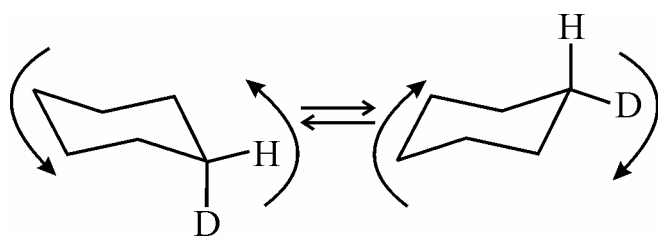


**Рис. 14.** Зависимость КССВ от двугранного угла Н-С-С-Н и природы заместителей при атомах углерода в порядке увеличения их электроотрицательности: 1 – 3

Аппаратурный состоит в том, что разность  $\delta_1 - \delta_2$  растет пропорционально рабочей частоте ЯМР спектрометра. Поэтому сложный спектр, полученный на спектрометре с рабочей частотой 60 МГц, становится простым, полученным с помощью прибора с рабочей частотой в 500 МГц.

Двойной ЯМР, в принципе, тоже аппаратурный метод, требующий некоторых пояснений. Пусть протон  $H_1$ , взаимодействующий с протоном  $H_2$ , поглощает энергию при некоторой напряженности внешнего магнитного поля. Приложим дополнительное электромагнитное поле, соответствующее резонансному поглощению энергии протона  $H_1$ . Под его действием спины протона  $H_1$  станут переориентироваться: по полю – против поля, против поля – по полю. Важно, что это происходит настолько быстро, что спин протона  $H_2$  за такими переходами «уследить» не успевает. В результате спин-спиновое взаимодействие  $H_1 - H_2$  исключается, в спектре пропадает полоса поглощения протона  $H_1$ , и спектр существенно упрощается.

Следует отметить, что обычно все события во временных масштабах метода ЯМР, происходящие быстрее 0,001 с, «размазываются». Поясним это на примере дейтерированного циклогексана  $D_{11}$ . При очень низкой температуре скорость конформационного превращения:



настолько мала, что в спектре наблюдаются два сигнала протонов: аксиального и экваториального (рис. 15). С повышением температуры скорость реакции увеличивается, что характерным обра-

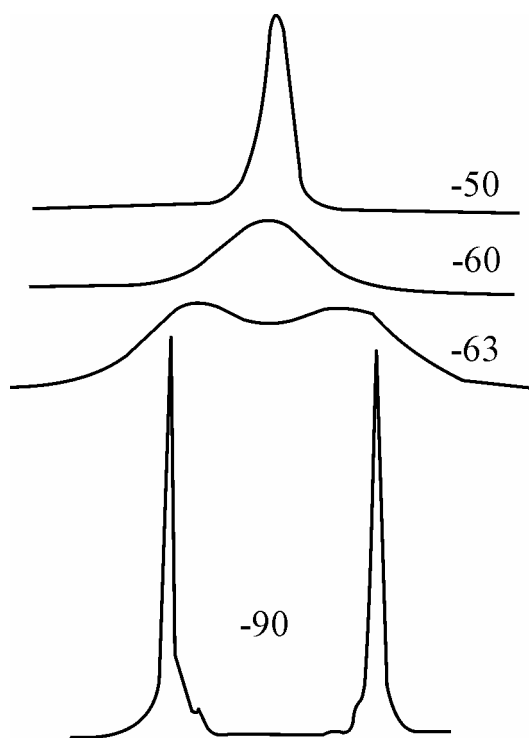


Рис. 15. Температурная зависимость спектра ЯМР  $^1H$  циклогексана  $D_{11}$

зом проявляется в спектре ЯМР. Острые пики сначала уширяются, затем сливаются в одну широкую полосу (это называют коллапсом) и, наконец, превращаются в один узкий пик, расположенный строго между двумя исходными. Этот пик соответствует скорости конформационного превращения, за которым ЯМР спектрометр уследить уже не может.

### **Контрольные вопросы**

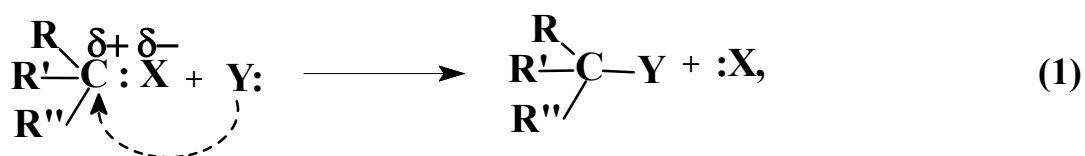
1. Что такое химический сдвиг?
2. Сколько сигналов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  этилбензола?
3. Соответствует ли соотношение площадей полос поглощения 2:4:5 этилбензолу?
4. Предскажите относительное расположение сигналов протонов 4,4,4-трихлорбутановой кислоты.
5. Каков характер спин-спинового расщепления сигналов метилэтилкетона?
6. Каковы способы упрощения сложных спектров ЯМР, обусловленных спин-спиновым взаимодействием?

## 2. ТИПЫ РЕАКЦИЙ И СИНТЕЗЫ НА ИХ ОСНОВЕ

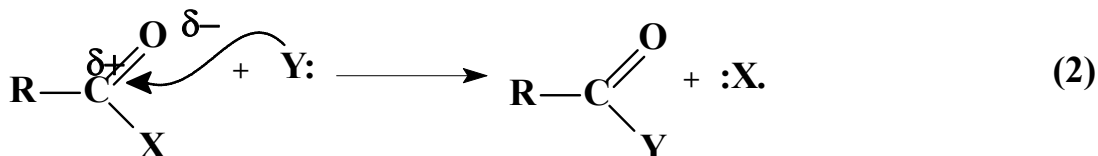
### 2.1. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ У АТОМА УГЛЕРОДА

#### 2.1.1. Основные теоретические положения

Электроотрицательные группы, присоединенные к углероду, способны в определенных условиях замещаться на другие атомы и группы. В общем виде такие процессы могут быть представлены схемами (1, 2). На первой показан процесс замещения у  $sp^3$ -гибридизованного (насыщенного) атома углерода:



на второй – у карбонильного  $sp^2$ -гибридизованного:



Уходящие группы X уносят с собой электронную пару, с помощью которой они были связаны с углеродом, поэтому они отщепляются, как правило, в виде анионов. Однако если в субстрате группа X была заряжена положительно (например, в протонированном спирте  $\text{H}_2\text{O}^{\oplus}-\text{R}$ ), то она отщепляется в виде нейтральной молекулы ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

Частицы, обладающие подвижной парой электронов и способные атаковать положительно заряженный атом углерода, замещая находящиеся у него электроотрицательные группы X, называются нуклеофилами.

Нуклеофильная частица Y обязательно должна иметь подвижную, обычно неподеленную, электронную пару, которая необходима для образования новой ковалентной связи C-Y.

Реакции нуклеофильного замещения обозначаются символами  $S_N$  (от английского nucleophilic substitution).

Нуклеофилами являются:  $\text{H}_2\text{O}$ .,  $\text{HO}^-$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{RCOO}^-$ ,

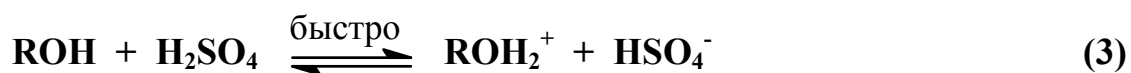
$\text{H}_2\text{S}:$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $:\text{SHR}$ ,  $:\text{NH}_3$ ,  $:\text{NH}_2\text{R}$ ,  $:\text{NHR}_2$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $:\text{CN}^-$ ,  $:\text{NO}_2^-$  и т. д.

Как следует из приведенного списка, нуклеофилы часто (хотя и не всегда) являются отрицательно заряженными частицами. Все нуклеофилы – основания, однако нуклеофильность частицы и ее основность – не одно и то же. Под нуклеофильностью понимается способность взаимодействовать с положительно заряженным атомом углерода, а под основностью – с протоном. Поэтому увеличение нуклеофильности далеко не всегда сопровождается ростом основности. Так, бромид-анион  $\text{Br}^-$  по своему нуклеофильному действию почти равноценен  $\text{OH}^-$ , но является по сравнению с ним несравнимо более слабым основанием.

### Нуклеофильное замещение у $sp^3$ -гибридизованного атома углерода

В качестве уходящих групп в процессах, проходящих по схеме (1), чаще всего выступают галогены, фрагменты кислот ( $-\text{OSO}_3\text{H}$ ,  $-\text{ONO}_2$ ), гидроксильная группа. Галогены по легкости замещения можно расположить в ряд:  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} >> \text{F}$ .

В общем случае уходящая группа X замещается тем труднее, чем слабее выражены кислотные свойства  $\text{HX}$ . В случае спиртов ( $\text{X} = \text{OH}$ ) гидроксид-анион – плохая уходящая группа, так как его сопряженной кислотой является вода  $\text{H}-\text{OH}$  – очень слабая кислота. Для осуществления нуклеофильного замещения спиртовой  $\text{OH}$ -группы реакцию проводят в среде сильной кислоты (чаще всего – серной). В этих условиях гидроксильная группа спирта протонируется и превращается в хорошую уходящую группу  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$  – сильная кислота):



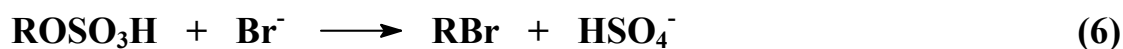
Спирты с серной кислотой образуют также сложные эфиры (алкилсерные кислоты):



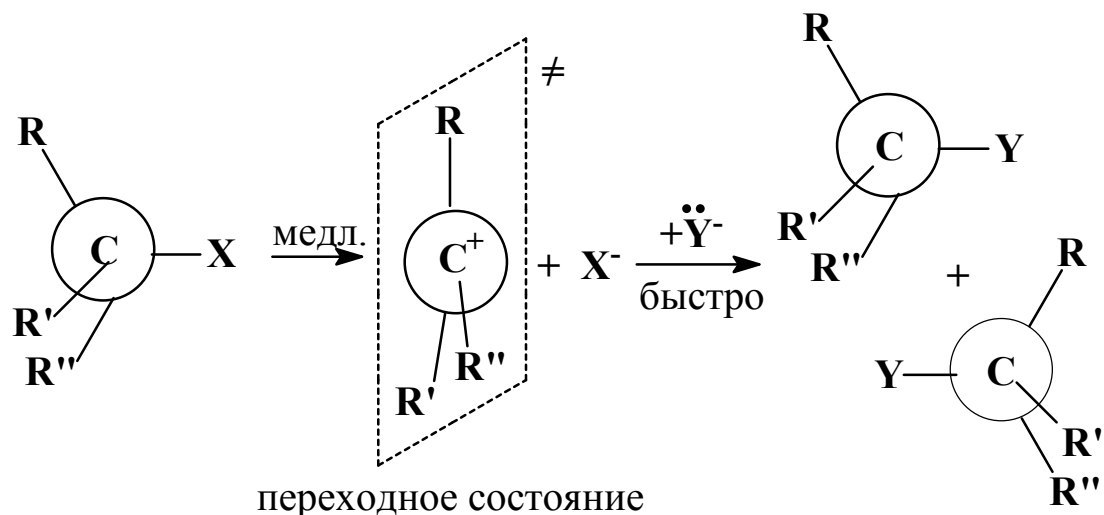
Можно видеть, что как в стадии (3), так и в стадии (4) об-



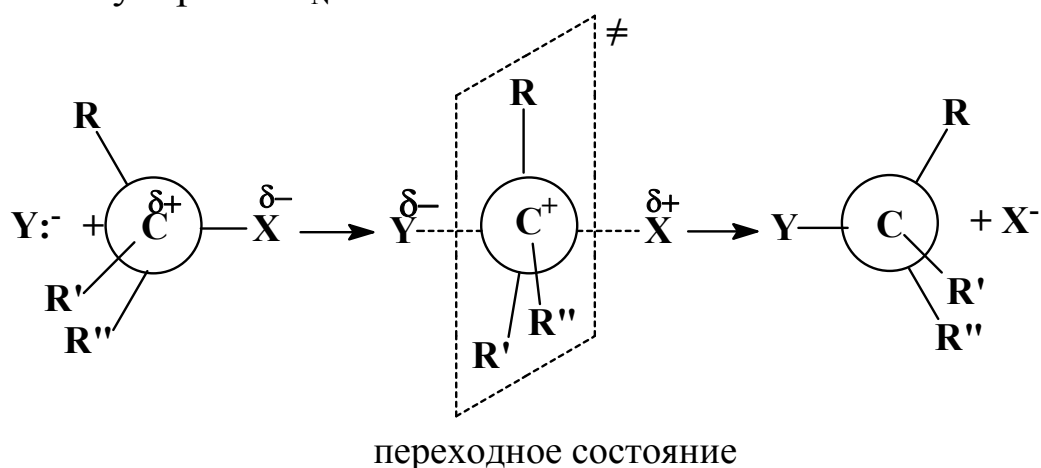
разуются соединения с хорошими уходящими группами. Они и участвуют в дальнейших реакциях нуклеофильного замещения:



Механизмы реакций нуклеофильного замещения разнообразны. При замещении у  $sp^3$ -гибридизованного атома углерода наиболее характерны мономолекулярный  $S_N1$ :



и бимолекулярный  $S_N2$  механизмы:



Цифры 1 и 2 в этих символах обозначают число частиц, взаимодействие которых приводит к переходному состоянию (состояние с максимумом потенциальной энергии системы, точнее с максимальной величиной энергии Гиббса). Если процесс состоит из нескольких последовательных элементарных стадий, то молекулярность определяется самой медленной.

Можно видеть, что процесс  $S_N1$  включает две элементарные реакции, причем медленная стадия представляет собой мономолекулярный разрыв связи C-X. Переходное состояние  $S_N2$ -типа достигается при столкновении двух частиц ( $Y^-$  и  $R_3CX$ ), следовательно, этот процесс бимолекулярный.

Скорости реакций, проходящих по  $S_N1$ -механизму, зависят только от концентрации соединения  $RX$ :

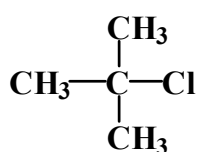
$$v = k \cdot c_{RX}$$

( $v$  – скорость реакции;  $k$  – константа скорости;  $c_{RX}$  – концентрация субстрата), в то время как скорости  $S_N2$ -процессов увеличиваются прямо пропорционально концентрациям и субстрата, и нуклеофильного реагента ( $c_Y$ ):

$$v = k \cdot c_{RX} \cdot c_Y.$$

Молекулярность процессов нуклеофильного замещения ( $S_N1$  или  $S_N2$ ) зависит от многих факторов: природы субстрата, растворителя, активности нуклеофила.

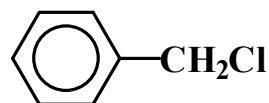
Субстраты, способные образовывать относительно устойчивые карбокатионы в полярных растворителях (вода, серная кислота, муравьиная кислота и т. п.), реагируют по  $S_N1$ -механизму. К ним относятся соединения, в которых уходящие группы находятся у третичных углеродных атомов или у атомов в аллильном или бензильном положениях. Ниже представлено несколько примеров таких соединений:



*трет-*  
бутилхлорид



хлористый  
аллил

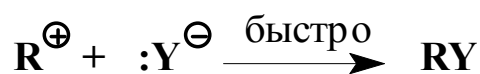
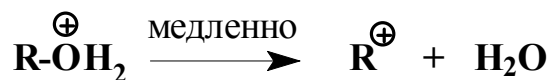
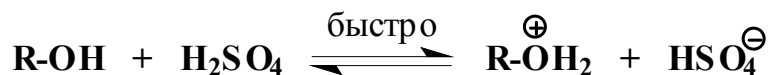


хлористый  
бензил

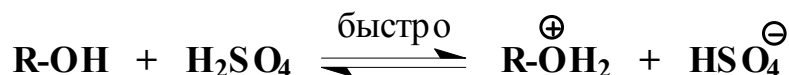
В первичных галогеналканах (например, в  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ) замещение преимущественно проходит по механизму  $S_N2$ .

Вторичные алкилгалогениды типа бромистого изопропила  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3$  реагируют одновременно по обоим механизмам, часть молекул – по  $S_N1$ -, а часть – по  $S_N2$ - механизму.

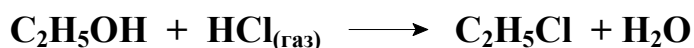
Ускорение нуклеофильного замещения ОН-группы в спиртах в присутствии сильных кислот обусловлено кислотным катализом. Реакции нуклеофильного замещения, катализируемые кислотами, также могут протекать по мономолекулярному и бимолекулярному механизмам. Мономолекулярный описывается схемой:



Последовательность элементарных реакций бимолекулярного замещения спиртовой гидроксильной группы имеет вид:



Реакции нуклеофильного замещения спиртов обратимы. Для того чтобы сместить равновесие в сторону алкилгалогенида, в качестве реагента применяют газообразные галогеноводороды либо реакцию проводят в среде серной кислоты, связывающей воду, например:



### Нуклеофильное замещение у $sp^2$ -гибридизованного карбонильного углерода

Этот вид замещения имеет место при взаимодействиях:

а) карбоновых кислот со спиртами (реакции этерификации);

б) практически всех функциональных производных карбоновых кислот – сложных эфиров, ангидридов, галогенангидридов, амидов и т.п. – с водой (реакции гидролиза производных карбоновых кислот);

в) галогенангидридов и ангидридов карбоновых кислот с

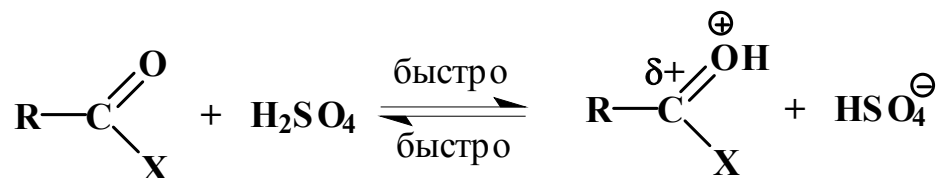
аммиаком, фенолами и т. п. (реакции ацилирования соответствующих классов соединений).

Все эти взаимодействия в общем виде описываются схемой (2). Например, уравнение ацилирования анилина с помощью уксусного ангидрида (см. основную реакцию синтеза ацетанилида по методу А, с. 87) получается по схеме (2) при  $R = CH_3$ ,  $X = OCOCH_3$ ,  $Y = C_6H_5NH_2$ .

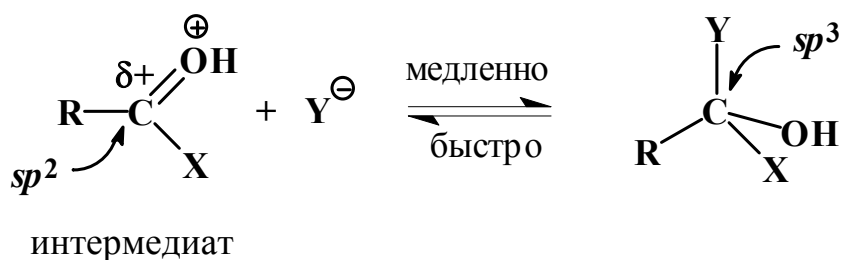
Реакционная способность перечисленных соединений чрезвычайно сильно зависит от природы заместителя  $X$ : чем выше электронодонорные свойства  $X$ , тем ниже положительный заряд на карбонильном атоме углерода и тем медленнее протекает реакция. Например, хлорангидрид уксусной кислоты  $CH_3CO-Cl$  с водой реагирует едва ли не со взрывом, тогда как диметилацетамид  $CH_3CO-N(CH_3)_2$  медленно гидролизуется лишь при кипячении с водными растворами сильных кислот (серной, соляной и т.п.).

Карбоновые кислоты ( $RCO-OH$ ), их сложные эфиры ( $RCO-OR'$ ) и амиды кислот ( $RCO-NH_2$ ,  $RCO-NHR'$ ,  $RCO-NR'_2$ ) характеризуются относительно низкой реакционной способностью, так как группы  $-OH$ ,  $-OR$ ,  $-NH_2$ ,  $-NHR$  и  $-NR_2$  сопряжены с соседней двойной связью  $C=O$  и проявляют электронодонорные свойства. Поэтому для этих соединений процессы нуклеофильного замещения у  $sp^2$ -гибридизованного атома углерода осуществляют каталитически при содействии сильных кислот.

Роль кислоты и в этом случае заключается в протонировании карбонильного атома кислорода, имеющего следствием рост положительного заряда на соседнем углеродном атоме:

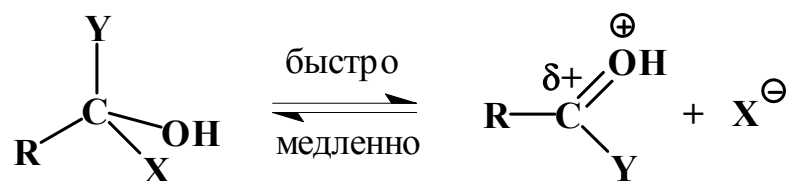


Далее происходит присоединение нуклеофила к карбонильному атому углерода с образованием промежуточного продукта (интермедиата):



Это лимитирующая, самая медленная стадия процесса. Таким образом, реакция замещения в целом классифицируется как бимолекулярная. Атакуемый атом углерода в процессе образования интермедиата изменяет свое гибридное состояние от  $sp^2$  до  $sp^3$ , следовательно, углы между  $\sigma$ -связями, которые образует этот атом, уменьшаются от  $120^\circ$  до  $\sim 109^\circ$  (заместителям вокруг этого атома становится “теснее”). Поэтому на скорость процессов нуклеофильного замещения у  $sp^2$ -гибридизованного атома углерода значительное влияние оказывают величины объемов групп R, X и Y. Чем они больше, тем медленнее при прочих равных условиях лимитирующая стадия образования интермедиата и, следовательно, медленнее проходит весь процесс замещения.

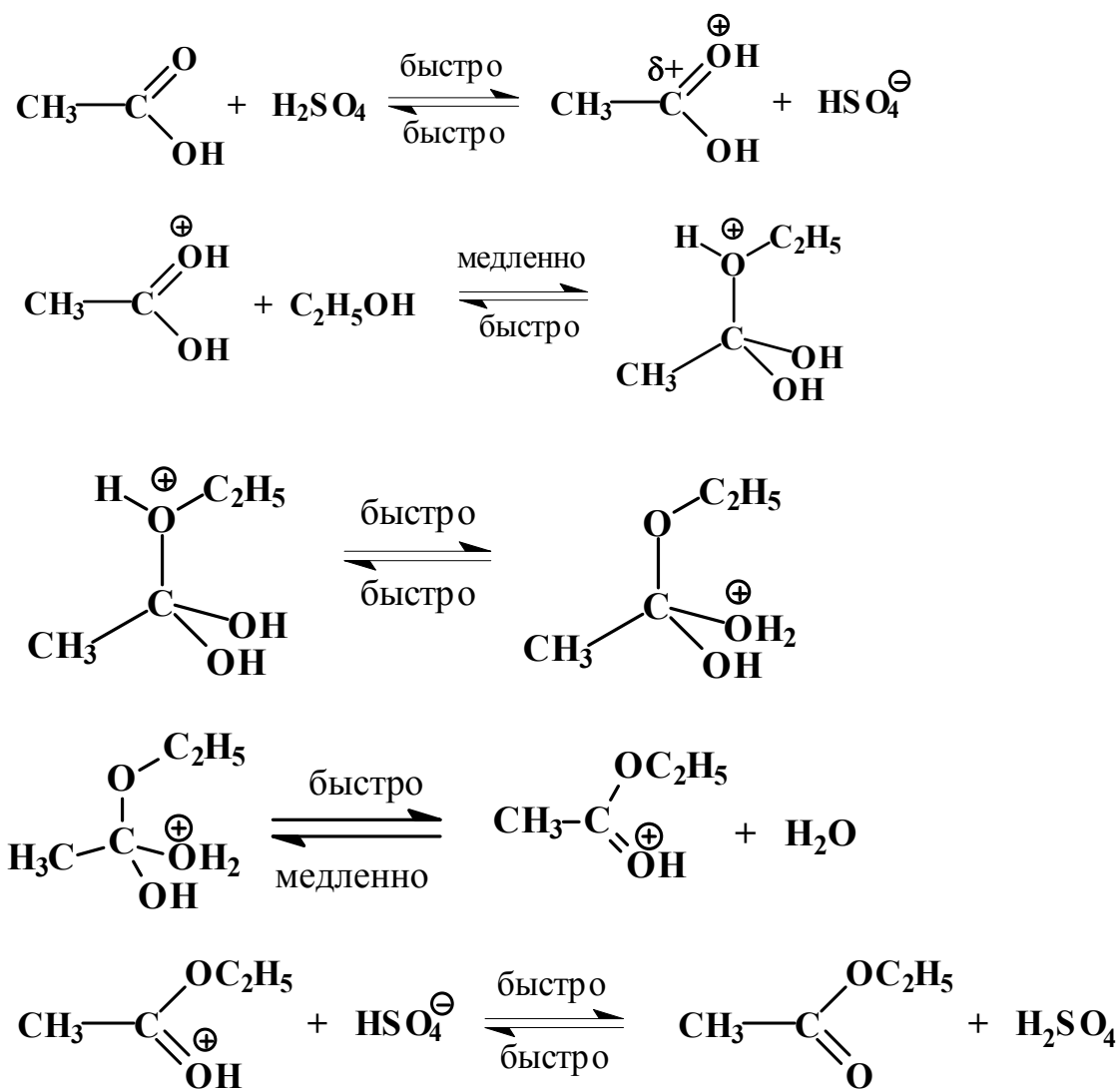
Интермедиат неустойчив и быстро отщепляет либо NH, превращаясь таким образом в продукт замещения, либо HY, что возвращает его в начальное состояние.



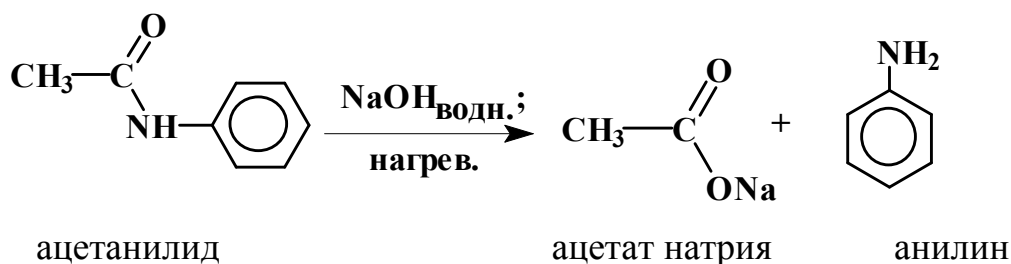
Процесс завершается отщеплением  $\text{H}^+$  от протонированной карбонильной группы.

Реакции нуклеофильного замещения у карбонильного атома, катализируемые сильными кислотами, обратимы. Важно отметить, что прямая и обратная реакции имеют одни и те же промежуточные соединения. Этот частный пример иллюстрирует общий для всех обратимых реакций **принцип микроскопической обратимости** химических процессов. Ниже приведен пример, конкретизирующий данную схему и показывающий

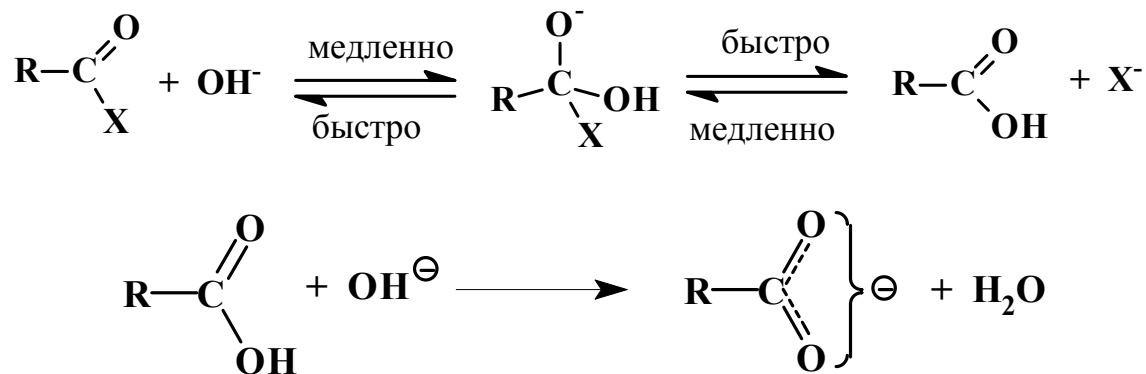
единый механизм обратимого процесса этерификации и гидролиза сложного эфира.



Гидролиз производных карбоновых кислот (сложных эфиров, амидов, ангидридов, галогенангидридов) проходит не только в кислой, но также и в щелочной среде при участии гидроксид-анионов. Естественно, карбоновые кислоты в щелочной среде образуются в виде карбоксилат-ионов  $\text{RCOO}^-$ , которые превращают в недиссоциированную форму  $\text{RCOONH}_2$  действием сильных кислот. Примером щелочного гидролиза производных карбоновых кислот может служить реакция расщепления ацетанилида:



Механизм щелочного гидролиза функциональных производных карбоновых кислот показан на следующей схеме:



Две первые реакции равновесны, однако третья в условиях избытка щелочи оказывается практически необратимой. Причиной этого является высокая устойчивость карбоксилатного иона, обусловленная делокализацией отрицательного заряда, в равной мере принадлежащего обоим атомам кислорода.

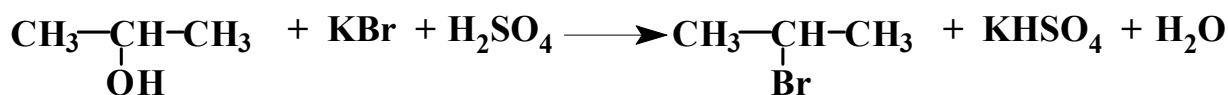
Более подробные сведения об особенностях протекания и механизмах нуклеофильных реакций замещения представлены в учебниках по органической химии, например, в [1 – 3].

### Контрольные вопросы

1. Какие реагенты называются нуклеофильными? Приведите типичные примеры нуклеофильных реагентов.
2. Напишите уравнения типичных реакций нуклеофильного замещения алкилгалогенидов.
3. Изобразите схемы реакций нуклеофильного замещения алкилгалогенидов  $S_N1$ - и  $S_N2$ -типа.
4. В чем особенность реакций нуклеофильного замещения спиртов? Покажите механизм реакции превращения 1-пропанола в 1-бромпропан.
5. Напишите уравнения реакций, иллюстрирующих механизм

- образования *трет*-бутилхлорида из *трет*-бутанола.
- Какие производные карбоновых кислот вступают в реакции нуклеофильного замещения? Какое влияние оказывает природа заместителей на реакционную способность функциональных производных карбоновых кислот?
  - На примере хлористого бензоила  $C_6H_5COCl$  покажите основные типы нуклеофильных реакций замещения.
  - Изобразите механизм щелочного гидролиза бутилового эфира уксусной кислоты (бутилацетата)  $CH_3COOC_4H_9$ .
  - Изобразите механизм кислотного гидролиза  $N,N$ -диметилформамида.

### 2.1.2. Синтез бромистого изопропила



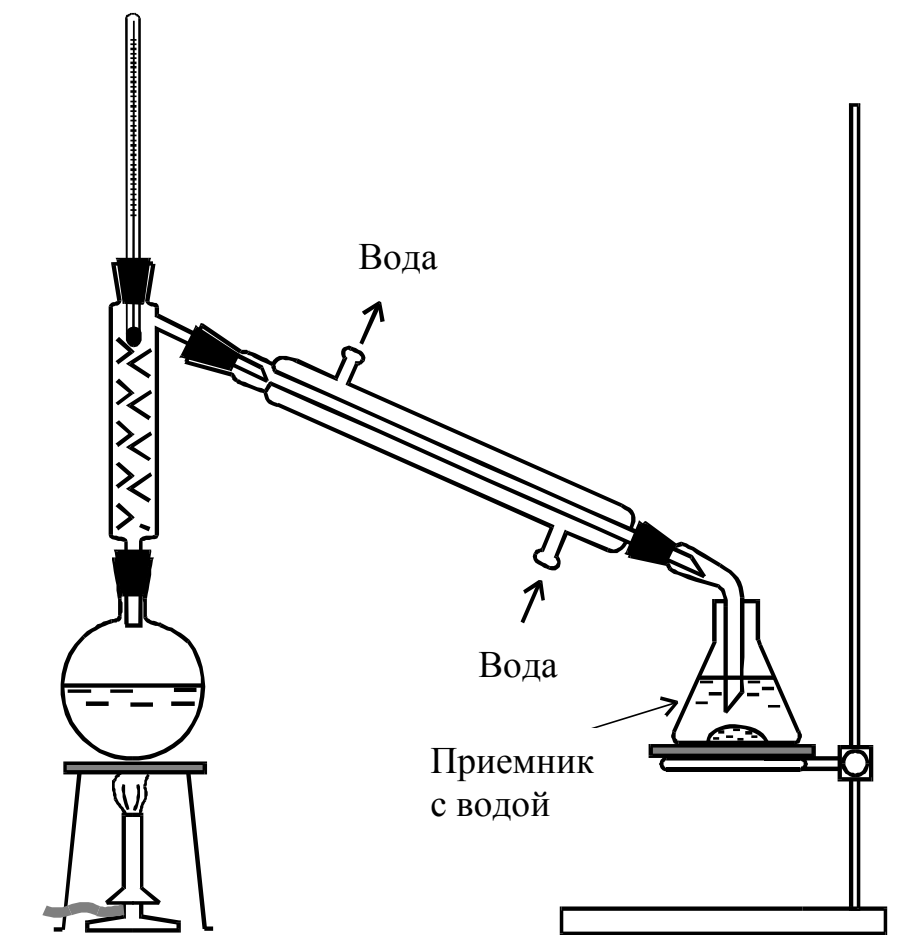
изопропиловый спирт

бромистый изопропил

Собирают установку, изображенную на рис. 16. В приемник наливают столько воды, чтобы конец алонжа касался ее поверхности. В колбу, которая будет служить реакционным сосудом, наливают 18 мл свежеперегнанного изопропилового спирта (примечание 1), 12 мл воды, а затем осторожно при размешивании и охлаждении 5 мл концентрированной серной кислоты.

Смесь охлаждают до 10 – 15 °С холодной водой и при перемешивании добавляют 17 г бромистого калия, тонко измельченного в ступке. Реакционную смесь нагревают на сетке. Пары бромистого изопропила вместе с некоторым количеством спирта, воды и диизопропилового эфира, образующегося в качестве побочного продукта, проходят через дефлегматор и конденсируются в холодильнике. При слишком энергичном нагревании в приемник может перейти также и часть  $HBr$ . Бромистый изопропил летуч, поэтому его собирают под слоем воды в сосуде, частично заполненном водой.





**Рис. 16.** Установка для получения бромистого изопропила

Нагрев смеси продолжают до тех пор, пока в приемник не перестанут поступать маслянистые капли, опускающиеся на дно. Температура паров на выходе из дефлегматора в конце реакции достигает 90 – 95 °С.

Содержимое приемника переносят в делительную воронку и как можно тщательнее отделяют нижний слой от воды (рис. 17), собирая его в сухую колбочку или стаканчик (примечание 2). Для удаления небольшого остатка воды, захваченного органическим слоем, его “осушают” с помощью безводного хлористого кальция. Через 20 – 30 мин после внесения безводного  $\text{CaCl}_2$  жидкость над ним становится прозрачной, что указывает на почти полное связывание воды.

Для перегонки бромистого изопропила используют ту же установку, в которой проводили синтез. Колбу, дефлегматор и приемник перед перегонкой высушивают. Приемник взвешивают. Отделяют бромистый изопропил от твердого осадка хло-

рида кальция декантацией (сливанием через край) в перегонную колбу. Медленно перегоняют бромистый изопрропил, отбирая фракцию с температурой кипения до 60 °С. Снова взвешивают приемник и по разности весов определяют массу полученного продукта. Измеряют его показатель преломления.

Для чистого бромистого изопрропила  $n_D^{20} = 1,4251$ ,  $T_{\text{кип}} = 59$  °С.

Выход 26,5 г (80 %).

### Примечания

1. Если использовать не свежеперегнанный изопрропиловый спирт, то в ряде случаев реакционная смесь при нагревании начинает сильно пениться.

Изопрропиловый спирт можно перегнать, используя установку, предназначенную для синтеза (рис. 16), только перегонную колбу следует нагревать не на сетке, а на водяной бане. Для перегонки следует взять 25 мл спирта. Первые 2 мл погона собирают в отдельный сосуд. Фракцию, перегоняющуюся при 80 – 81 °С, далее используют для проведения реакции. В перегонной колбе должно остаться 1 – 2 мл жидкости. Остаток соединяют с первой фракцией и сливают в специально предназначенный для этой цели сосуд. Если эту же колбу, из которой перегоняли спирт, предполагается использовать в качестве реакционного сосуда, то после проведения перегонки ее следует ополоснуть водой.

Следует иметь в виду и учитывать при расчетах то обстоятельство, что обычный изопрропиловый спирт представляет собой азеотропную (т.е. нераздельнокипящую) смесь 2-пропанола (88 %) и воды (12 %). Температура кипения этого азеотропа

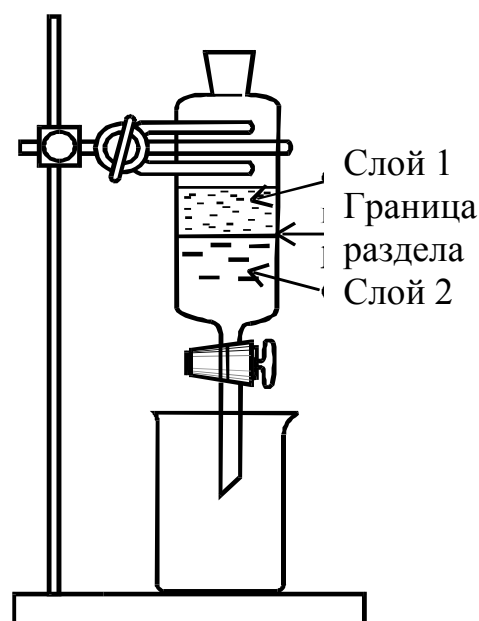


Рис. 17. Разделение несмешивающихся жидкостей в делительной воронке

(80,4 °С) ниже, чем чистого 2-пропанола (82 °С).

2. Полученный продукт содержит некоторое количество диизопропилового эфира ( $T_{\text{кип}}$  68 °С,  $n_D^{20}$  1,368). Его можно удалить путем обработки органического слоя, тщательно отделенного от воды, концентрированной серной кислотой. Для этого органический слой переливают снова в делительную воронку, добавляют 5 мл концентрированной серной кислоты и встряхивают содержимое воронки (не переворачивая ее и убедившись заранее, что кран воронки при встряхивании не вылетит). Диизопропиловый эфир при этом переходит в сернокислотный слой, который отделяют, а оставшийся в делительной воронке бромистый изопропил промывают водой. Продукт тщательно отделяют от воды, высушивают безводным хлористым кальцием и перегоняют.

### **Определение показателя преломления**

Показатель преломления – одна из характерных констант жидкого вещества. Таблица значений показателей преломления важнейших органических соединений приведена, например, в Справочнике химика, т. IV, 2-е изд. (1965 г.), с. 821 – 894. При обозначении величины показателя преломления указывают индексами температуру и длину волны:  $n_D^{20}$  означает, что показатель преломления измерен при 20 °С и для спектральной линии D желтого натриевого пламени.

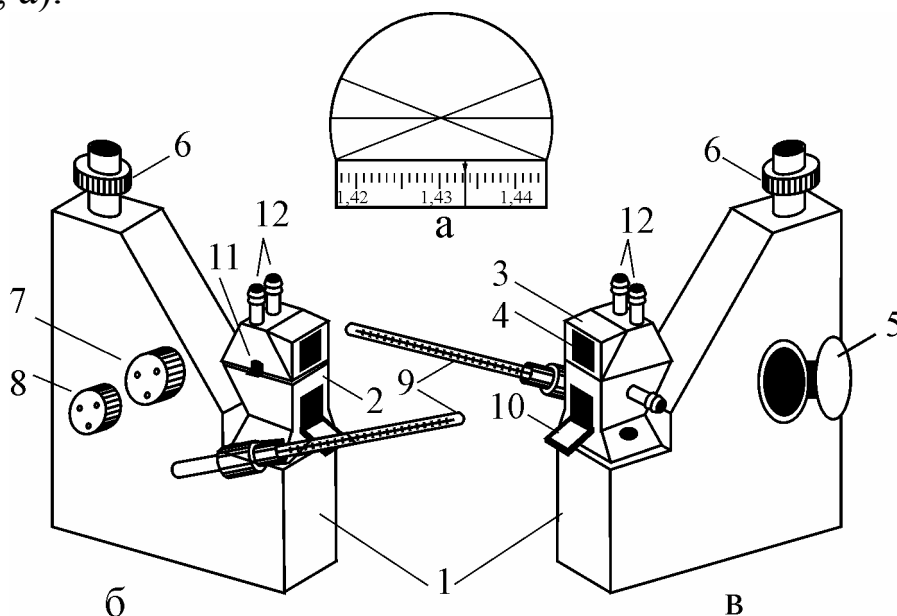
Показатель преломления определяют с помощью рефрактометра (рис. 18). Во время измерения следует поддерживать постоянную температуру, чаще всего 20 °С. С ростом температуры величина показателя преломления падает. Для жидких органических веществ показатель преломления колеблется от 1,3 до 1,8. Обычно на лабораторном рефрактометре показатель преломления определяют с точностью до четвертого знака после запятой.

### **Работа с рефрактометром**

Открывают рефрактометрический блок и осторожно протирают ватой, смоченной эфиром, плоскости призм для удаления с них посторонних примесей. Затем на поверхность изме-

рительной призмы пипеткой осторожно, не касаясь призмы, наносят две – три капли жидкости. Опускают измерительную призму и прижимают ее крючком 11 (рис. 18).

Заслонка 10 в этом случае должна быть закрыта. Зеркалом 5 добиваются хорошего освещения шкалы, а окуляр 6 фокусируют так, чтобы четко были видны деления шкалы и перекрестие (рис. 18, а).

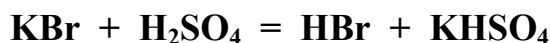


**Рис. 18.** Рефрактометр ИРФ-454: а – вид шкалы и перекрестия, б – вид прибора слева, в – вид справа: 1 – корпус рефрактометра; 2 – корпус измерительной призмы; 3 – корпус осветительной (верхней) призмы; 4 – заслонки осветительной призмы; 5 – зеркало для подсветки шкалы; 6 – окуляр; 7 – маховик для устранения цветной каймы; 8 – маховик для совмещения границы светотени с перекрестием; 9 – термометр; 10 – заслонка с зеркалом для освещения при работе с мутными образцами (в случае прозрачных жидкостей закрыта); 11 – крючок для закрепления прижатых призм; 12 – штуцеры для подвода и отвода термостатированной воды

Вращая маховик 8 и наблюдая в окуляр 6, находят границу раздела света и тени. Если контуры границы размыты и окрашены, тогда поворотом маховика 7 устраняют окрашенность границы. Затем поворотом маховика 8 точно совмещают границу раздела света и тени с перекрестием и снимают отсчет по шкале показателей преломления с точностью до четвертого знака после запятой.

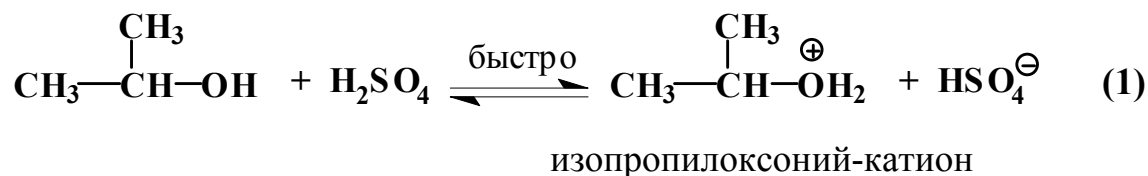
## Пояснения к синтезу

Реакция образования бромистого изопропила при взаимодействии изопропилового спирта с  $\text{HBr}$  проходит по механизму нуклеофильного замещения, катализируемого кислотами. Бромистый водород образуется в результате реакции:

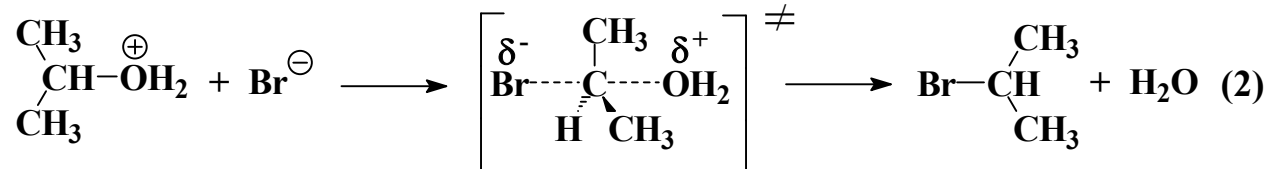


Чтобы образующийся бромистый водород как можно меньше улетал, в реакционную смесь добавляют воду, а саму её перед внесением бромистого калия охлаждают.

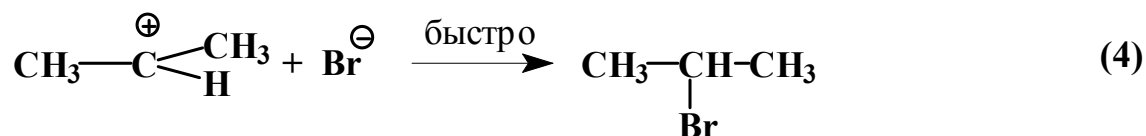
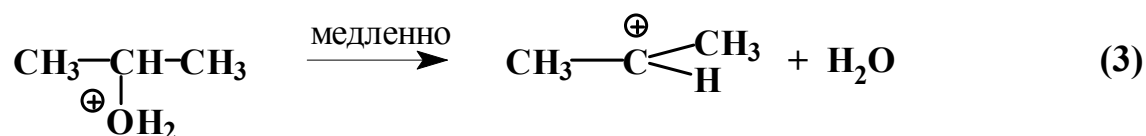
Роль серной кислоты состоит также в протонировании изопропилового спирта:



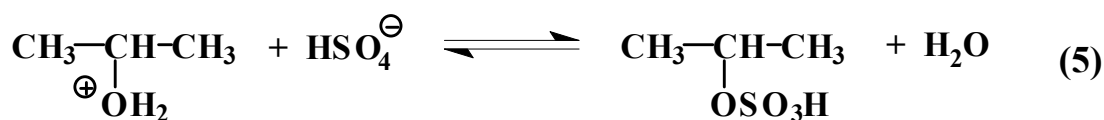
Изопропилоксоний-катион может реагировать с нуклеофилом  $\text{Br}^-$  по двум маршрутам: по механизму  $\text{S}_{\text{N}}2$ :



или по  $\text{S}_{\text{N}}1$ :



Наряду с бромид-анионом в качестве нуклеофила может выступать и гидросульфат-анион  $\text{HSO}_4^-$ :

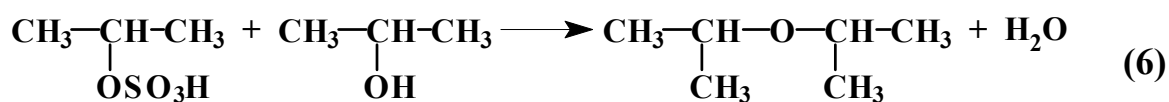


изопропилсульфат

Изопропилсульфат, реагируя с бромид-анионом, также дает бромистый изопропил, а при высокой температуре ( $> 170^\circ\text{C}$ ) способен к внутримолекулярному отщеплению  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с образованием пропилена.

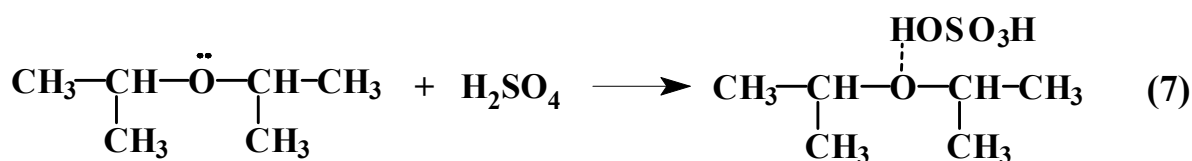
Образующийся бромистый изопропил отгоняется из реакционной смеси. Вместе с бромпроизводным частично улетает и изопропиловый спирт, некоторое количество которого присутствует в реакционной смеси в свободном виде, так как равновесие (1) не полностью сдвинуто вправо. В связи с этим установка снабжается дефлегматором, который позволяет частично отделить более высококипящий спирт от бромистого изопропила и вернуть его в зону реакции.

Взаимодействие изопропилсерной кислоты со спиртом приводит к образованию небольших количеств простого диизопропилового эфира:



диизопропиловый эфир

который может быть отделен от бромистого изопропила при обработке продукта концентрированной серной кислотой:



Продукт кислотно-основного взаимодействия простого эфира и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в отличие от галогенпроизводного хорошо растворим в концентрированной серной кислоте (примечание 2).

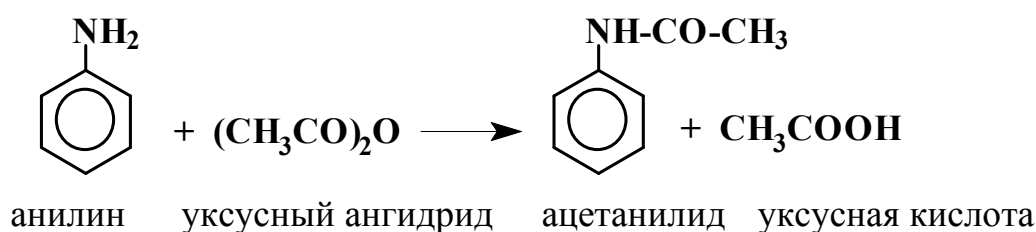
### Контрольные вопросы

1. Зачем в реакционную смесь перед началом синтеза добавляют воду, хотя она не входит в уравнение основной реакции?

Почему перед внесением бромида калия реакционную смесь необходимо как можно сильнее охладить?

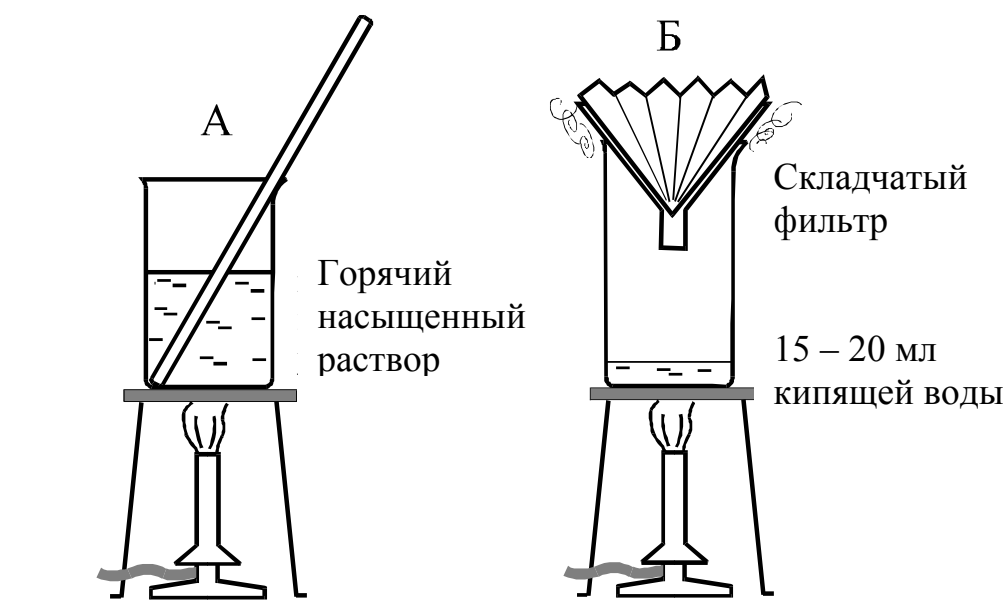
2. Какую роль в синтезе выполняет серная кислота?
3. Зачем установка для синтеза бромистого изопропила снабжается дефлегматором? Почему продукт реакции рекомендуется собирать под слоем воды?
4. Напишите уравнения реакций, в которые может вступать изопропилсульфат в различных условиях. Каковы механизмы этих реакций?
5. Сравните между собой физические свойства изопропилового спирта и бромистого изопропила: а) температуры кипения, б) растворимости в воде. Какие особенности строения этих веществ объясняют наблюдаемые различия?
6. В результате каких операций и каких реакций происходит очистка “сырого” бромистого изопропила от содержащихся в нем примесей?
7. Сравните по данным из справочника физические свойства бромистого изопропила и бромистого *n*-пропила. Как практически можно отличить друг от друга эти изомеры?
8. Чем отличаются между собой механизмы  $S_N2$  и  $S_N1$ ? Перечислите условия, которые благоприятствуют протеканию реакций замещения по тому или иному механизму.

### 2.1.3. Синтез ацетанилида (метод А)



В стакан или коническую колбу помещают 10 мл анилина и 30 мл воды. При энергичном размешивании содержимого сосуда в него быстро вливают 11,5 мл уксусного ангидрида. В результате выделения тепла реакции смесь разогревается и постепенно загустевает. Размешивание продолжают до тех пор, пока не прекратится выделение тепла и температура смеси не

снизится приблизительно до комнатной. Затем ее дополнительно охлаждают холодной водой и отфильтровывают ацетанилид на воронке Бюхнера. Осадок равномерно распределяют по всей поверхности фильтра, хорошо отжимают и промывают небольшим количеством холодной воды так, чтобы вода медленно фильтровалась через слой уплотненного осадка. После того как вся промывная вода будет отжата, осадок переносят на чистый лист бумаги, высушивают и определяют температуру плавления ацетанилида. Очистку продукта проводят перекристаллизацией из воды (рис. 19).



**Рис. 19.** Установка для “горячего” фильтрования насыщенного водного раствора ацетанилида

Неочищенный ацетанилид помещают в стакан А и к нему приливают некоторое количество воды. В данном конкретном синтезе объем первоначально добавляемой воды составляет приблизительно 200 мл. Нагревают содержимое стакана А так, чтобы вода закипела, и наблюдают за полнотой растворения в ней ацетанилида. Если в первоначальном количестве воды все вещество не растворилось (плавают хлопья, на дне видны маслянистые капли, жидкость мутная), то добавляют еще некоторое количество горячей воды. Снова нагревают смесь до кипения и наблюдают за полнотой растворения. Так поступают до тех пор, пока не получится гомогенный, т. е. однородный, ки-



пящий насыщенный раствор ацетанилида. Этот раствор иногда имеет бурый или желтоватый цвет из-за присутствия в нем смол и продуктов окисления.

Для обесцвечивания раствор кипятят с 0,3 – 0,5 г активированного угля. **Перед добавлением угля кипящий раствор надо обязательно несколько охладить** – отставить горелку на 0,5 – 1 мин, иначе при засыпании угля возможен выброс кипящей смеси.

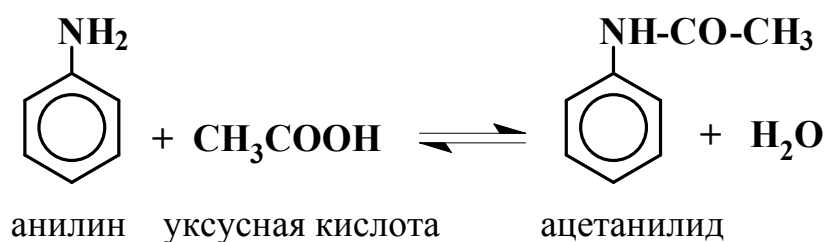
Раствор кипятят с углем в течение ~5 мин, следя за тем, чтобы его объем не уменьшался (при выкипании воду следует добавлять). Для того чтобы отфильтровать активированный уголь от горячего раствора, в стакан Б помещают 15 – 20 мл воды. Сверху стакан прикрывают стеклянной воронкой, в которую вложен складчатый фильтр. Доводят до кипения воду в стакане Б и, прихватив полотенцем горячий стакан А с раствором, осторожно и постепенно выливают кипящий раствор из стакана А на складчатый фильтр.

Содержимое стакана Б должно постоянно кипеть. Пары воды обогревают стеклянную воронку и не позволяют ацетанилиду закристаллизоваться раньше времени на фильтре. Раствор в стакане А в ходе фильтрования также поддерживают в кипящем состоянии. Можно применять и другие способы горячего фильтрования.

После окончания фильтрования фильтрату дают охладиться. Выпавшие красивые кристаллы чистого ацетанилида отфильтровывают на воронке Бюхнера. Ацетанилид сушат на листе бумаги, помещенном на теплую (меньше 100 °С) асбестовую сетку, затем определяют температуру плавления очищенного продукта.

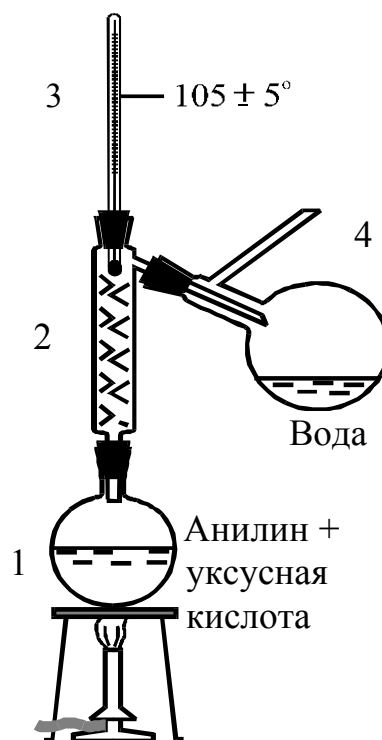
Выход 16,5 г (90 %).  $T_{пл}$  114 °С.

### 2.1.4. Синтез ацетанилида (метод Б)



Собирают под тягой установку, изображенную на рис. 20. В реакционную колбу помещают 10 мл анилина, 13 мл ледяной уксусной кислоты и 0,1 г цинковой пыли. Кипятят смесь на сетке так, чтобы термометр показывал температуру  $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$ . Нагревание продолжают в течение двух часов. За это время улетает большая часть воды, образовавшейся в результате реакции, вместе с некоторым количеством уксусной кислоты. Содержимое колбы выливают в горячем состоянии тонкой струей в стакан, содержащий 250 мл воды. Смесь хорошо размешивают и охлаждают в холодной воде, а еще лучше в смеси воды со льдом или снегом.

Неочищенный ацетанилид переносят на воронку Бюхнера, хорошо отжимают на фильтре под вакуумом и промывают осадок холодной водой. Влажный ацетанилид переносят в стакан и постепенно приливают приблизительно 350 мл кипящей воды. Весь ацетанилид должен раствориться. Если раствор окрашен, к нему осторожно добавляют 1,5 – 2 г активированного угля, кипятят 5 мин, а затем фильтруют от угля в горячем состоянии, как это описано в работе “Синтез ацетанилида (метод А)”. Дают фильтрату охладиться, после чего



**Рис. 20.** Установка для получения ацетанилида: 1 – круглодонная колба; 2 дефлегматор; 3 – термометр; 4 – колба Вюрца

фильтруют и хорошо отжимают очищенный ацетаниlid на воронке Бюхнера. Осадок высушивают при температуре не выше 100 °С и определяют температуру плавления ацетанилида.

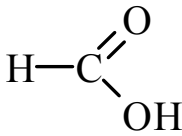
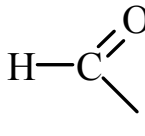
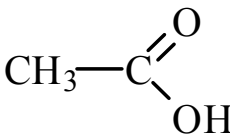
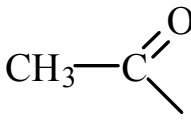
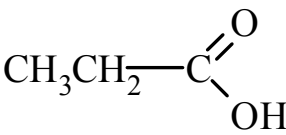
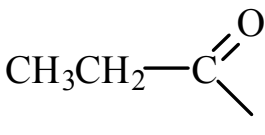
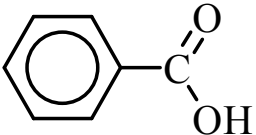
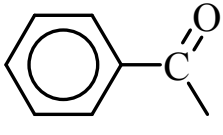
Выход 16,5 г (90 %).  $T_{пл}$  114 °С.

### Пояснения к синтезу

Часть молекулы кислородсодержащей кислоты без гидроксильной группы называется **ацилом**. Названия и формулы некоторых кислот и ацилов приведены в табл. 4.

Замещение атомов водорода в молекулах органических соединений на ацилы называется ацилированием. Таким образом, взаимодействие анилина с уксусным ангидридом (метод А) или с уксусной кислотой (метод Б) можно рассматривать как процесс замещения атома водорода в аминогруппе на ацетил, т. е. это **ацилирование** (конкретно – ацетилирование) анилина.

**Таблица 4.** Названия и формулы некоторых кислот и ацилов

Кислота		Ацил	
Муравьиная		Формил	
Уксусная		Ацетил	
Пропионовая		Пропионил	
Бензойная		Бензоил	

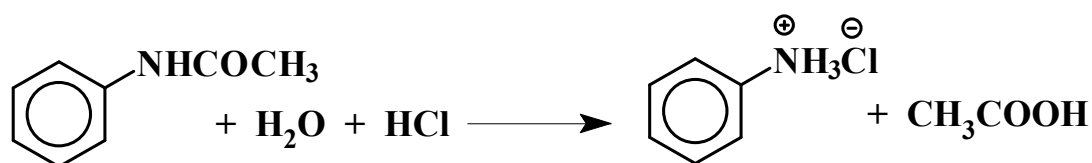
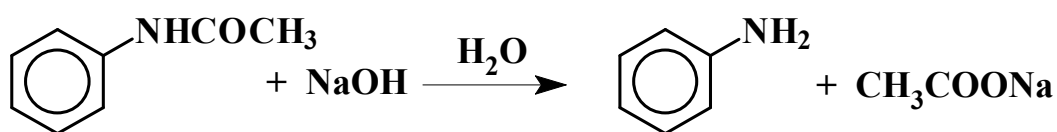
Уксусный ангидрид, как и ангидриды других кислот, является хорошим ацилирующим средством и используется наиболее часто. Кроме ангидридов для ацилирования аминов ино-

гда применяются более дорогостоящие хлорангидриды ( $\text{RCOCl}$ ) и значительно реже сами карбоновые кислоты. Карбоновые кислоты – слабые ацилирующие средства, поэтому их применение требует более жестких условий проведения реакций (сравнительно высокая температура, отгонка воды).

Ароматические амины, как правило, ацилируют для того, чтобы снизить активирующее действие аминогруппы на бензольное кольцо. Тем самым предотвращают процессы окисления и осмоления аминов в таких реакциях, как нитрование, сульфохлорирование, окисление других групп, содержащихся в молекулах аминов. Этот прием носит название “защита аминогруппы”. Ацилирование дает возможность получать моногалогенпроизводные ароматических аминов, тогда как действие галогенов ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ) на “незащищенные” амины приводит к полигалогензамещенным. Так, при действии брома на анилин вместо монобромзамещенного образуется 2,4,6-триброманилин.

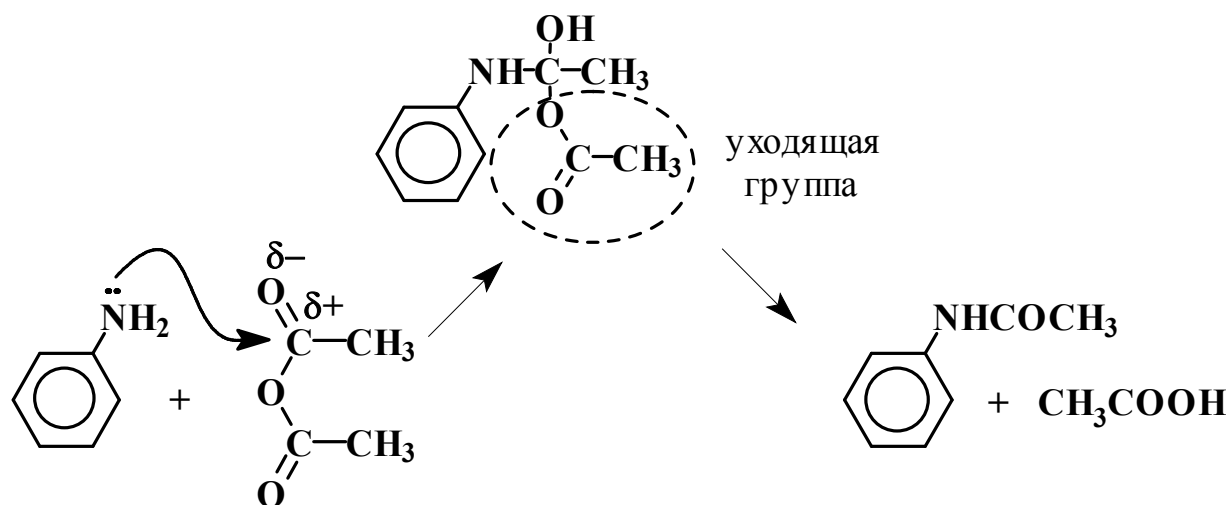
После проведения соответствующих реакций (нитрования, галогенирования, сульфохлорирования и т. д.) ацетильную группу можно удалить, т. е. заменить снова на водород в процессе гидролиза.

Ацетанилид – это замещенный амид уксусной кислоты (фенилацетамид) и, как все функциональные производные карбоновых кислот, он способен подвергаться гидролизу в кислой или щелочной среде:

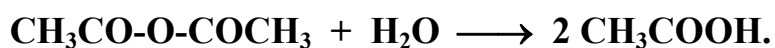


Ацилирование аминов можно рассматривать как нуклеофильное замещение у карбонильного атома углерода в молекуле уксусного ангидрида. Амин, в данном случае анилин, высту-

пает в качестве нуклеофильного реагента, а ацетат-анион  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  – в качестве уходящей группы.



Уксусный ангидрид легко разлагается под действием воды:



Несмотря на это, реакцию между уксусным ангидридом и анилином проводят в водной среде. Здесь используется свойство анилина и уксусного ангидрида сравнительно плохо растворяться в воде, но хорошо растворяться друг в друге. В результате этого реакция уксусного ангидрида с анилином проходит быстрее, чем реакция ангидрида с водой. Растворению ангидрида в анилине, а значит и реакции между ними, способствует перевод анилина в состояние водной эмульсии путем энергичного размешивания смеси.

Обычно первичные амины ацетируют с помощью уксусного ангидрида (см. метод А данного синтеза). Однако ацетанилид можно получать и из более дешевого реагента – из уксусной кислоты.

Реакция анилина с уксусной кислотой обратима, поэтому образующуюся в ходе синтеза воду отгоняют. Вместе с ней из реакционной смеси улетает и некоторое количество уксусной кислоты. Чтобы при отгонке соотношение вода:уксусная кислота сохранялось в пользу воды, нагрев реакционной смеси тщательно регулируют так, чтобы температура паров на выходе из дефлегматора составляла  $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ . Это достигается

уменьшением или увеличением количества газа, поступающего в горелку, либо отставляя в сторону горелку при увеличении температуры.

Для синтеза требуется практически безводная уксусная кислота, которая называется “ледяной”, так как при температуре ниже 16 °С она замерзает и становится похожей на лед ( $T_{пл}$  100 % уксусной кислоты 16,6 °С).

При высокой температуре, при которой проходит реакция, анилин может окисляться. Для предотвращения этого побочного процесса в реакционную смесь добавляют небольшое количество цинковой пыли. Цинк в слабокислой среде восстанавливает начальные продукты окисления анилина до исходного амина.

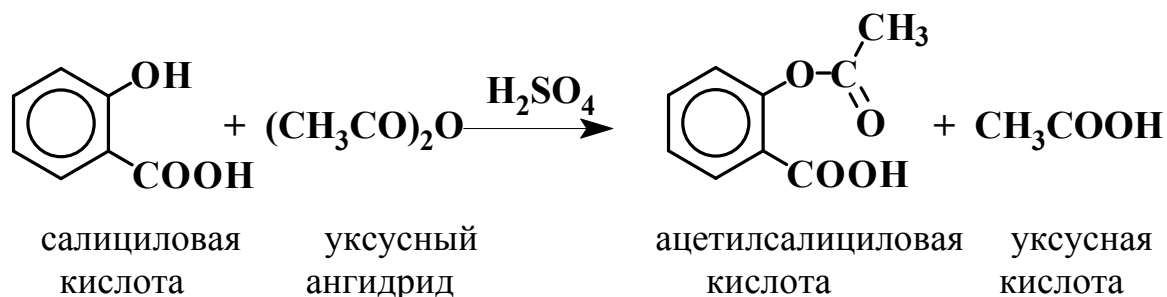
### Контрольные вопросы

1. Какие реакции называются реакциями ацилирования? Укажите наиболее часто употребляемые ацилы и ацилирующие агенты.
2. С какой целью проводят ацилирование аминов?
3. Объясните, почему группа  $-\text{NHCOCH}_3$  является более слабым электронодонором, чем группа  $-\text{NH}_2$ ?
4. Почему при получении *n*-броманилина бромруют ацетанилид, а не анилин? Напишите уравнения реакций, по которым получают *n*-броманилин из ацетанилида.
5. Какое соединение является более сильным основанием: анилин или ацетанилид? Дайте объяснение с использованием электронных представлений.
6. Известно, что ангидриды кислот при растворении их в воде легко разлагаются с образованием кислот. Почему же реакцию получения ацетанилида по методу А проводят в водной среде? Как объяснить значительно меньшую растворимость в воде уксусного ангидрида по сравнению с уксусной кислотой?
7. Почему при получении ацетанилида по методу Б уксусная кислота берется с большим избытком по отношению к анилину?
8. Из каких веществ состоит реакционная смесь в конце реак-

ции? Для удаления какой примеси осадок ацетанилида промывают водой на воронке Бюхнера при первом фильтровании? Почему для промывания рекомендуется применять холодную воду?

9. Какие правила техники безопасности должны выполняться при проведении синтеза ацетанилида?

### 2.1.5. Синтез ацетилсалициловой кислоты (аспирина)



В 25 мл коническую колбу помещают 2 г предварительно высушенной при 100 °С салициловой кислоты и 2,8 мл уксусного ангидрида. Добавляют 2 – 3 капли концентрированной серной кислоты и хорошо перемешивают содержимое колбы. Не прекращая размешивания, нагревают смесь на водяной бане при 60 °С в течение 15 мин, а затем дают ей охладиться до комнатной температуры.

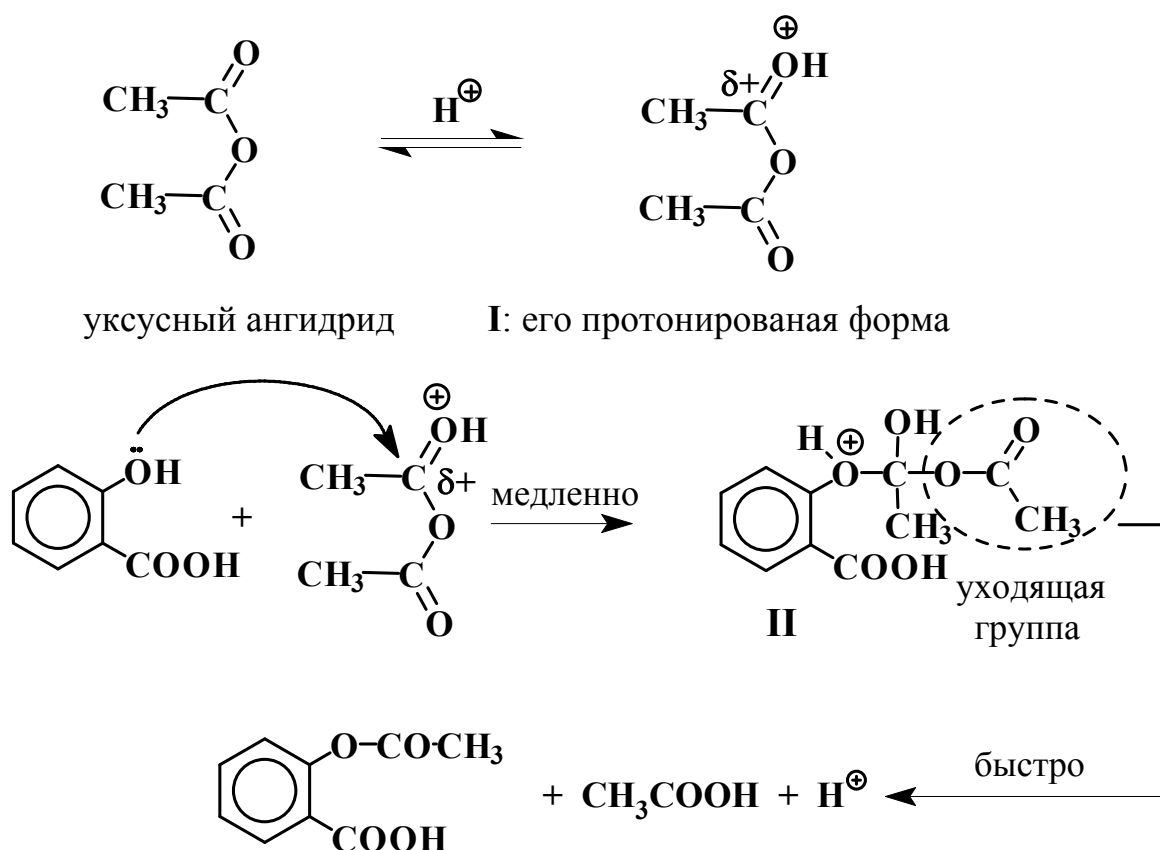
Добавляют в колбу 30 мл воды, хорошо перемешивают и отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера. Неочищенную ацетилсалициловую кислоту перекристаллизовывают из смеси равных объемов уксусной кислоты и воды, отфильтровывают, промывают на фильтре ледяной водой и затем толуолом. Полученный таким образом аспирин сушат при 40 – 60 °С до исчезновения запаха уксусной кислоты.

Выход 2,6 г (95 %).  $T_{пл}$  144 °С.

#### Пояснения к синтезу

Ацилированию, т.е. замещению подвижных атомов водорода на остатки кислот – ацилы – могут подвергаться амины, фенолы, спирты и другие соединения. При синтезе аспирина водород фенольного гидроксила в салициловой кислоте заме-

щается на остаток уксусной кислоты – ацетил ( $\text{CH}_3\text{CO}-$ ). Механизм реакции может быть представлен следующим образом:



Это пример нуклеофильного замещения у карбонильного атома углерода в уксусном ангидриде. Из-за электроноакцепторного влияния *орто*-карбоксильной группы в салициловой кислоте основные (и нуклеофильные) свойства фенольного гидроксила ослаблены. Это вызывает необходимость добавлять в смесь кислотный катализатор (конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Сам фенол ацилируется уксусным ангидридом в отсутствие кислоты. Протонирование карбонильного кислорода приводит к катиону I, в котором электрофильность углерода сильно повышена. Это облегчает нуклеофильную атаку и образование промежуточного соединения II, в котором карбонильный углерод переходит из  $sp^2$ - в  $sp^3$ - состояние.

При перекристаллизации продукта из разбавленной уксусной кислоты не следует кипятить раствор дольше, чем требуется для растворения ацетилсалициловой кислоты во избежание ее гидролитического разложения. Перекристаллизованный продукт отфильтровывают и осадок промывают сначала



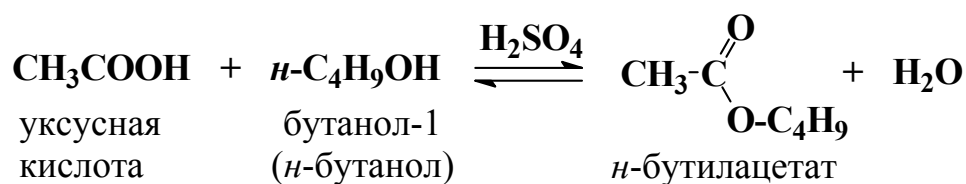
небольшим количеством ледяной воды, а затем холодным толуолом.

Чистая ацетилсалициловая кислота имеет температуру плавления 144 °С. Однако при нагревании она разлагается, поэтому ее истинную температуру плавления определить трудно. Обычно получается препарат, плавящийся в интервале 129 – 133 °С.

### Контрольные вопросы

1. Почему при взаимодействии салициловой кислоты и искусственного ангидрида в качестве нуклеофильного центра выступает кислород фенольной, а не карбоксильной группы OH?
2. Почему салициловая кислота ацилируется труднее фенола?
3. Объясните, почему серная кислота ускоряет реакцию ацилирования салициловой кислоты?
4. Напишите реакцию гидролиза аспирина. Как эта реакция может влиять на результат определения температуры плавления полученного препарата? Что следует предпринять для того, чтобы температура плавления препарата была как можно ближе к истинной температуре плавления ацетилсалициловой кислоты (144 °С)?
5. Напишите схему механизма гидролиза ацетилсалициловой кислоты, проходящего в кислой среде. Будет ли аспирин гидролизироваться в щелочной среде?
6. С помощью какой цветной реакции можно обнаружить примесь салициловой кислоты в долго хранившемся аспирине? Для ответа на этот вопрос необходимо прочитать в учебнике о цветных реакциях фенолов [1].
7. Какие предосторожности нужно соблюдать при синтезе ацетилсалициловой кислоты?

### 2.1.6. Синтез *n*-бутилацетата



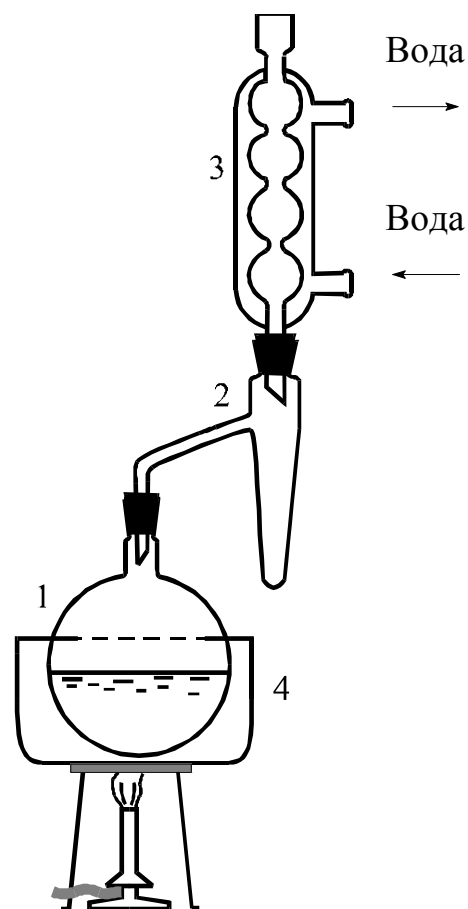
В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную ло-

вушкой для отделения воды и обратным холодильником (рис. 21), помещают 10 мл ледяной уксусной кислоты, 12 мл *n*-бутилового спирта, 5 капель конц. серной кислоты и несколько небольших осколков фарфора, которые будут служить в качестве “кипелок”. Нагревают колбу на песчаной бане. Жидкость должна кипеть достаточно интенсивно, однако обратный холодильник не должен “захлебываться”.

Вода, образующаяся по реакции, улетает из реакционной колбы вместе с парами спирта и сложного эфира. Смесь паров конденсируется в обратном холодильнике, конденсат попадает из него в ловушку и в ней расслаивается. Верхний органический слой, в котором содержатся образовавшийся сложный эфир и бутиловый спирт, возвращается (перетекает) в колбу, а нижний слой воды постепенно увеличивается.

После того как количество воды в ловушке перестанет увеличиваться, колбе дают охладиться и реакционную смесь вместе с содержимым ловушки переносят в делительную воронку. Нижний слой отделяют, а верхний промывают вначале водой, затем 5 % раствором соды и вновь водой. Сложные эфиры при энергичном встряхивании с промывными жидкостями дают стойкие эмульсии; во избежание этого делительную воронку надо не встряхивать, а совершать ею движение, подобное “восьмерке”.

Отмытый бутилацетат обезвоживают прокаленным суль-



**Рис. 21.** Установка для проведения реакций с азеотропной отгонкой воды: 1 – реакционная колба, 2 – ловушка для отделения воды, 3 – обратный холодильник, 4 – воздушная или песчаная баня

фатом натрия не менее 6 ч, затем подвергают дробной перегонке, собирая фракцию с  $T_{\text{кип}}$  124 – 126 °С.

Выход 16 г (80 %).  $T_{\text{кип}}$  126 °С.

По этой методике могут быть получены: из изобутилового спирта – изобутилацетат,  $T_{\text{кип}}$  118 °С, из изоамилового спирта – изоамилацетат,  $T_{\text{кип}}$  142 °С.

### Пояснения к синтезу

Реакция этерификации – обратимый процесс, поэтому для того чтобы добиться более полного превращения карбоновой кислоты в сложный эфир, из реакционной смеси удаляют образующуюся воду. Для этого используют способность воды отгоняться из реакционной массы в виде **азеотропной смеси** со спиртом и сложным эфиром.

Азеотропная смесь веществ кипит и перегоняется как одно индивидуальное вещество с определенной температурой кипения; ее невозможно разделить путем перегонки. Пример – этиловый спирт 96 % концентрации. Этот азеотроп кипит при 78,17 °С в отличие от  $T_{\text{кип}}$  чистого этанола 78,3° С. Для получения 100 % (“абсолютного”) этилового спирта применяют специальные методы: химически связывают воду с помощью безводных солей ( $\text{CuSO}_4$ ), оксида кальция, металлического магния. Можно также отгонять воду в виде тройного азеотропа бензол-этанол-вода, добавляя к 96 % этанолу бензол с последующей перегонкой.

Азеотропные смеси могут иметь меньшие или большие температуры кипения по сравнению с составляющими их компонентами. Для отделения воды используют смеси с минимальными температурами кипения. Не всякая пара летучих веществ образует азеотропную смесь. Например, уксусная кислота не образует азеотропа с водой. В тех случаях, когда ни реагенты, ни продукт реакции не образуют азеотропных смесей с водой или когда в азеотропе соотношение вода-органическое соединение слишком мало (как, например, в случае этилового спирта), в реакционную массу добавляют растворитель, способный образовывать азеотропную смесь с водой. Так, при по-

лучении по вышеописанной методике этил- или пропилацетата в колбу вносят 35 – 40 мл хлороформа или четыреххлористого углерода.

Азеотропная смесь вода-бутиловый спирт перегоняется при 92,7 °С (сравните с температурами кипения *n*-бутанола, воды и уксусной кислоты). Она содержит 42,5 % H<sub>2</sub>O и 57,5 % спирта. Азеотроп вода-*n*-бутилацетат, содержащий 28,7 % H<sub>2</sub>O и 71,3 % сложного эфира, кипит при 90,2 °С. В присутствии всех трех компонентов перегоняется и тройная азеотропная смесь вода-бутанол-бутилацетат.

### Контрольные вопросы

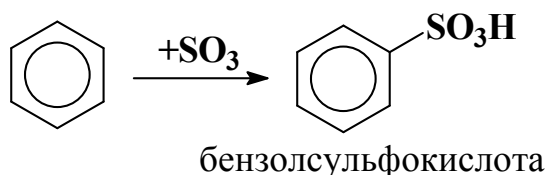
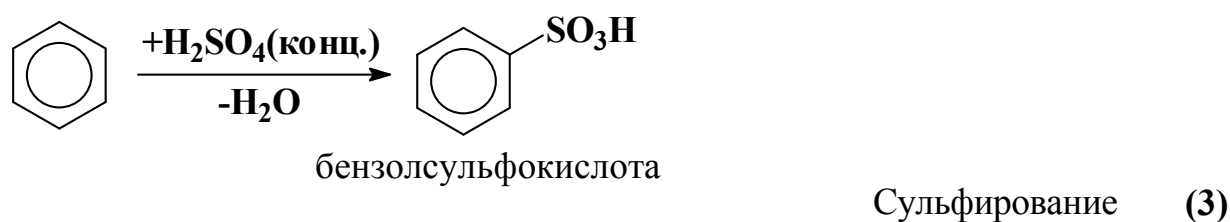
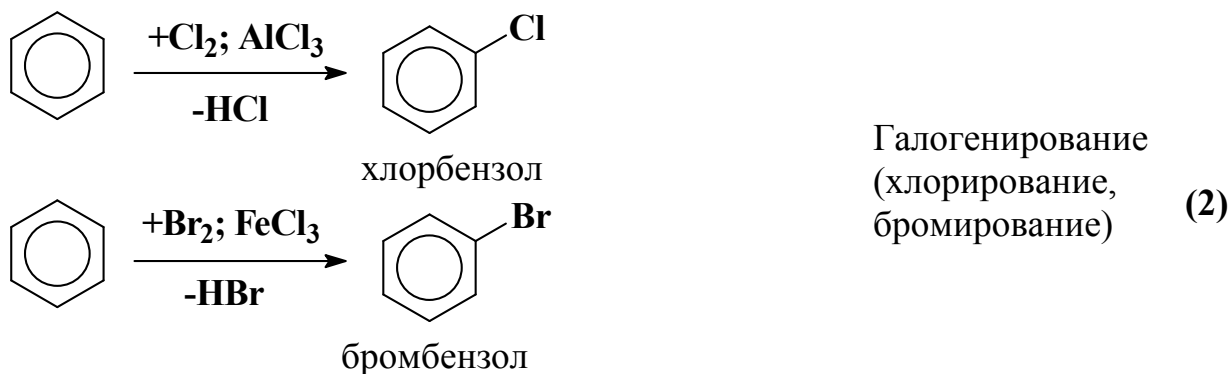
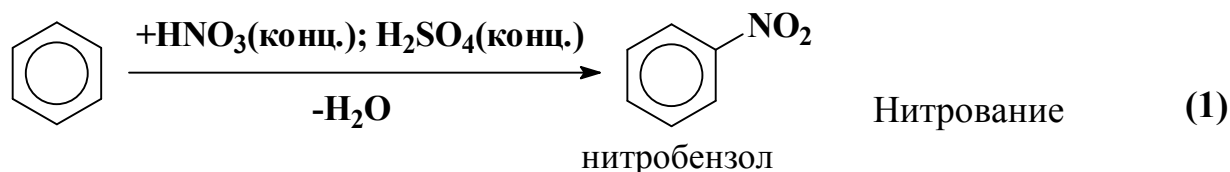
1. Почему серная кислота ускоряет реакцию образования бутилацетата? (см. с. 76 – 78).
2. Для чего в реакционную колбу помещают кипелки?
3. Что такое азеотропная смесь?
4. Как получить “абсолютный” этиловый спирт?

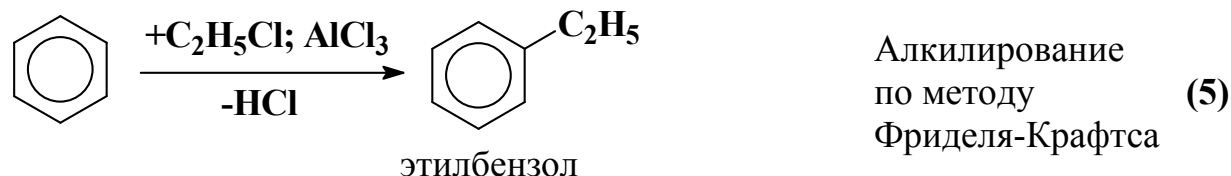
## 2.2. ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ

### 2.2.1. Основные теоретические положения

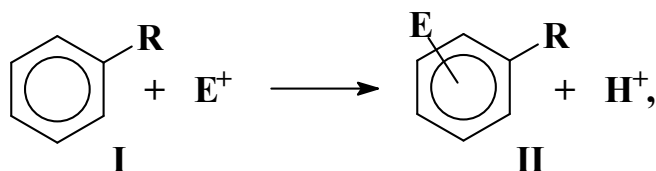
Атомы водорода в бензольных кольцах ароматических соединений способны замещаться на галогены (-Cl, -Br), остатки неорганических (-NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H) и органических (R-CO-) кислот, алкильные группы (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и др.). Характерной чертой этих реакций является участие в них электрофильных реагентов – частиц, нуждающихся в электронах, часто положительно заряженных. Поэтому такой тип реакций называется **электрофильным замещением** и обозначается S<sub>E</sub>.

Основные реакции электрофильного замещения бензола:





Все реакции электрофильного замещения проходят по одной общей схеме:

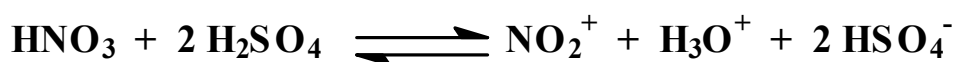


где R – заместитель в бензольном кольце, E<sup>+</sup> – электрофил, т.е. частица, «любящая электроны», замещающая протон в *орто*-, *мета*- или *пара*-положениях. Формула II обозначает, что положение нового заместителя E может быть любым. Это зависит от природы исходного заместителя R.

Электрофилы образуются в результате кислотно-основных взаимодействий, как правило, в растворителях, способных сильно сольватировать ионы. Следовательно, в реакционных смесях процессов S<sub>E</sub>-типа обязательно должны присутствовать сильные протонные или апротонные кислоты: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц.), HNO<sub>3</sub> (конц.), AlCl<sub>3</sub> (безв.), FeCl<sub>3</sub> (безв.), BF<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub> и т.п.

В реакциях (1 – 5) в качестве электрофилов выступают, соответственно, NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>+</sup>, Br<sup>+</sup>, HSO<sub>3</sub><sup>+</sup>, SO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup> и CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup>.

Примером образования электрофильного реагента NO<sub>2</sub><sup>+</sup> – нитроний-катиона – является реакция:



Доказано, что переходные состояния всех реакций электрофильного замещения бензола и его производных образуются в результате столкновения двух частиц, содержат как молекулу

ароматического соединения, так и электрофил. Бимолекулярность реакции обозначают цифрой 2:  $S_{E2}$ .

Известно также, что в переходном состоянии  $S_{E2}$ -процесса еще сохраняется ковалентная связь между углеродным атомом бензольного кольца и уходящим атомом водорода.

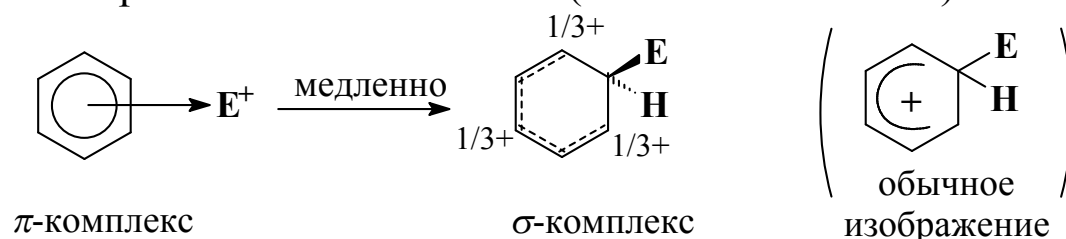
Этим экспериментальным фактам соответствует следующий механизм реакций  $S_{E2}$ :

1. Образование электрофила  $E^+$  (см., напр., образование  $NO_2^+$ ).

2. Образование  $\pi$ -комплекса (“пи-комплекса”):



3. Образование  $\sigma$ -комплекса (“сигма-комплекса”):



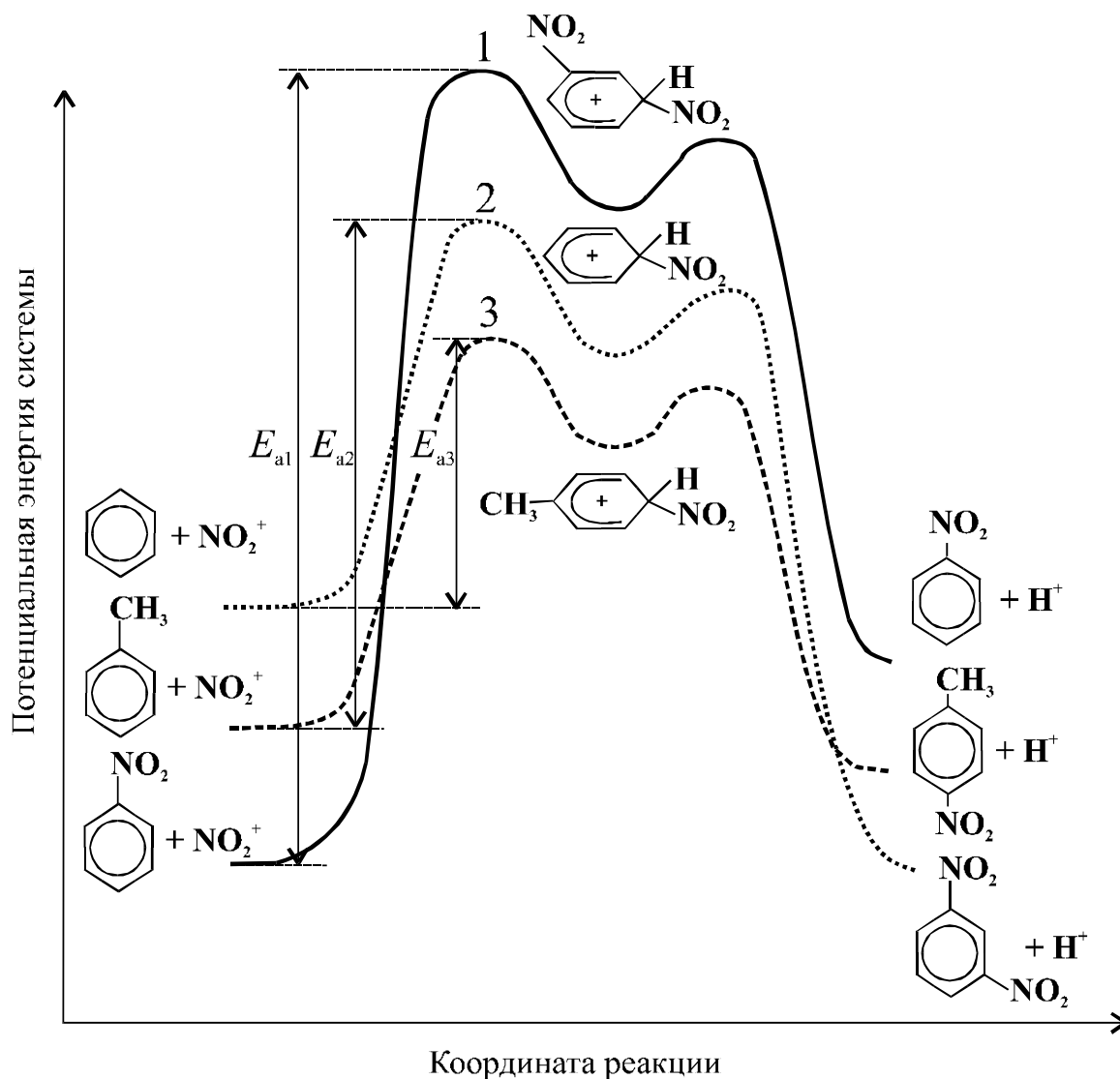
4. Отщепление протона:



Для большинства реакций  $S_{E2}$ -типа стадия 3, т. е. образование  $\sigma$ -комплекса, требует наибольшей энергии активации, поэтому она проходит медленнее других стадий.

Та из последовательных стадий процесса, которая имеет наибольшую энергию активации, называется лимитирующей стадией. Образование  $\sigma$ -комплекса – лимитирующая стадия процесса  $S_{E2}$ . Чем легче образуется  $\sigma$ -комплекс, тем быстрее проходит электрофильное замещение у соответствующего атома углерода в бензольном кольце.  $\sigma$ -Комплекс по энергии близок к переходному состоянию, что иллюстрирует рис. 22.

Переход ароматического соединения в  $\sigma$ -комплекс требует значительных затрат энергии. Во-первых,  $\sigma$ -комплекс яв-



**Рис. 22.** Энергетические диаграммы нитрования ароматических соединений: 1 – нитробензола, 2 – бензола, 3 – толуола

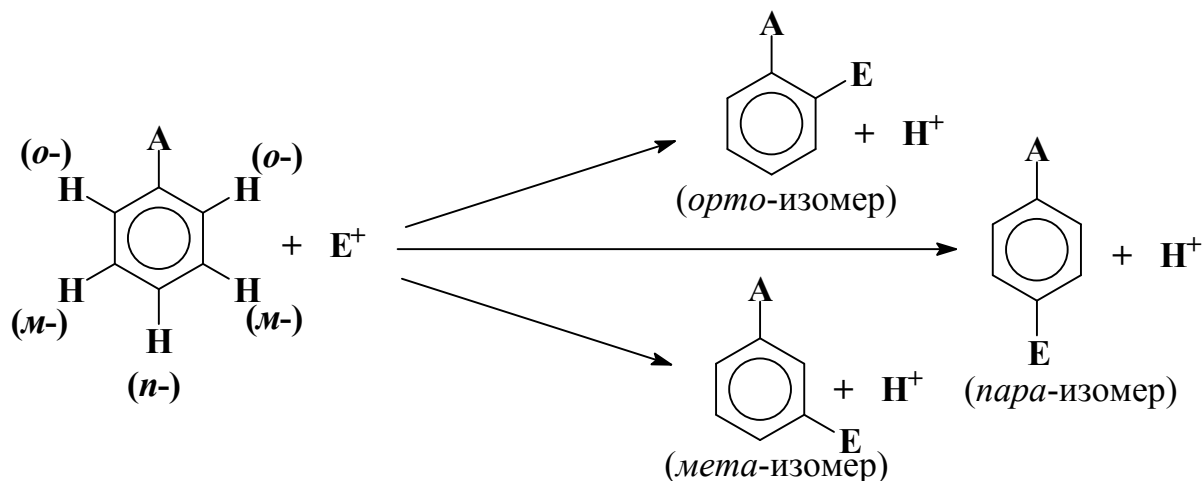
ляется карбокатионом, а карбокатионы, как известно, неустойчивы, и во-вторых, при образовании  $\sigma$ -комплекса разрушается ароматическая  $\pi$ -электронная система и теряется энергия ароматической стабилизации. Атом углерода, присоединивший электрофильный реагент, из  $sp^2$ - переходит в  $sp^3$ -состояние, и образуется неароматическая разомкнутая  $\pi$ -система. У  $\sigma$ -комплекса 5 атомов углерода остаются в  $sp^2$ -гибридном состоянии и их  $p_z$ -орбитали образуют две связывающих, две разрыхляющих и одну несвязывающую орбиталь (НСМО). Положительный заряд  $\sigma$ -комплекса главным образом находится на НСМО, т.е. в  $o$ - и  $p$ -положениях по отношению к  $sp^3$ -гибридному атому углерода.



В соответствии с принципом Хеммонда частицы, близкие по структуре, должны быть близки и по энергии. В данном конкретном случае это означает, что энергия переходного состояния изменяется симбатно (однотипно) энергии переходного состояния. Если растет энергия  $\sigma$ -комплекса, то увеличивается и энергия переходного состояния. Можно сказать, что энергетический уровень  $\sigma$ -комплекса предопределяет величину энергии активации реакции ароматического соединения.

Из рис. 22 следует, что при нитровании ароматических соединений величины энергии активации последовательно уменьшаются в ряду: нитробензол, бензол, толуол. В соответствии с этим при одинаковых условиях толуол нитруется легче, чем бензол, а бензол – легче, чем нитробензол.

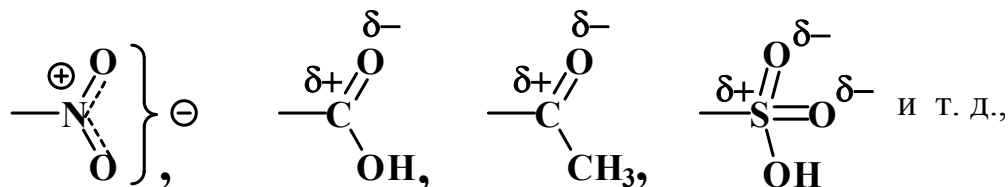
От относительной легкости образования соответствующих  $\sigma$ -комплексов зависит и преимущественное образование тех или иных изомеров при замещении в молекулах монозамещенных бензола. В общем виде образование различных изомеров при электрофильном замещении можно представить в виде схемы:



Электронодонорные заместители А ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHCH}_3$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{CH}_3$ , другие алкилы и т. д.) стабилизируют *орто*- и *пара*- $\sigma$ -комплексы, поэтому среди продуктов электрофильного замещения в молекулах соответствующих ароматических соединений преобладают *орто*- и *пара*-замещенные, а *мета*-изомеры образуются в небольших количествах (до 5 %). Такие заместители называются *орто*-, *пара*-ориен-

тирующими или заместителями первого рода. Электронодонорные заместители облегчают электрофильное замещение в молекуле Ph-A по сравнению с незамещенным бензолом Ph-H, (см. энергетическую диаграмму).

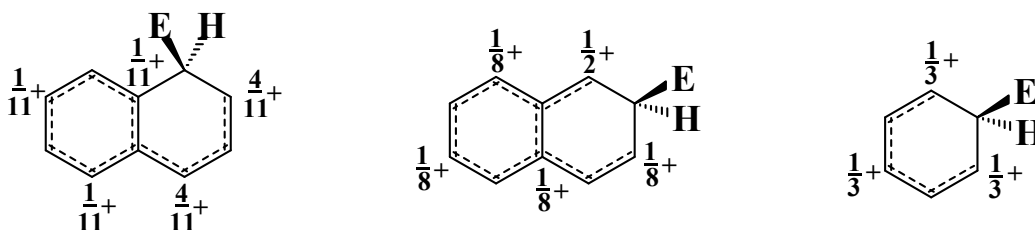
Электроноакцепторные заместители:



наоборот, способствуют энергетической дестабилизации  $\sigma$ -комплексов, увеличивают  $E_a$  реакций электрофильного замещения и уменьшают их скорость. Особенно сильное влияние они оказывают на *орто*- и *пара*-положения Ph-A. В их присутствии энергия активации замещения в *мета*-места ниже, чем в *о*- и *п*-, поэтому они направляют электрофильные частицы  $E^+$  преимущественно в *мета*-положение. Такие заместители называются *мета*-ориентирующими или заместителями второго рода.

Особенным образом в качестве заместителей ведут себя галогены. Они, являясь электроноакцепторами, несколько замедляют процессы  $S_E2$ -типа, но при этом направляют атакующие электрофилы  $E^+$  преимущественно в *пара*- и (в меньшей степени) в *орто*-положения.

Нафталин подвергается электрофильному замещению легче, чем бензол, так как оба возможных  $\sigma$ -комплекса:  $\alpha$ - и  $\beta$ - образуются легче, чем соответствующий  $\sigma$ -комплекс бензола:

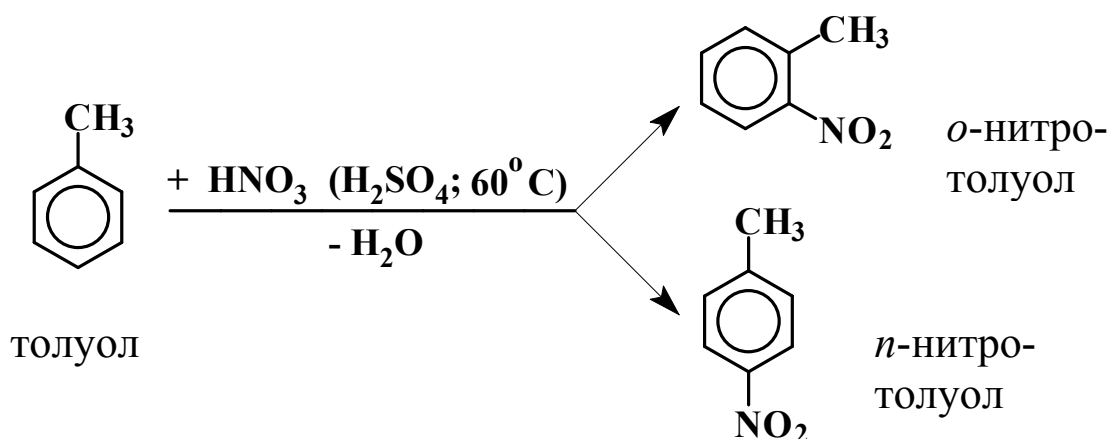


$\alpha$ - $\sigma$ -комплекс нафталина,  $\beta$ - $\sigma$ -комплекс нафталина,  $\sigma$ -комплекс бензола.

Легкость образования  $\sigma$ -комплекса зависит от степени делокализации в нем положительного заряда. Об эффективности делокализации можно судить по величине суммы зарядов на атомах, соседних с тем, который изменил свое валентное со-

стояние от  $sp^2$ - до  $sp^3$ - в результате присоединения к нему электрофила  $E^+$ . Чем больше эта сумма, тем меньше делокализован положительный заряд, тем сильнее дестабилизирован  $\sigma$ -комплекс (его  $E_{\text{пот}}$  на энергетической диаграмме выше), а значит и меньше реакционная способность ароматического соединения. Можно видеть, что соответствующие суммы  $\Sigma\delta^+$  равны: у  $\alpha$ - $\sigma$ -комплекса  $1/11 + 4/11 = 5/11 = 0,454$ , у  $\beta$ - $\sigma$ -комплекса  $1/2 + 1/8 = 5/8 = 0,625$ , у  $\sigma$ -комплекса бензола  $1/3 + 1/3 = 2/3 = 0,667$ . Найденные суммы соответствуют уменьшению реакционной способности в ряду:  $\alpha$ -положение нафталина  $>$   $\beta$ -положение нафталина  $>$  бензол.

### 2.2.2. Синтез нитротолуолов (смесь изомеров)



**Приготовление нитрующей смеси.** В 100 мл коническую колбу вносят 18,2 мл концентрированной азотной кислоты плотностью 1,4 г/см (0,27 моль  $\text{HNO}_3$ )\* и постепенно небольшими порциями при перемешивании приливают 22 мл концентрированной серной кислоты. Полученную смесь охлаждают до комнатной температуры.

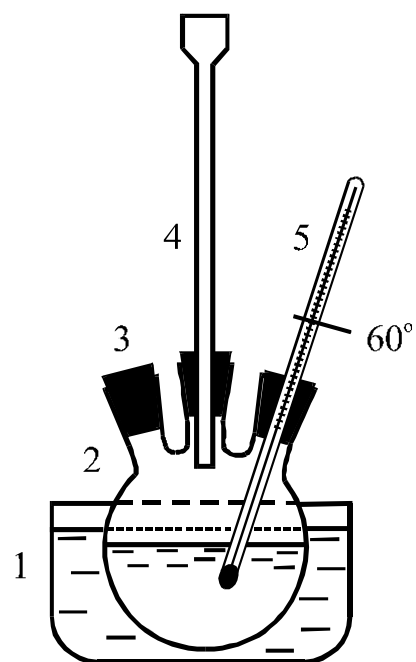
**Получение нитротолуолов.** В трехгорлую колбу 2 (рис. 23), снабженную обратным воздушным холодильником 4 и термометром 5, помещают 27 мл толуола. В самом начале нитрования водяная баня 1, изображенная на рис. 23, не использу-

\* Если в лаборатории используется концентрированная азотная кислота с плотностью, отличающейся от 1,4 г/мл, то необходимый объем этого реагента рассчитывают так, чтобы в нем содержалось 0,27 моль  $\text{HNO}_3$ .

ется. Открыв пробку, приливают в колбу через горло 3 около 5 мл нитрующей смеси. Плотнo закрывают пробку и вручную энергично встряхивают содержимое колбы, однако так, чтобы реакционная масса как можно меньше попадала изнутри на резиновые пробки. Повторяют несколько раз операцию добавления нитрующей смеси и энергичного встряхивания, постоянно наблюдая за показаниями термометра. Если температура повышается сверх  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , колбу охлаждают в бане с водой, но не ниже чем до  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

После прибавления всей нитрующей смеси колбу нагревают при  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин, периодически встряхивая. Определяют конец реакции по пробе реакционной смеси: капля органического слоя должна тонуть в воде. Реакционную смесь переносят в делительную воронку, дают жидкостям расслоиться и отделяют нижний слой отработанных кислот. Затем органический слой промывают последовательно водой, разбавленным ( $\sim 10\%$ ) раствором соды и снова водой. После последней промывки и отстаивания нижний слой сливают в сухую колбу, как можно тщательнее отделяя его от воды. К органической жидкости прибавляют прокаленный хлористый кальций в таком количестве, чтобы он смог поглотить всю прошедшую вместе с органическим слоем воду, но при этом оставался твердым. Для ускорения обезвоживания смесь нитротолуолов с хлористым кальцием полезно погреть на бане при встряхивании. Обезвоживание жидкости продолжают до тех пор, пока она станет прозрачной.

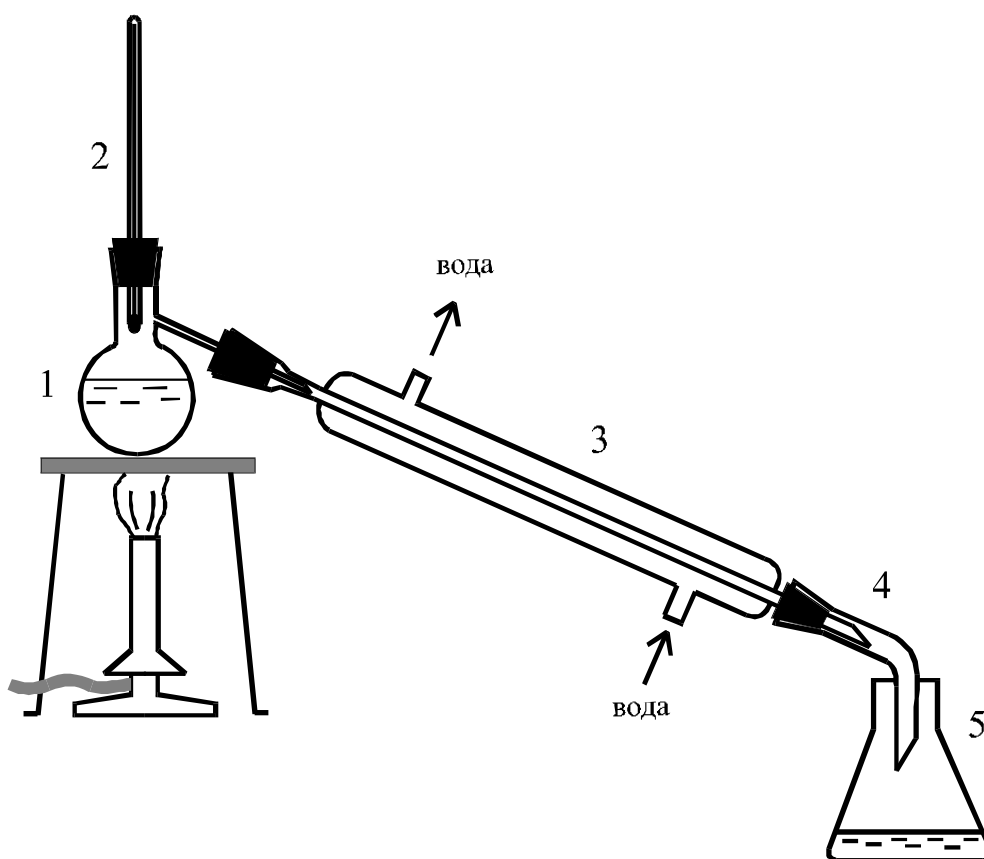
Собирают установку для простой перегонки с водяным



**Рис. 17.** Схема установки для нитрования толуола: 1 – баня, 2 – реакционная колба, 3 – горло, через которое прибавляется нитрующая смесь, 4 – воздушный обратный холодильник, 5 – термометр

холодильником и термометром до 250 °С (рис. 24). Фильтруют жидкость от хлористого кальция через складчатый фильтр в перегонную колбу.

Нагревая колбу на сетке, начинают разгонку жидкостей. До температуры паров 150 °С через рубашку холодильника пропускают слабый ток воды, после достижения 150 °С воду нужно выключить. Вначале собирают фракцию, перегоняющуюся до 200 °С. Она состоит главным образом из непрореагировавшего толуола. Отогнанный толуол сливают в склянку для отходов растворителей.



**Рис. 24.** Установка для простой перегонки: 1 – колба Вюрца, 2 – термометр, 3 – прямой водяной холодильник, 4 – алонж, 5 – приемник

После отгонки толуола в качестве приемника для второй основной фракции подставляют сухую взвешенную колбу. Температура паров быстро поднимается от 200 до 220 °С, при которой обычно начинает отгоняться основная масса смеси изомерных нитротолуолов. По мере перегонки температура кипения постепенно повышается. Перегонку ведут до температу-

ры паров 237 °С. Нельзя отгонять жидкость из колбы досуха. После окончания перегонки приемник с нитротолуолами взвешивают.

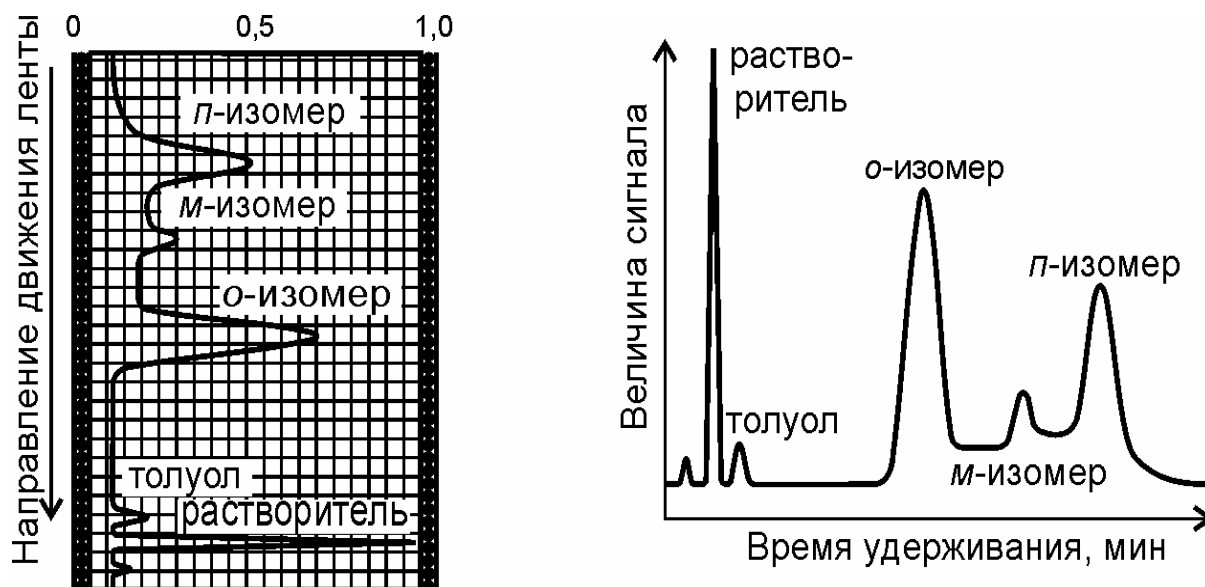
Выход 26 г (75 %).

### Хроматографическое определение изомерного состава нитротолуолов

Для определения изомерного состава продуктов нитрования толуола используют метод газо-жидкостной хроматографии. Смесь нитротолуолов, полученную в результате перегонки, растворяют в четыреххлористом углероде. Небольшую пробу раствора (до 1 микролитра, 1 микролитр = 0,001 мл) с помощью микрошприца вводят в испаритель хроматографа, откуда она с током газа-носителя (гелия) попадает в колонку прибора, где происходит разделение смеси на составляющие ее компоненты. Результат разделения автоматически записывается на хроматограмме, вид которой изображен на рис. 25.

Площадь на хроматограмме, ограниченная кривой пика, соответствующего определенному изомеру ( $S_x$ ), при прочих равных условиях пропорциональна его содержанию  $c_x$  в пробе:  $S_x = f_x c_x$ .

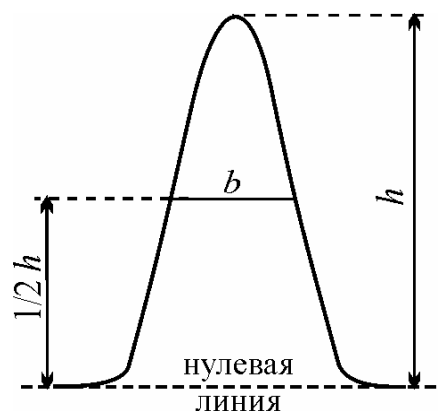
Коэффициент пропорциональности  $f_x$  в общем случае зависит от природы вещества, но для изомеров он почти всегда одинаков. Исходя из этого, можно рассчитать процентное содержание, например, *о*-изомера в смеси по формуле:  $p_{орто} = 100 \cdot S_{орто} / (S_{орто} + S_{мета} + S_{пара})$ . Здесь  $S_{орто}$ ,  $S_{мета}$  и  $S_{пара}$  – площади пиков на хроматограмме, соответствующих *орто*-, *мета*- и *пара*-нитротолуолам. Рис. 26 иллюстрирует простой способ определения площади хроматографического пика ( $S$ ) путем измерения его высоты ( $h$ ) и полуширины ( $b$  – ширина пика на половине его высоты):  $S = b \cdot h$ .



**Рис. 25.** Хроматограмма смеси изомерных нитротолуолов, содержащей следы толуола: расположение пиков компонентов на диаграммной ленте (слева) и хроматограмма, представленная в виде зависимости величины электрического сигнала от времени прохождения пробы по колонке (справа)

### Пояснения к синтезу

Реакция нитрования ароматических углеводородов происходит на границе раздела между двумя не смешивающимися жидкостями (углеводород – нитрующая смесь). Поэтому при проведении синтеза требуется энергичное перемешивание. Нитрование – экзотермическая реакция, сопровождающаяся выделением большого количества тепла ( $\Delta H =$



**Рис. 26.** Определение площади хроматографического пика

$-120$  кДж/моль). Повышение температуры ускоряет такие нежелательные процессы, как образование полинитросоединений и окисление органических веществ азотной кислотой. Для поддержания оптимальной температуры вначале реакцию необходимо эффективно охлаждать. По мере расходования реагентов и снижения их концентраций скорость нитрования уменьшается, а следовательно, уменьшается и количество тепла, выделяющееся в единицу времени. В этом случае тепло-

ты реакции уже становится недостаточно для поддержания оптимальной температуры, поэтому для завершения реакции смесь приходится нагревать.

Плотность нитротолуолов больше единицы, а толуола – меньше единицы. Смесь, в которой преобладают нитротолуолы, имеет плотность больше единицы, поэтому, чтобы убедиться в степени завершенности реакции нитрования, необходимо извлечь из колбы каплю органического слоя и поместить ее в пробирку с водой. Если капля тонет в воде, она состоит в основном из нитротолуолов. В противном случае нагревание реакционной смеси следует продолжать.

Этот способ определения конца реакции очень приближен. Более совершенным методом является определение в органическом слое относительного содержания толуола и нитротолуолов с помощью газожидкостной хроматографии.

Плотность смеси нитротолуолов ниже плотности отработанной нитрующей смеси, т.е. смеси азотной и серной кислот в конце реакции, поэтому при разделении в делительной воронке органический слой располагается над кислотным.

При последующих промывках водой и водным раствором соды слой, содержащий нитросоединения, находится внизу.

Побочными продуктами в реакции нитрования кроме динитросоединений являются полинитрофенолы. Гидроксигруппа у бензольного кольца образуется в результате нуклеофильного замещения водорода в 5 положении 2,4-динитротолуола на группу  $-O-NO_2$  и последующего гидролиза соответствующего эфира азотной кислоты. Образовавшийся фенол тут же нитруется с образованием тринитропроизводного.

При нитровании толуола побочным продуктом является тринитро-*m*-крезол (1-гидрокси-3-метил-2,4,6-тринитробензол). Присутствие полинитрофенолов обнаруживается при промывке органического слоя раствором соды. В щелочной среде слабожелтая окраска раствора полинитрофенолов усиливается, переходя в оранжевую, в результате образования нитрофенолятов. Интенсивный красно-оранжевый цвет содового раствора при промывке нитротолуолов в делительной воронке свидетельст-



вует о большом содержании тринитро-*m*-крезола в реакционной смеси, что бывает при ее перегреве. Промывка продукта водным раствором соды служит, таким образом, для удаления из него примесей как неорганических кислот, так и тринитро-*m*-крезола.

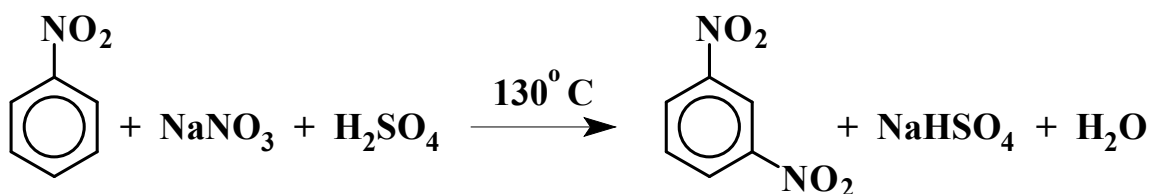
Компоненты органического слоя: непрореагировавший толуол, смесь изомерных нитротолуолов и динитротолуолы разделяют путем простой перегонки. В данном случае это возможно, так как они имеют сильно различающиеся температуры кипения (60 – 100 °С). Однако следует иметь в виду, что даже в этой благоприятной ситуации достичь полного разделения компонентов невозможно. Хроматограмма смеси нитротолуолов, выделенных с помощью перегонки, показывает, что в ней присутствует некоторое количество толуола ( $T_{\text{кип}} 111^{\circ}\text{C}$ ), хотя фракция нитротолуолов была отобрана в интервале 220 – 238 °С. Из сказанного ясно, что с помощью простой перегонки разделить изомерные нитротолуолы, разность температур кипения которых составляет 18 °С, невозможно. Для разделения смесей веществ, имеющих близкие температуры кипения, применяются ректификационные колонки.

### Контрольные вопросы

1. Почему при проведении нитрования ароматических углеводородов необходимо энергичное перемешивание реакционной смеси?
2. Какова роль серной кислоты в нитрующей смеси?
3. Почему при нитровании толуола преимущественно образуются *орто*- и *пара*-нитротолуолы, а *мета*-изомера образуется мало? Дайте объяснение с точки зрения легкости образования соответствующих  $\sigma$ -комплексов.
4. Как можно определить конец реакции нитрования?
5. Какой состав имеет реакционная смесь в конце реакции? Какие побочные продукты образуются при нитровании толуола до мононитросоединения?

6. Как будет зависеть относительное количество 2,4-динитротолуола в реакционной смеси от таких факторов, как:
  - а) порядок смешения реагентов (I – нитрующую смесь медленно приливают к толуолу; II – толуол медленно приливают к нитрующей смеси);
  - б) температура реакционной смеси;
  - в) интенсивность перемешивания?
7. Почему в 2,4-динитротолуоле нуклеофильному замещению на группу  $-O-NO_2$  подвергается водород преимущественно в положении 5?
8. При нитровании толуола при  $60\text{ }^\circ\text{C}$  тринитротолуол практически не образуется, однако в смеси всегда присутствует небольшое количество тринитро-*m*-крезола. Как это можно объяснить?
9. Как выделяют нитротолуолы из их смеси с другими органическими соединениями, присутствующими в реакционной массе?
10. Используя данные о свойствах нитротолуолов, предложите способ выделения *n*-нитротолуола из смеси их изомеров.
11. Какие меры безопасности необходимо соблюдать в процессе получения нитротолуолов?

### 2.2.3. Синтез *m*-динитробензола



нитробензол

*m*-динитробензол

В вытяжном шкафу собирают установку, состоящую из колбы на 100 мл (желательно с широким горлом) и термометра, укрепленного так, чтобы его шарик был приближен ко дну колбы, но не касался его (рис. 27). Должна быть предусмотрена возможность нагревания колбы на сетке.

Смешивают в колбе 8,3 мл нитробензола с 25 мл концентрированной серной кислоты ( $d = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) и нагревают до 80 – 90 °С. Горелку выключают и небольшими порциями прибавляют 12,5 г тонко растертого нитрата натрия, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 130 °С. Содержимое колбы постоянно перемешивают, покачивая установку вместе со штативом, на котором укреплена колба. Образующийся по реакции *m*-динитробензол всплывает в виде маслянистого слоя. После добавки всего нитрата включают горелку и продолжают нагревание при 130 °С еще 30 минут. Затем содержимому колбы дают охладиться до 70 °С и при энергичном перемешивании выливают в стакан, в котором находится приблизительно 100 г измельченного льда. *m*-Динитробензол выделяется в виде желтого осадка.

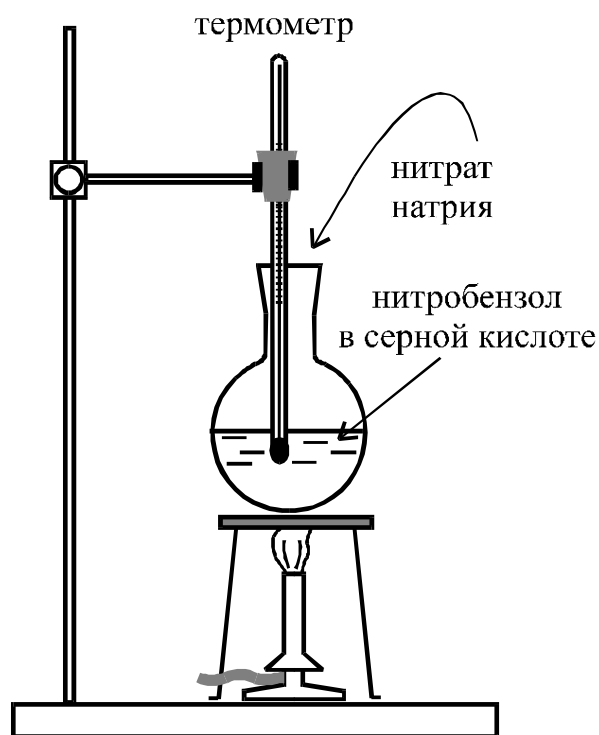


Рис. 27. Схема установки для синтеза *m*-динитробензола

Его отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре водой, затем слабым (~10 %) раствором соды и снова водой до нейтральной реакции промывных вод. Хорошо отжимают кристаллы и сушат на воздухе. Полученный продукт взвешивают и определяют его температуру плавления.

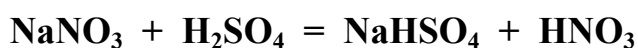
Для очистки от примесей *m*-динитробензол перекристаллизовывают из небольшого количества изопропилового спирта. Для этого неочищенный *m*-динитробензол помещают в колбу с обратным холодильником и прибавляют к нему 10 мл изопропилового спирта. Далее необходимый объем растворителя подбирают опытным путем, наблюдая за растворением вещества при кипячении растворителя. Нагревают колбу на водяной бане и при необходимости, если нет полного растворения, прибавляют небольшими порциями изопропиловый спирт через гор-

ловину холодильника. После полного растворения осадка к прозрачному горячему раствору через верх холодильника прибавляют по каплям воду до помутнения раствора. Добавляют в колбу несколько капель спирта до исчезновения мути и затем горячий однородный раствор, выключив предварительно горелку, переливают в сухой стаканчик. Дают раствору постепенно охладиться при размешивании его стеклянной палочкой. Выпавший *m*-динитробензол отфильтровывают на воронке Бюхнера, сушат до постоянного веса на воздухе, определяют массу и температуру плавления продукта.

Выход 9,6 г (70 %).  $T_{пл}$  90 °С.

### Пояснения к синтезу

Нитробензол из-за электроноакцепторного влияния группы  $\text{NO}_2$  нитруется в значительно более жестких условиях, чем бензол. Понятие “более жесткие условия” означает, что необходимо брать более концентрированные кислоты и поддерживать более высокую температуру реакции. Меньшее содержание воды приводит к более высокой кислотности реакционной смеси и, следовательно, к большей концентрации нитроний-катиона ( $\text{NO}_2^+$ ). Для получения *m*-динитробензола можно использовать “дымящую” азотную кислоту с плотностью 1,5 г/мл (примерно 98 %  $\text{HNO}_3$ ). Однако более удобным лабораторным способом синтеза является нитрование нитробензола, растворенного в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , путем прибавления к нагретому раствору размельченной натриевой или калиевой соли азотной кислоты. Азотная кислота образуется непосредственно в реакционном сосуде по реакции:



Нитрование проходит практически в безводной среде. Серная кислота в данном случае выполняет функции: 1) реагента для образования  $\text{HNO}_3$  из  $\text{NaNO}_3$ , 2) кислотного катализатора, который способствует образованию  $\text{NO}_2^+$ , 3) растворителя. Преимущество такого способа – протекание реакции в гомогенной среде, т.к. нитробензол и нитрат натрия растворимы в 95 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а это обеспечивает большую скорость процесса по

сравнению с гетерогенными условиями. Недостаток способа – большой расход серной кислоты.

Особое внимание необходимо обращать на соблюдение указанного в прописи температурного режима: при добавлении нитрата натрия температура реакционной смеси ни в коем случае не должна превышать 130 °С. При повышенной температуре усиливается окислительное действие азотной кислоты, в результате чего образуются полинитрофенолы и продукты более глубокого окисления органического вещества (смола). Тринитробензол практически не образуется.

Процессам окисления способствует ускоряющаяся при повышенной температуре реакция разложения азотной кислоты на воду, кислород и диоксид азота. Присутствие примеси полинитрофенолов обнаруживается при обработке расплавленного неочищенного *m*-динитробензола щелочью или содой: в результате образования окрашенных полинитрофенолятов промывная жидкость окрашивается в оранжевый цвет.

*m*-Динитробензол значительно хуже растворим в концентрированной серной кислоте, чем исходный нитробензол, поэтому по мере образования он выделяется в горячей реакционной смеси в виде маслянистого слоя. При охлаждении смеси, а также при выливании ее в размельченный лед *m*-динитробензол затвердевает. Для отмывания осадка от кислот, захваченных при отверждении, его промывают последовательно водой, раствором соды и вновь водой.

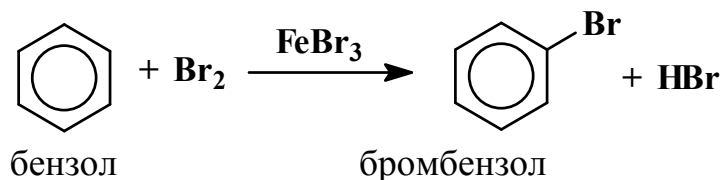
### Контрольные вопросы

1. Почему синтез динитробензола приходится проводить в более жестких условиях, чем нитробензола?
2. Почему при нитровании нитробензола образуется преимущественно *мета*-изомер, а *орто*- и *пара*-изомеров образуется очень мало? Дайте объяснение с учетом различной легкости образования соответствующих  $\sigma$ -комплексов.
3. Напишите уравнение равновесной реакции образования нитроний-катиона в смеси концентрированных азотной и серной кислот. Почему попадание воды в реакционную смесь, так же как и образование ее в ходе реакции, уменьшают концен-

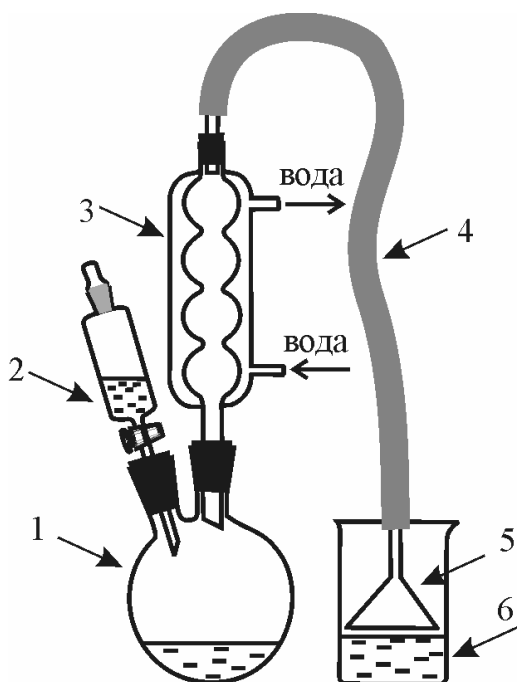
трацию  $\text{NO}_2^+$ ?

- Сравните используемое в синтезе количество серной кислоты с теоретически необходимым по уравнению основной реакции. Почему в описанном синтезе *m*-динитробензола применяется значительный избыток серной кислоты?
- Рассчитайте концентрацию серной кислоты в конце реакции. Почему реакцию после завершения реакции и охлаждения до  $70\text{ }^\circ\text{C}$  рекомендуется выливать не в воду, а на размельченный лед?
- Напишите реакцию термического разложения азотной кислоты. Какой нежелательный процесс усиливается при этом?
- Основной примесью в неочищенном *m*-динитробензоле является непрореагировавший нитробензол. Найдите в справочнике [5] данные о растворимости этих двух веществ в этиловом спирте и на основании этих данных сделайте вывод об эффективности перекристаллизации из спирта *m*-динитробензола для его очистки.
- Какие правила безопасности следует соблюдать при выполнении синтеза *m*-динитробензола?

#### 2.2.4. Синтез бромбензола



В сухую круглодонную двугорлую колбу емкостью 200 – 250 мл, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, вносят 0,5 г железных опилок и 22 мл обезвоженного бензола. В выходную трубку холодильника через пробку вставляют шланг, конец которого направляют непосредственно в вытяжной короб тяги либо соединяют с фильтровальной воронкой, размещенной над поверхностью воды (рис. 28). Через капельную воронку небольшими порциями в колбу вносят 10 мл брома. Реакция начинается не сразу, поэтому после добавления первой порции брома необходимо некоторое время выждать до ее начала. Далее реакция идет энергично с выделе-



**Рис. 28.** Схема установки для синтеза бромбензола: 1 – двухгорлая колба с бензолом; 2 – капельная воронка; 3 – обратный водяной холодильник; 4 – соединительный шланг; 5 – воронка; 6 – стакан с водой для поглощения HBr

воронке, обезвоживают над прокаленным хлористым кальцием и перегоняют с воздушным холодильником (см. рис. 24, с. 109, воздушный холодильник – просто стеклянная трубка), собирая фракцию с  $T_{\text{кип}}$  152 – 158 °С.

Выход примерно 13 г (35 %).  $T_{\text{кип}}$  156 °С.

### Пояснения к синтезу

Бром вызывает тяжело заживающие ожоги. Поэтому прежде чем его заливать в капельную воронку, следует проверить надежность работы ее крана, который ни в коем случае не должен подтекать. Рядом с установкой для бромирования должен стоять стаканчик с раствором восстановителя, например, гидросульфита натрия ( $\text{NaHSO}_3$ ) или другого реактива по указанию преподавателя.

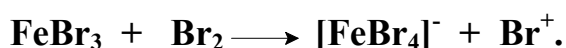
нием тепла, бензол вскипает, выделяются пары бромоводорода. Новую порцию брома добавляют после того, как в колбе пропадут его пары от предыдущей добавки. После добавления всего брома колбу с реакционной смесью нагревают на кипящей водяной бане до прекращения выделения бромистого водорода.

Образовавшийся бромбензол промывают водой методом декантации и перегоняют с водяным паром до тех пор, пока в холодильнике не появятся кристаллы дибромбензола или в дистиллате не исчезнут маслянистые капли. (Схему установки для перегонки с паром см. на с. 44.)

Перегнанный бромбензол отделяют от воды в делительной во-

Катализатором реакции бромирования является бромид железа  $\text{FeBr}_3$ , который образуется из железных опилок не сразу. Реакция бромирования имеет определенный индукционный период. Добавив первую небольшую порцию брома, следует выждать некоторое время до начала реакции и лишь затем добавлять небольшими порциями бром так, чтобы реакционная смесь не перегревалась.

Электрофильным реагентом реакции бромирования является катион брома, образующийся по реакции:



Бромид железа легко и быстро гидролизуется:



с образованием гидроксокомплекса  $[\text{FeBr}_3(\text{OH})]^-$  и продуктов его последующих превращений, не способных взаимодействовать с бромом, образуя электрофильный реагент  $\text{Br}^+$ . Поэтому реакционная колба должна быть совершенно сухой.

По той же причине бензол также должен быть безводным. Вода в бензоле растворяется, хотя и незначительно. Самый простой способ обезвоживания бензола состоит в том, чтобы отогнать его первую фракцию (5 – 10 %). При этом вся вода отгоняется в виде азеотропной смеси бензол-вода.

Хотя введение брома в ароматическое ядро несколько снижает скорость последующих реакций  $\text{S}_{\text{E}}2$ -типа, повторное бромирование все же происходит. В реакциях электрофильного замещения бром является *орто*-, *пара*-ориентантом, поэтому побочными продуктами бромирования бензола являются дибромпроизводные, в основном *пара*-изомер, имеющий  $T_{\text{пл}} 87^\circ\text{C}$  и  $T_{\text{кип}} 218^\circ\text{C}$ . При перегонке с паром на первом этапе в основном отгоняется бромбензол, стекающий по холодильнику в виде маслянистых капель. Когда основная масса бромбензола перегонится, маслянистые капли в холодильнике пропадут, и может появиться твердый осадок *пара*-дибромбензола.

### Контрольные вопросы

1. Как образуется электрофильный реагент в реакции бромиро-



вания бензола?

2. Почему посуда для проведения синтеза обязательно должна быть сухой?
3. Каким образом можно провести обезвоживание бензола?
3. Как введение брома в бензольное ядро влияет на последующие реакции электрофильного замещения?
4. Почему бромбензол перегоняется с паром?
5. Найдите в справочниках [4, 6, 7] физические характеристики бромбензола и дибромбензолов. На основании этих данных объясните, как очистить бромбензол?
6. Каковы правила техники безопасности при выполнении работы?

### 2.2.5. Синтез 2,4,6-триброманилина

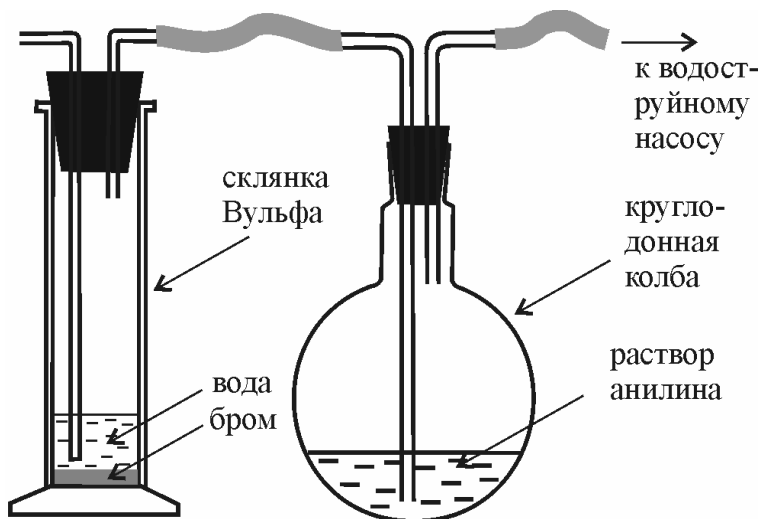
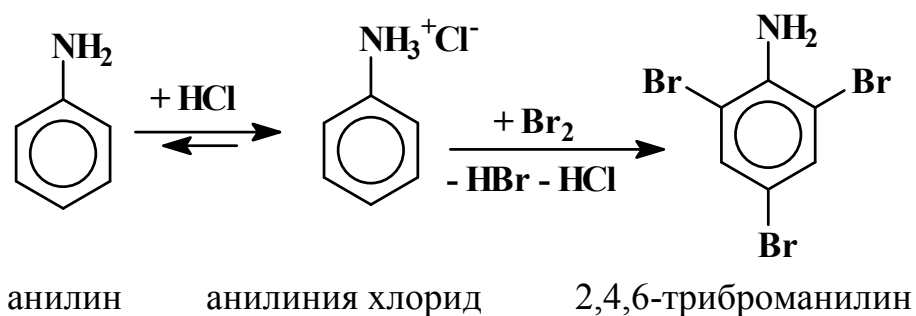


Рис. 29. Схема установки для бромирования анилина

В круглодонную колбу емкостью 250 – 300 мл (рис. 29) помещают 4 мл анилина и 12 мл 7 % раствора соляной кислоты.

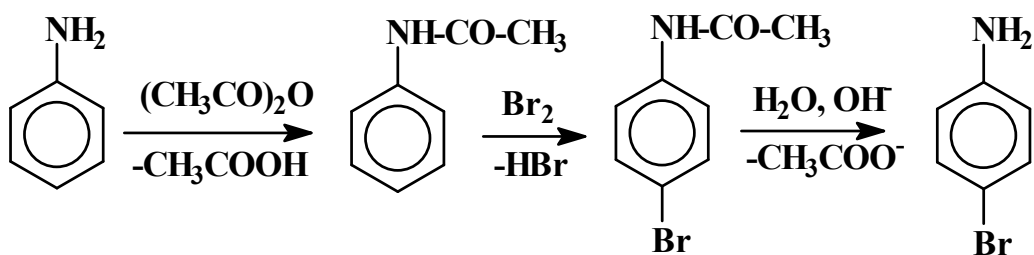
К раствору добавляют 20 мл дистиллированной воды и колбу закрывают пробкой с двумя отверстиями, в которые вставлены две трубки. Одну трубку, немного выступающую из пробки, шлангом соединяют с водоструйным насосом. Другую, достигающую почти до дна колбы, концом помещают в раствор анилина. Шлангом эту трубку соединяют с короткой трубкой, вставленной в пробку, закрывающую склянку Вульфа. В склянку Вульфа наливают 6,4 мл брома и небольшое количество воды так, чтобы покрыть бром слоем воды. Длинную трубку в склянке Вульфа погружают почти до дна в слой брома. Включают водоструйный насос, который просасывает воздух через установку, насыщая его парами брома. В колбе пары брома реагируют с анилином. Периодически колбу встряхивают. Просасывание воздуха ведут до полного расходования брома. Образовавшийся триброманилин фильтруют на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат.

Выход ~ 12 г (80 %).  $T_{пл}$  119 – 120 °С.

### Пояснения к синтезу

Аминогруппа на атоме азота имеет неподеленную электронную пару и поэтому проявляет свойства одного из самых сильных доноров электронов. В реакциях  $S_E2$ -типа она направляет электрофильные реагенты в *орто*- и *пара*-положения, и скорость реакций увеличивается в миллион раз. Бромирование анилина нельзя остановить на стадии образования монобромпроизводного. Сразу образуется 2,4,6-триброманилин. При мольном соотношении анилина с бромом 1 : 1 по окончании реакции в реакционной смеси будут обнаружены исходный анилин и его моно-, ди- и трибромпроизводные.

*пара*-Броманилин синтезируют в три стадии. Сначала анилин превращают в ацетанилид действием уксусного ангидрида, затем ацетанилид бродируют с образованием *n*-бромацетанилида и, наконец, путем гидролиза получают *n*-броманилин:



Ацетильная группа  $\text{CH}_3\text{CO}-$  – сильный акцептор электронов. Она перетягивает на себя неподеленную электронную пару с атома азота и тем самым снижает его электронодонорные свойства. Поэтому при бромировании ацетанилида реакция останавливается на стадии образования монобромированного продукта, причем только *para*-изомера, так как группа  $-\text{NHCOCH}_3$  из-за своих больших размеров блокирует доступ реагентов в соседние *орто*-положения.

Анилин в воде плохо растворяется, поэтому его растворяют в разбавленной кислоте. В таком растворе он в основном существует в форме сравнительно хорошо растворимой соли  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+$ , которая находится в равновесии с исходной молекулярной формой  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ . Бромированию подвергается нейтральный анилин, так как группа  $-\text{NH}_3^+$  обладает очень сильными электроноакцепторными свойствами и скорость электрофильных реакций замещения уменьшает в миллион раз.

Три атома брома, каждый из которых проявляет отрицательный индукционный эффект, существенно снижают основность аминогруппы. Поэтому триброманилин выпадает в осадок не в протонированной, а в молекулярной форме.

Воду в склянку Вульфа наливают, чтобы уменьшить концентрацию паров брома. В этом случае реакция протекает более гладко, без каких-либо осложнений.

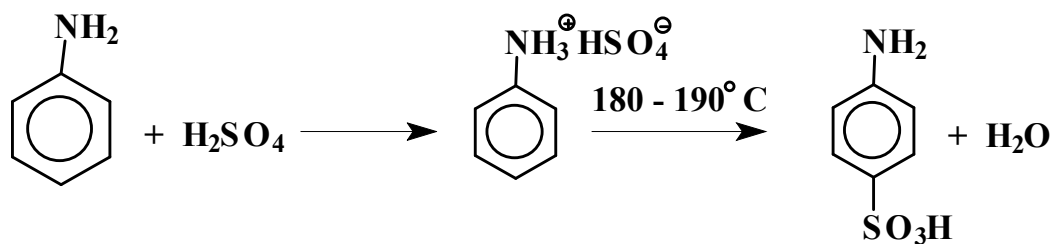
См. также пояснения к следующему синтезу.

### Контрольные вопросы

1. Для чего анилин растворяют в соляной кислоте?
2. Почему при бромировании анилина образуется сразу триброманилин?
3. Как можно уменьшить электроноакцепторные свойства аминогруппы?

4. Почему в разбавленной соляной кислоте анилин в основном превращается в анилийхлорид, а его 2,4,6-трибромпроизводное протонированию не подвергается?

### 2.2.6. Синтез сульфаниловой кислоты



анилин

анилиния гидросульфат

сульфаниловая кислота

Работа выполняется под тягой. Для синтеза применяется установка, используемая при получении *m*-динитробензола (рис. 27 на с. 115).

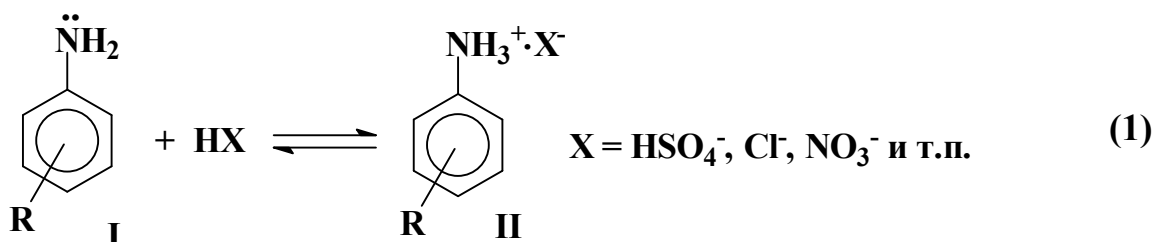
В колбу помещают 15 мл свежеперегнанного анилина и к нему небольшими порциями, чтобы смесь не перегревалась, добавляют 27 мл концентрированной серной кислоты ( $d = 1,84$  г/см<sup>3</sup>). Раствор нагревают на сетке при 180 – 190 °С до тех пор, пока проба, растворенная в горячем водном растворе щелочи, не перестанет выделять анилин (масляные капельки). Сульфирование идет 1,5 – 2 часа. Перегревание реакционной смеси выше 190 °С ведет к ее обугливанню.

По окончании сульфирования охлажденную до 80 – 90 °С реакционную массу выливают при размешивании в 200 мл холодной воды. При охлаждении сульфаниловая кислота выпадает в осадок. Кислоту отфильтровывают на воронке Бюхнера, дважды промывают небольшими порциями холодной воды и перекристаллизовывают из воды с добавлением активированного угля. Способ перекристаллизации описан в работе по получению ацетанилида (с. 88 – 89).

Выход сульфаниловой кислоты  $n$ -H<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>H·2H<sub>2</sub>O в виде дигидрата 15 – 17 г (43 – 49 %).

## Пояснения к синтезу

Реакции электрофильного замещения водорода в кольце ароматических аминов имеют ряд особенностей, обусловленных наличием у атома азота неподеленной электронной пары. С кислотами, которые используются в качестве электрофильных реагентов, амины реагируют прежде всего как основания с образованием солей:



Из двух форм – свободного амина **I** и его соли **II** – первая содержит сильный электронодонорный заместитель  $-\text{NH}_2$ , а вторая – сильнейший электроноакцептор – группу  $-\text{NH}_3^+$ .

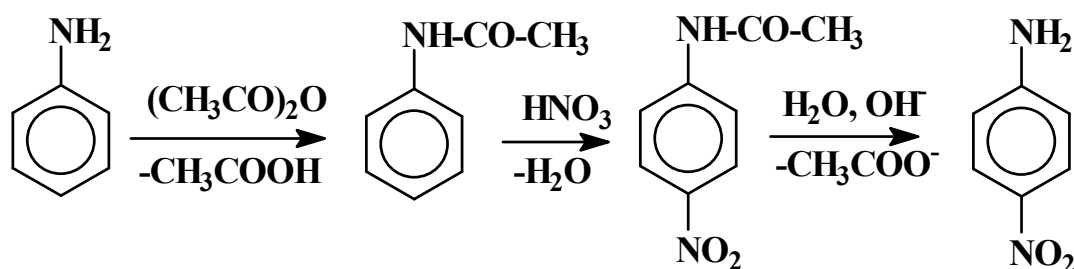
Электрофильное замещение в солях типа **II** происходит значительно медленнее, чем в молекулах свободных аминов **I**. Ориентирующее действие амино- и аммонийной группы также различно: группа  $\text{NH}_2$  – сильный *орто-пара*-ориентант, а группа  $-\text{NH}_3^+$  направляет электрофильные частицы в *мета*-положение.

В сильноокислой среде (в концентрированных кислотах: серной, соляной и т.п.) равновесие (1) почти полностью сдвинуто вправо при условии, что ароматическое ядро не содержит сильных электроноакцепторных заместителей R. Из-за дезактивирующего влияния группы  $-\text{NH}_3^+$  сульфирование анилина до сульфаниловой кислоты при комнатной температуре не происходит. Для сравнения можно указать на то, что при действии концентрированной серной кислоты на фенол последний легко превращается в смесь *орто*-, *пара*-сульфокислот и 2,4-дисульфокислоты фенола.

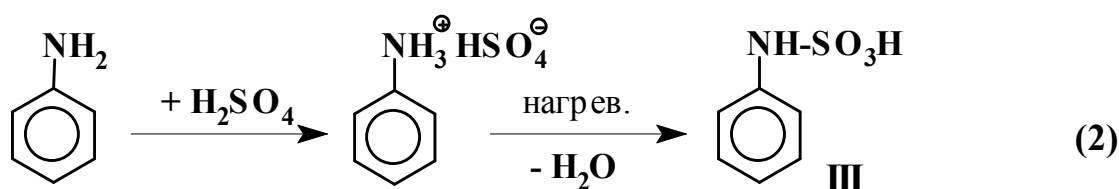
Следует, однако, отметить, что даже в сильноокислых растворах очень активные электрофильные реагенты и окислители способны взаимодействовать со свободным амином, присутствующим в этих условиях в ничтожной концентрации. Напри-

мер, концентрированная азотная кислота энергично окисляет анилин (в форме I) и в то же время реагирует с его солью (форма II), образуя некоторое количество *мета*-нитроанилина. При действии концентрированной азотной кислоты на анилин образуется много продуктов осмоления и следы *мета*-нитроанилина. Для получения из анилина *n*-нитроанилина, *n*-броманилина и т.п. приходится прибегать к методу “защиты” аминогруппы, а точнее к ее временной дезактивации путем ацилирования.

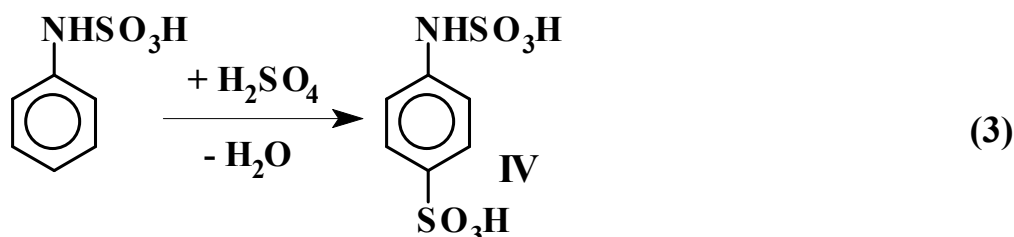
Например, *n*-нитроанилин получают следующим образом:



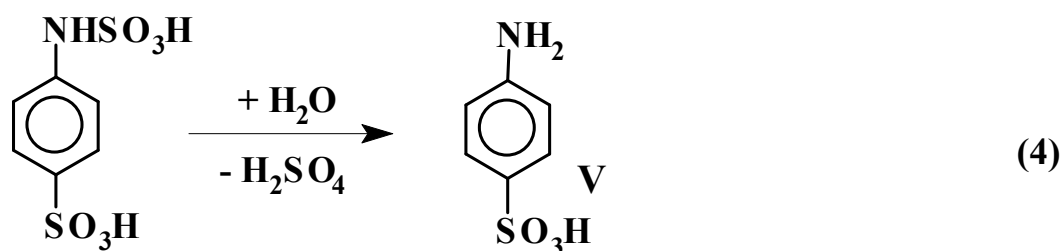
Превращения анилина в сульфаниловую кислоту включают в себя стадии (2 – 4), аналогичные этим превращениям с тем отличием, что в случае сульфирования анилина все последовательные реакции проходят в одном сосуде и промежуточные вещества не выделяются.



образование N-сульфонильного производного анилина - фенилсульфаминовой кислоты

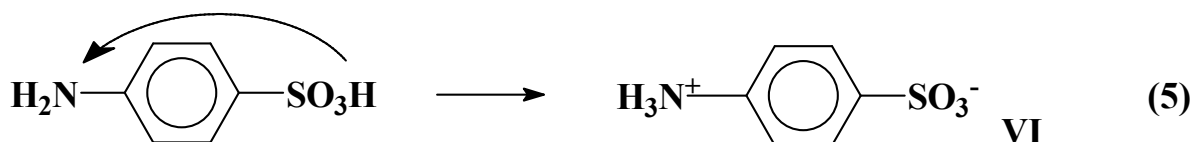


сульфирование фенилсульфаминовой кислоты



гидролиз N-сульфонильного производного

Большинство сульфокислот очень хорошо растворяется в воде. В отличие от них сульфаниловая кислота, как и другие ароматические аминосульфокислоты, сравнительно малорастворима: в 100 мл воды при 20° С может раствориться только



около 1 г кислоты. Аминосульфокислоты в кристаллическом состоянии существуют в форме биполярных ионов, которые также называют внутренними солями или цвиттер-ионами. Образование биполярного иона происходит в результате внутримолекулярного взаимодействия аминогруппы, обладающей слабоосновными свойствами, с сульфогруппой, кислотные свойства которой по силе сопоставимы с серной кислотой:

Органические соединения, образующие биполярные ионы, имеют очень прочные ионные кристаллические решетки. Энергии, выделяющейся при гидратации частиц VI, недостаточно для компенсации энергетических затрат, необходимых для разрушения кристаллической решетки сульфаниловой кислоты. Это и является причиной малой растворимости сульфаниловой кислоты в воде.

### Контрольные вопросы

1. Напишите уравнения всех промежуточных реакций при превращении анилина в сульфаниловую кислоту. Почему в отличие от фенола анилин при действии серной кислоты не образует сульфокислот при комнатной температуре?
2. Напишите уравнение реакции, на которой основано опреде-

ление конца процесса превращения анилина в сульфаниловую кислоту.

3. Почему в отличие от большинства других сульфокислот (например, *n*-толуолсульфокислоты) сульфаниловая кислота малорастворима в воде?
4. Почему малорастворимая в воде сульфаниловая кислота хорошо растворяется в водной щелочи?
5. Какие меры предосторожности надо предпринимать в процессе синтеза сульфаниловой кислоты?



## 2.3. ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

### 2.3.1. Основные теоретические положения

В органической химии широко применяется частное определение окислительно-восстановительных процессов. Восстановлением называется процесс отнятия кислорода, присоединение водорода или одновременно отщепление кислорода и присоединение водорода. Под окислением понимают реакции противоположного направления.

В практике чаще всего подвергают восстановлению нитрогруппу (-NO<sub>2</sub>) и гораздо реже нитрозо (-NO), азо- (-N=N-), циано- (-CN) и другие группы. Поэтому мы остановимся главным образом на восстановлении нитросоединений.

Реакция восстановления ароматических нитросоединений в аминосоединения была открыта в 1842 году знаменитым русским химиком Н. Н. Зининым. Он получил анилин восстановлением нитробензола сернистым аммонием в спиртовой среде. Работы Зинина сделали ароматические амины доступными для практики.

Восстановление нитросоединений можно осуществить каталитически с помощью молекулярного водорода:



На практике по сию пору широко используются процессы химического восстановления нитросоединений. Уравнения реакций этого типа более сложны, чем уравнение (1). Однако при их составлении необходимо иметь в виду, что количество восстановителя, необходимое для получения амина, должно быть эквивалентно количеству водорода в уравнении (1).

Течение процесса восстановления и его результаты сильно зависят от концентрации ионов H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> в реакционной массе, а также от природы восстановителя. Наиболее распространенные методы можно объединить в основные группы:

1) восстановление металлами в присутствии растворов электролитов.

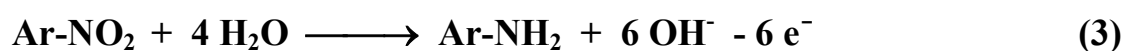
- 2) восстановление металлами в кислой среде;
- 3) восстановление металлами в щелочной среде;
- 4) восстановление молекулярным водородом на катализаторах.

### **Восстановление металлами в присутствии растворов электролитов**

Восстановление железом в присутствии электролитов является широко применимым на практике методом восстановления нитросоединений. Для его проведения в качестве восстановителя употребляют чугунные опилки – отходы металлообрабатывающих заводов. В качестве электролитов чаще всего применяют соли железа: хлористое железо, уксуснокислое железо, а также хлористый аммоний и др.

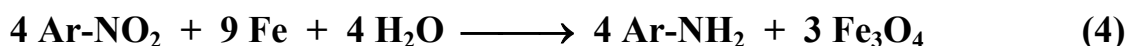
Электролиты вводят в реакционный аппарат готовыми или (чаще) получают в самом аппарате при нагревании чугунных стружек с разбавленной соляной, уксусной или серной кислотой. Процесс приготовления электролита называется “протравлением железа” и производится перед добавлением нитросоединения. После приготовления электролита в реакционный аппарат добавляют порциями при нагревании нитросоединение.

Химическая неоднородность чугуна является причиной его электрохимического окисления во влажной среде, так как обуславливает возможность возникновения элементарных гальванических пар. Присутствие электролита усиливает коррозию металла вследствие увеличенной проводимости раствора электролита по сравнению с водой. В результате электрохимического окисления железа освобождаются электроны, которые расходуются на восстановление нитросоединения. Железо превращается в смесь оксидов: закись-окись железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  или иную смесь из  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



Комбинируя реакции (2, 3), получим суммарное уравнение

реакции окисления-восстановления:



Электролит при восстановлении не расходуется и его количества, равного 0,1 – 0,2 моля на моль нитросоединения, бывает достаточно для протекания реакции.

Важную роль в процессе восстановления играет качество чугунной стружки: чем чище и мельче стружка, тем быстрее идет реакция и больше выход аминсоединения. Успешному осуществлению восстановления способствует также хорошее перемешивание реакционной массы.

Восстановление нитросоединений цинковой пылью в среде электролитов на холоду приводит к образованию арилгидроксиламинов  $\text{ArNHOH}$ . Так, нитробензол при обработке цинковой пылью на холоду в водно-спиртовом растворе хлористого аммония образует фенилгидроксиламин по уравнению:



### Восстановление в кислой среде металлами

Восстановление нитросоединений металлами в среде кислот как промышленный метод производства аминов в настоящее время не используется, т.к. восстановление чугунными стружками в присутствии электролитов более экономично. Однако этот способ сохранил значение как лабораторный метод получения аминов, а также как аналитический прием, позволяющий определить количество нитрогрупп в соединении.

Наиболее часто для целей восстановления в кислой среде пользуются цинком (в виде цинковой пыли) и соляной кислотой:

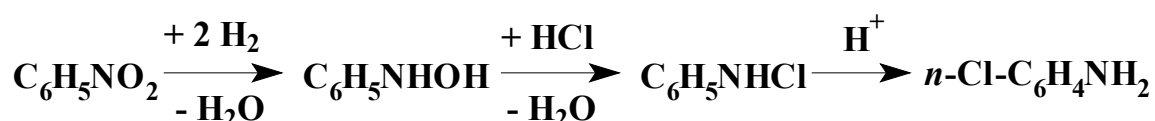


Большое значение как аналитический метод имеет восстановление нитросоединений двуххлористым оловом в соляной кислоте:



Эта реакция протекает количественно и дает возможность установить число нитрогрупп в соединениях.

Восстановление в концентрированной соляной кислоте металлами (кроме железа) приводит обычно к образованию побочных продуктов – хлорзамещенных аминов. Высокая концентрация кислоты и повышенная температура благоприятствуют вхождению галогена в ядро, вероятно, по схеме:



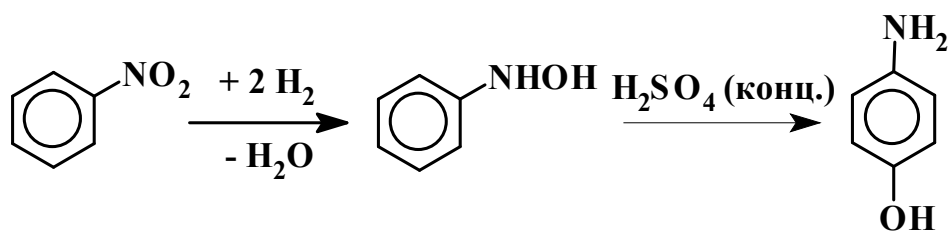
Применение железа исключает образование этих продуктов даже при работе в концентрированной соляной кислоте. Эта особенность железа как восстановителя обусловлена способностью  $\text{Fe}^{2+}$  легко и полностью восстанавливать образующиеся хлорамины:



Восстановление железом в кислой среде ведут при температуре 90 – 100 °С, постепенно добавляя соляную кислоту и постоянно встряхивая колбу. Так можно восстановить нитробензол в анилин, *n*-нитротолуол в толуидин и т.д.

Своеобразные результаты дает восстановление нитросоединений в среде серной кислоты.

Так, при действии цинковой пыли на нитробензол получается *para*-аминофенол. Этот неожиданный результат объясняется образованием в качестве промежуточного продукта фенолгидроксиламина  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHOH}$ , который в момент образования под влиянием концентрированной серной кислоты перегруппировывается в аминосоединение:

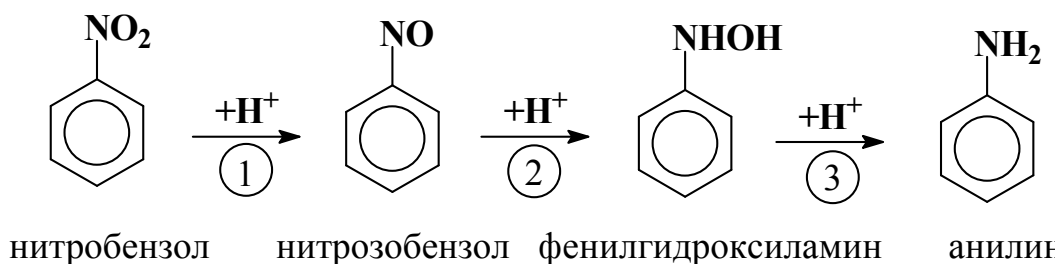


### Пути восстановления нитросоединений в зависимости от рН среды

В каждом конкретном случае путь реакции и ее конечный продукт зависят от используемого восстановителя и от рН среды.

#### Восстановление в кислой среде

В кислой среде восстановление проходит через стадии (1), (2), (3), причем процесс идет настолько быстро, что промежуточные соединения: нитрозобензол и фенилгидроксиламин не могут быть выделены:

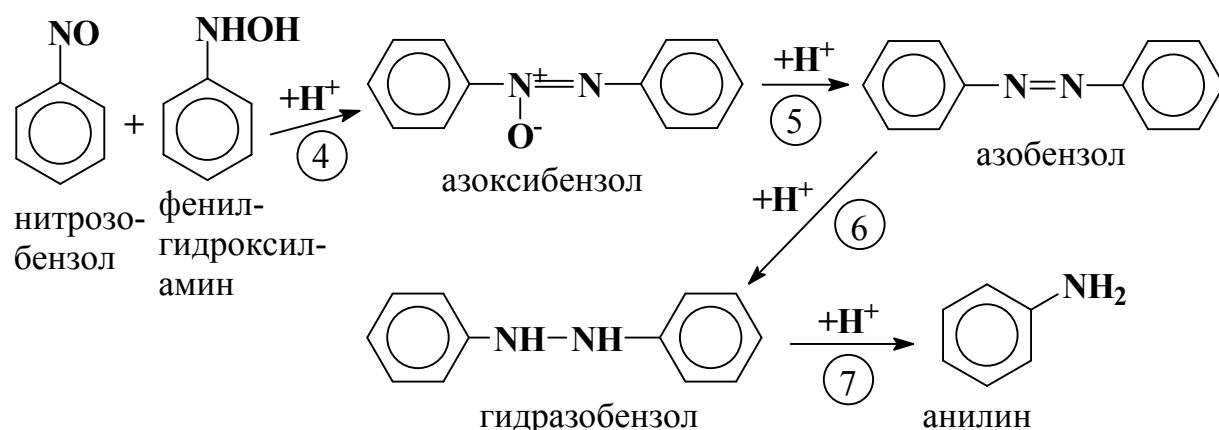


При восстановлении нитробензола цинком в водном растворе хлористого аммония может быть получен фенилгидроксиламин.

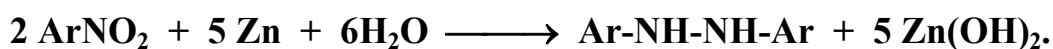
#### Восстановление в щелочной среде

Экспериментально доказано, что в щелочной среде промежуточными продуктами восстановления нитросоединений также являются нитрозобензол и фенилгидроксиламин. Однако стадия (3) сильно замедляется, и ускоряется реакция (4), представляющая собой не восстановительный процесс, а конденсацию нитрозобензола и фенилгидроксиламина с выделением воды и образованием двуядерного продукта – азоксибензола. Далее в щелочной среде продолжается восстановление уже двуядерных азопроизводных (стадии (5) и (6)). Превращение гидра-

зобензола в анилин (стадия (7)) в щелочной среде проходит медленно:



При применении цинковой пыли в щелочной среде восстановление нитросоединения проходит до гидразопродукта:

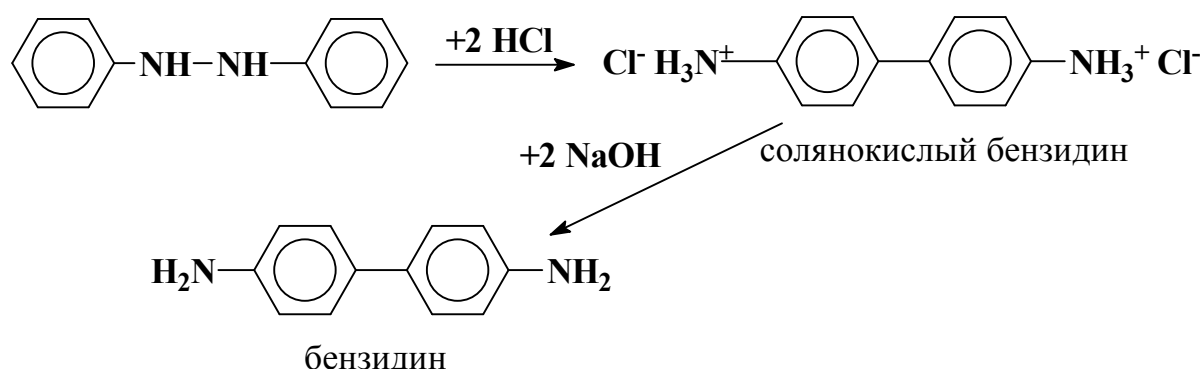


Цинковую пыль обычно берут в количестве на 10 – 15 % больше теоретически необходимого. Как следует из уравнения реакции, едкий натр в процессе восстановления не расходуется. Он необходим для поддержания щелочной реакции среды, поэтому количество его берут равным 0,1 – 0,2 моля на 1 моль нитросоединения.

Ввиду того, что исходные нитросоединения и продукты их восстановления, а также и сам восстановитель нерастворимы в водном растворе едкого натра, реакцию ведут при энергичном размешивании с той целью, чтобы реагенты могли приходить в достаточно тесное соприкосновение друг с другом. Для ускорения реакции иногда вводят растворители, способные растворять продукты реакции, индифферентные к участвующим в процессе веществам (спирт, бензол, толуол и др.)

Гидразосоединение выпадает в виде осадка вместе с гидроксидом цинка. Реакционную массу обычно разбавляют водой и осторожно обрабатывают разбавленной кислотой в количестве, необходимом для нейтрализации едкого натра и растворения гидроксида цинка. После этого отделяют осадок гидразосоединения фильтрованием и, если это требуется, подвергают

обработке минеральной кислотой с целью проведения бензидиновой перегруппировки.



Из реакционной массы бензидин и его производные выделяют в виде хлоргидрата поваренной солью. Свободное основание получают действием на хлоргидрат щелочи.

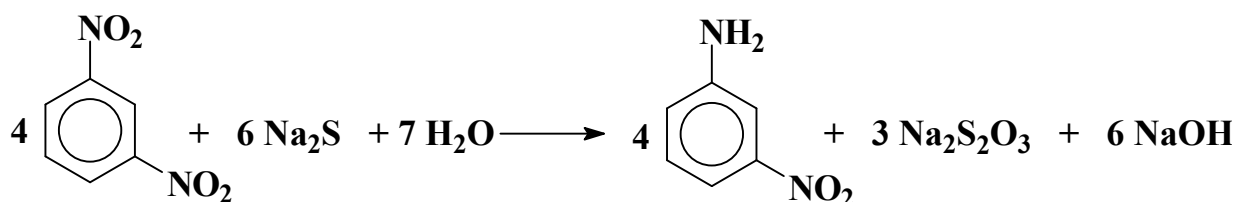
Восстановление нитросоединений в щелочной среде с целью получения азокси- и гидразосоединений проходит с хорошим выходом и при применении электролиза. В качестве среды применяют водные или водно-спиртовые растворы едких щелочей. Этот метод имеет ряд технических преимуществ.

### **Восстановление в щелочной среде растворами сульфидов. Селективное восстановление полинитросоединений**

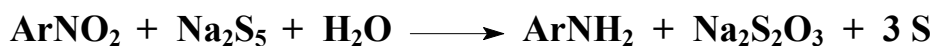
Среди восстановителей, применяемых в щелочной среде, особое место занимают сульфиды: сернистый натрий  $\text{Na}_2\text{S}$  и полисульфиды  $\text{Na}_2\text{S}_n$  (где  $n = 2 - 3$ ).

Восстановительное действие сернистых щелочей основано на их способности окисляться за счет кислорода нитросоединений с образованием тиосульфата  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Сернистые щелочи отличаются от других восстановителей сравнительно мягким действием. Применение их дает возможность в динитро- и тринитросоединениях восстановить лишь одну нитрогруппу, почти не затрагивая остальные. Из сульфидов в практике чаще всего пользуются сернистыми соединениями натрия.

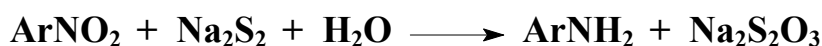
Реакция восстановления нитросоединений сульфидами, например, сернистым натрием протекает по уравнению:



Из уравнения видно, что в результате реакции образуется щелочь, которая влияет на процесс восстановления и приводит к образованию побочных продуктов (азо- и азоксисоединений), что нежелательно. Во избежание этого применяют растворы многосернистых соединений (полисульфидов). При этом восстановительный процесс уже не сопровождается накоплением свободной щелочи.



Из полисульфидов наибольшее употребление имеет дисульфид натрия, при реакции с которым не выделяется сера, мешающая очистке продуктов восстановления:



Частичное восстановление полинитросоединений сернистыми щелочами проводят при температуре 40 – 60 °С, реже – при кипении. Количество восстановителя берется с избытком в 3 – 5 % от рассчитанного. Этим способом получают *m*-нитроанилин из *m*-динитробензола, пикраминовую кислоту (2-амино-4,6-динитрофенол), а также им пользуются для восстановления нитрогруппы в нитроазокрасителях с целью получения аминоксоединений. В последнем случае нужно быть осторожным, так как можно восстановить и азогруппу. Сернистые щелочи применяют также и для полного восстановления полинитросоединений, а иногда и для восстановления моонитросоединений, главным образом содержащих гидроксильные группы (например, *o*-нитрофенола).

Преимущество этого метода по сравнению с более дешевым восстановлением чугунами стружками заключается в простоте выделения аминоксоединений. Амины (*n*-нитроанилин, *n*-фенилендиамин  $n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ ), нерастворимые в водно-



щелочной среде, отфильтровывают от раствора тиосульфата натрия.

### **Определение конца реакции**

Многообразие методов и продуктов, получаемых восстановлением азотсодержащих групп, делает невозможным применение общих способов определения конца реакции. Поэтому эти приемы разнообразны. Некоторые из них указаны в описании методов восстановления.

Чаще всего наблюдают цвет вытека реакционной массы на фильтровальной бумажке, так как многие нитросоединения и промежуточные продукты восстановления окрашены в желтый цвет, а соответствующие амины бесцветны. Поэтому желтое окрашивание вытека (иногда появляется при действии едкого натра) указывает на неполноту восстановления.

При кипячении реакционной массы в колбе с обратным холодильником полноту восстановления определяют по изменению цвета конденсата от оранжевого до молочно-белого.

При восстановлении нитросоединений до аминов для определения концентрации амина пользуются методом количественного диазотирования (с. 149). Для этого берут две одинаковые пробы реакционного раствора и первую подвергают ускоренному восстановлению цинковой пылью с добавкой соляной кислоты. Затем в обеих пробах определяют количество амина диазотированием. Если на первое диазотирование идет больше нитрита, чем на второе, то восстановление прошло не до конца.

Кроме указанного количественного способа определения конца реакции восстановления в лабораторной практике пользуются качественными способами, основанными на растворимости аминсоединений в соляной кислоте.

### **Выделение продуктов реакции**

Выделение аминсоединений производят различными способами в зависимости от их свойств. Часто пользуются отгонкой амина с водяным паром после предварительной нейтрализации реакционной массы с помощью какого-нибудь щелочного агента (едкого натра, соды или извести). Так, например,

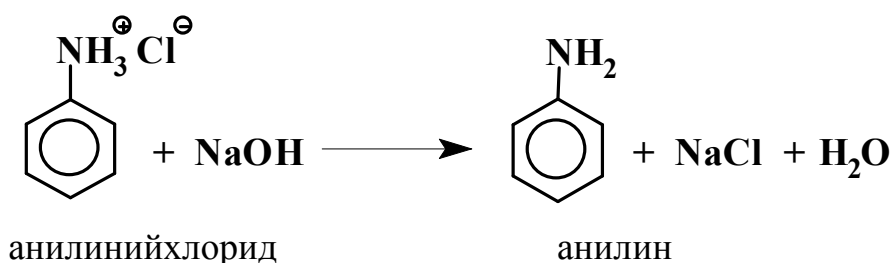
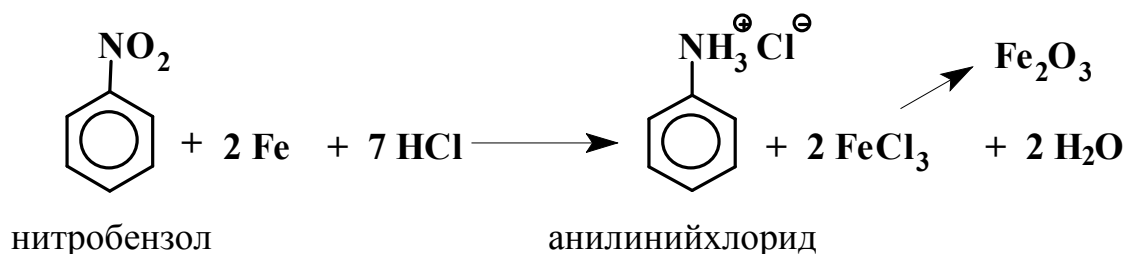
выделяют анилин и его гомологи.

Вторым распространенным способом выделения аминов является экстрагирование (извлечение) аминов из восстановленной массы с помощью различных растворителей (диэтиловый эфир, бензол, ксилол и т.д.). Этим способом извлекают, например,  $\alpha$ -нафтиламин.

### Меры предосторожности при работе с ароматическими аминами

Ароматические амины обладают значительной токсичностью, которая несколько снижается при введении в амин сульфогруппы. Вдыхание паров аминов вредно действует на кровеносную систему, поэтому с аминами следует работать под тягой; пары аминов не должны попадать в рабочее помещение и последнее должно хорошо вентилироваться. Следует остерегаться попадания аминов или их растворов на кожу. Если это все-таки случится, загрязненное место следует тщательно промыть теплой водой, подкисленной уксусной кислотой. Одежду, облитую амином, необходимо немедленно снять.

#### 2.3.2. Синтез анилина



В двугорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную обратным холодильником, вносят 20 г мелких чугунных стружек, ко-

торые перед применением желательно активировать. Для этого их помещают в стакан и в вытяжном шкафу медленно, при перемешивании, прибавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор декантируют, стружки промывают водой, воду сливают.

Стружки немного подсушив на листе бумаги вносят в колбу, наливают 10 мл нитробензола и, постоянно встряхивая колбу, постепенно прибавляют концентрированную соляную кислоту порциями по 1 – 2 мл, открывая на короткое время второе горло колбы. Если процесс идет слишком бурно, колбу аккуратно охлаждают водой так, чтобы реакция не прекратилась совсем. После прибавления 20 мл соляной кислоты остаточное ее количество (70 мл) приливают порциями по 10 мл. Затем колбу нагревают на кипящей водяной бане при периодическом встряхивании. Реакция восстановления заканчивается, когда проба (несколько капель жидкости) будет полностью растворяться в 5 мл воды. Часть железа при этом должна перейти в красно-коричневый оксид железа  $Fe_3O_4$ . Обычно для этого требуется нагревать смесь на водяной бане приблизительно 30 минут.

### **Выделение анилина из реакционной смеси**

Собирают установку для перегонки с водяным паром (рис. 7 на с. 44), в которой в качестве перегонной колбы используют реакционный сосуд.

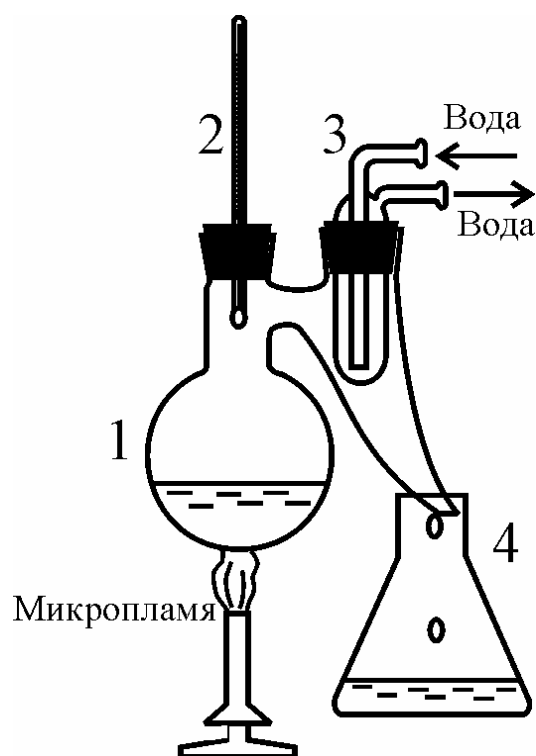
В горячую смесь прибавляют 20 мл воды и осторожно небольшими порциями раствор 30 г едкого натра в 40 мл воды до сильнощелочной реакции по индикатору. После этого начинают отгонку анилина с водяным паром. Вначале дистиллат представляет собой эмульсию, которая постепенно расслаивается. Ее собирают в первый приемник. Когда из холодильника начинает стекать прозрачная жидкость, приемник меняют и собирают еще примерно 80 мл совершенно прозрачного дистиллата, который представляет собой раствор анилина в воде. Содержимое первого приемника переносят в делительную воронку и отделяют анилин (нижний слой). Верхний слой – водный раствор анилина – смешивают с содержимым второго приемника.

Из объединенного раствора анилин выделяют, насыщая его хлоридом натрия. Для этого к нему добавляют хорошо измельченную поваренную соль из расчета 20 г NaCl на 100 мл жидкости. Дают соли раствориться и переливают раствор в делительную воронку. Извлекают анилин из водно-солевого раствора двукратной экстракцией последовательно порциями по 20 и 10 мл эфира. Эфирные вытяжки соединяют с анилином, ранее отделенным от воды из первого приемника. Объединенный эфирный раствор анилина обезвоживают кусочками твердого гидроксида калия (~5 г) в течение 4 – 6 ч, отфильтровывают в сухую колбочку Вюрца и перегоняют.

Схема установки для простой перегонки приведена на с. 39 (рис. 4). Однако в нее надо внести некоторые коррективы: при перегонке нельзя нагревать водяную баню на газовой горелке. **(ВНИМАНИЕ! В радиусе двух метров от установки не должно быть открытого огня. Вода для подогрева колбы**

**Вюрца должна быть нагрета на другом лабораторном столе, – там, где работы с эфиром не ведутся).** Сначала отгоняют эфир, нагревая колбу Вюрца в бане с горячей водой. Отгонку эфира прекращают, когда при нагревании колбы Вюрца даже кипящей водой эфир в приемник не переходит. Следует иметь в виду, что и в этом случае эфир из анилина удален еще не полностью, и при последующей перегонке первая фракция, кипящая ниже 180 °С, содержит некоторое его количество.

После отгонки эфира остаток из колбы Вюрца переносят в колбочку установки для микро-



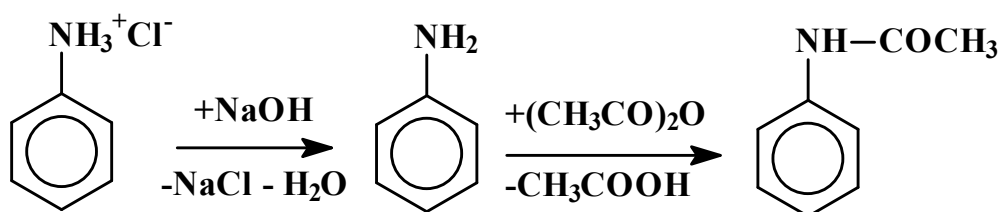
**Рис. 30.** Установка для микроперегонки: 1 – перегонная колбочка; 2 – термометр; 3 – пальчиковый холодильник; 4 – приемник

перегонки (рис. 30), прибавляют небольшое количество цинковой пыли и перегоняют анилин на сильно уменьшенном пламени горелки. Первую фракцию (до 180 °С) отбрасывают. Собирают фракцию, выкипающую в пределах 180 – 184 °С.

Выход 5,7 г (70 %).  $T_{\text{кип}}$  184 °С.

### 2.3.3. Выделение и идентификация аминов

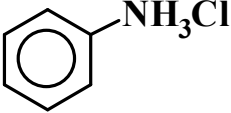
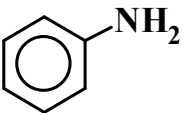
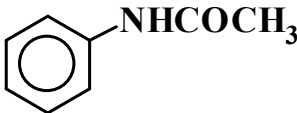
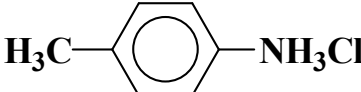
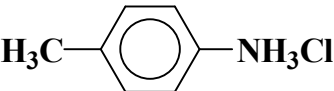
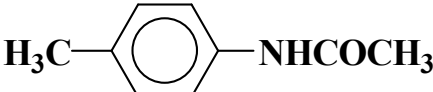
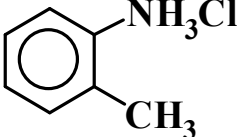
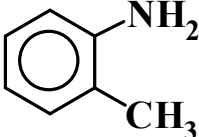
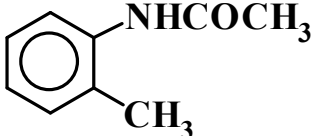
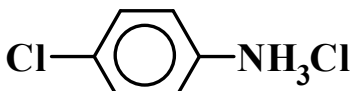

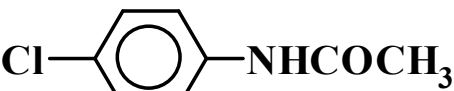
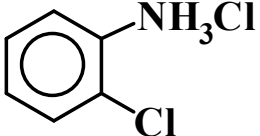
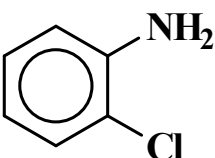
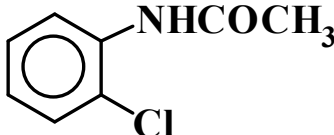
Для идентификации (распознавания) соли амина ее разлагают, выделяют амин и превращают его в ацетильное производное:



Собирают установку для перегонки с водяным паром, показанную на рис. 7 (с. 44). В качестве реакционного сосуда используют перегонную колбу. В нее помещают 13 г солянокислой соли анилина, 50 мл воды и 5 г NaOH или соответствующее количество KOH. Каплю реакционной смеси наносят на индикаторную бумажку и убеждаются в том, что среда сильнощелочная. В противном случае прибавляют еще некоторое количество щелочи. Дальше действуют точно так же, как описано в разделе “Выделение анилина из реакционной смеси” предыдущей работы.

С целью идентификации полученного амина его превращают в ацетильное производное так, как это описано в работе “Ацетанилид” (с. 87). Ацетилированные амины имеют четкие температуры плавления. Температуры плавления и кипения некоторых ароматических аминов и их ацетильных производных приведены в табл. 5.

**Таблица 5.** Температуры плавления и кипения некоторых ароматических аминов и их ацетильных производных, °С

Соль амина	Амин	Ацетильное производное
Хлористый фениламмоний 	Анилин, $T_{\text{кип}} 183^\circ$ 	Ацетанилид $T_{\text{пл}} 114 - 115^\circ$ 
Хлористый <i>n</i> -толиламмоний 	<i>n</i> -Толуидин, $T_{\text{пл}} 45^\circ, T_{\text{кип}} 200^\circ$ 	<i>n</i> -Ацетотолуидид, $T_{\text{пл}} 154^\circ$ 
Хлористый <i>o</i> -толиламмоний 	<i>o</i> -Толуидин, $T_{\text{кип}} 200^\circ$ 	<i>o</i> -Ацетотолуидид, $T_{\text{пл}} 112^\circ$ 
Хлористый <i>n</i> -хлорфениламмоний 	<i>n</i> -Хлоранилин, $T_{\text{кип}} 232^\circ$ 	<i>n</i> -Хлорацетанилид, $T_{\text{пл}} 179^\circ$ 
Хлористый <i>o</i> -хлорфениламмоний 	<i>o</i> -Хлоранилин, $T_{\text{кип}} 209^\circ$ 	<i>o</i> -Хлорацетанилид, $T_{\text{пл}} 88^\circ$ 

### Пояснения к синтезу

Восстановление нитробензола железом в кислой среде – лабораторный способ получения анилина. В промышленности этот способ не применяется из-за большого расхода соляной

кислоты.

В качестве источника железа используются чугунные стружки. Чем мельче стружки, тем скорее и полнее проходит восстановление, поэтому перед работой целесообразно имеющиеся чугунные стружки размельчить в фарфоровой ступке, просеять и использовать отсеянную мелкую фракцию.

Реакция проходит с сильным разогреванием. Чтобы нитробензол не улетучивался с водяным паром, реакционный сосуд снабжают обратным холодильником. В результате реакции образуется хлористоводородная соль анилина, из-за чего при последующем охлаждении реакционная масса затвердевает.

Конец реакции восстановления определяют по полноте растворения пробы реакционной смеси в разбавленной соляной кислоте, т.к. солянокислая соль анилина в отличие от нитробензола растворима в воде.

Наиболее распространенным способом выделения ароматических аминов из реакционных смесей является отгонка их с водяным паром. При подщелачивании реакционной массы свободный амин выделяется из соли, и после этого его можно отогнать с водяным паром. Следует иметь в виду, что если нитробензол не прореагировал полностью, то он будет также отгоняться с водяным паром. Поэтому если нет полной уверенности в том, что весь нитробензол восстановился, после разбавления реакционной смеси водой (20 – 25 мл) через нее можно пропустить водяной пар, не прибавляя щелочь. При этом непрореагировавший нитробензол отгонится из смеси с водяным паром. Нитробензол перегоняют в отдельный приемник до тех пор, пока дистиллат не станет прозрачным. Анилин, находящийся в форме солянокислой соли, из кислого раствора отгоняться не будет.

В начале перегонки из трубки холодильника вместе с водной эмульсией анилина вытекают его маслянистые капли, затем переходит только мутная эмульсия и, наконец, дистиллат становится прозрачным. Однако это не означает, что отгонка анилина закончена. Прозрачный дистиллат представляет собой разбавленный водный раствор анилина. В этом можно убедиться-

ся, собрав в пробирку около 1 мл жидкости и прибавив к ней несколько капель бромной воды. В присутствии анилина выпадает хлопьевидный осадок 2,4,6-триброманилина.

Анилин выделяют из водного раствора методом экстракции.

### **Экстракция органических веществ из водных растворов**

В настоящей работе используется метод экстракции растворенного в воде анилина органическим растворителем – диэтиловым эфиром. Органические вещества обычно более растворимы в органических растворителях, чем в воде, поэтому они могут быть экстрагированы (извлечены) из водных растворов при встряхивании последних с растворителем, который не смешивается с водой.

Метод экстракции основан на законе распределения какого-либо растворенного вещества (в нашем случае – анилина) между двумя несмешивающимися жидкостями:

$$c_1/c_2 = \text{Const} = K,$$

где  $c_1$  и  $c_2$  – концентрации анилина в слоях жидкостей 1 и 2 (рис. 11, с. 65);  $K$  – коэффициент распределения вещества в двух несмешивающихся жидкостях. Коэффициент  $K$  при постоянной температуре для каждого вещества и двух не смешивающихся друг с другом жидкостей постоянен.

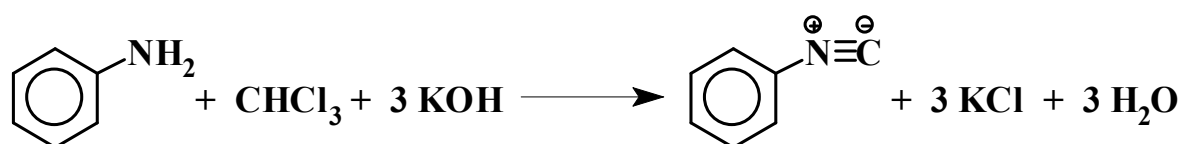
Если к водному раствору добавляют электролит (например, NaCl), растворимость органического соединения в нем ( $c_2$ ) уменьшается. Органическое соединение “высаливается” из раствора, что способствует его экстракции из водного слоя.

Следует иметь в виду, что лучшие результаты могут быть получены при многократном повторении процесса экстракции малыми порциями экстрагента, чем при однократном экстрагировании сразу всем его количеством. Так, в водной фазе останется меньше анилина, если его экстрагирование проводить дважды порциями эфира по 10 мл, чем один раз порцией в 20 мл.

Анилин можно экстрагировать из водного раствора не только диэтиловым эфиром, но и другими растворителями:



бензолом, толуолом и т.п. Однако повышение температуры кипения растворителя, применяемого для экстракции, приводит к трудности отделения его от анилина с помощью простой перегонки. Для удаления высококипящего растворителя из его смеси с анилином смесь приходится долго нагревать при высокой температуре, близкой к температуре кипения анилина. Это приводит к сильному окислению последнего. Для экстрагирования первичных аминов ни в коем случае нельзя применять галогенопроизводные углеводородов типа хлороформа, четыреххлористого углерода и т.п., так как при перегонке таких растворов образуются скверно пахнущие карбиламины (изоцианиды). Например, с анилином:



Запах изоцианидов настолько силен, что эту реакцию специально применяют для обнаружения ничтожных примесей первичных аминов.

Хлористый кальций не пригоден для осушки растворов ароматических аминов из-за его способности образовывать жидкие двойные соединения состава  $\text{ArNH}_2 \cdot \text{CaCl}_2$ .

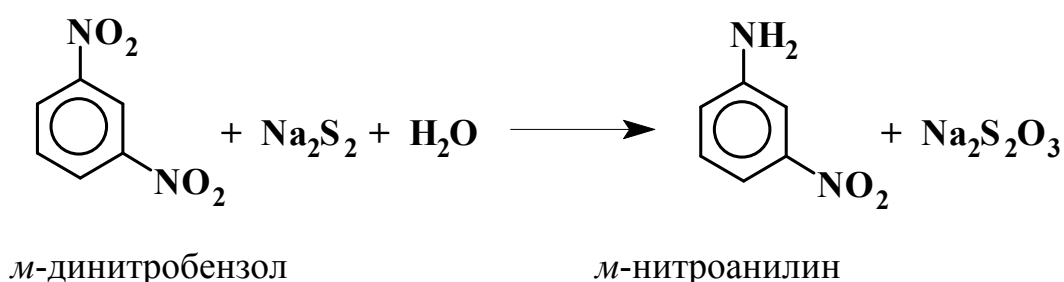
Растворы анилина в органических растворителях перед перегонкой высушивают твердыми едким кали или едким натром, которые связывают воду, но не реагируют с анилином.

### Контрольные вопросы

1. Нитробензол и анилин не могут кипеть при той температуре, при которой проходит реакция (95 – 98 °С). Зачем же при восстановлении нитробензола в анилин используется обратный холодильник?
2. Как можно обнаружить присутствие примеси нитробензола в анилине? Как это используют при определении конца реакции восстановления?
3. Перечислите все органические и неорганические вещества, которые содержатся в реакционной смеси после окончания

- процесса восстановления.
4. Зачем перед отгонкой анилина с паром в реакционную смесь добавляют едкий натр до щелочной реакции?
  5. Как можно отделить от анилина нитробензол, используя различия в химических свойствах этих веществ?
  6. Сравните между собой растворимости в воде анилина и нитробензола. Как зависит растворимость органических веществ в воде от строения их молекул?
  7. С какой целью после перегонки с паром в дистиллат добавляют поваренную соль? Можно ли для этой цели вместо хлористого натрия использовать другие соли?
  8. Напишите химическую реакцию, позволяющую обнаружить анилин в его водном растворе (например, в прозрачном дистиллате при перегонке с водяным паром).
  9. Как практически проводят экстрагирование анилина из дистиллата? Какие растворители для этой цели можно использовать?
  10. Чем и как следует осушать раствор анилина в органическом растворителе?
  11. Как можно отделить анилин от толуола, используя различия в их химических свойствах? Какой способ разделения применяется в настоящей работе?
  12. Какие методы предосторожности следует принимать при синтезе анилина?

#### 2.3.4. Синтез *мета*-нитроанилина



**1. Приготовление раствора дисульфида натрия (работу выполняют в вытяжном шкафу).** В 50 мл воды растворяют 14,5 г кристаллического сульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . При осторожном нагревании (жидкость не должна кипеть) и разме-

шивании к раствору прибавляют 2 г тонко растертой серы и добиваются полного ее растворения. Полученный красно-бурый раствор многосернистого (преимущественно двусернистого) натрия фильтруют через складчатый фильтр.

Вместо кристаллического можно взять соответствующее количество технического сульфида натрия.

**2. Восстановление.** В коническую колбу или химический стакан емкостью 1 л помещают 10 г *m*-динитробензола, 300 мл воды и нагревают смесь до кипения. Применение механической мешалки значительно ускоряет процесс восстановления.

К кипящей смеси порциями по 10 мл постепенно приливают приготовленный раствор многосернистого натрия. Каждую последующую порцию восстановителя приливают после того, как полностью прореагирует предыдущая. Для этого не менее чем через 5 мин после добавления очередной порции восстанавливающего раствора берут пробу на присутствие в реакционной смеси ионов  $S^{2-}$  (проба с ацетатом свинца, см. пояснения к синтезу).

После добавления всего многосернистого натрия реакционную смесь кипятят еще 30 минут. При этом необходимо поддерживать начальный уровень воды в реакционном сосуде, добавляя воду по мере ее выкипания.

Для удаления некоторого количества образовавшейся серы в реакционный сосуд добавляют дополнительно 50 мл воды, смесь нагревают снова до кипения и фильтруют в горячем состоянии через складчатый фильтр или на предварительно нагретой воронке Бюхнера. Выделившийся при охлаждении фильтра желтый осадок *m*-нитроанилина отфильтровывают на воронке Бюхнера. Продукт высушивают, взвешивают, определяют температуру плавления.

Выход 80 %.  $T_{пл}$  114 °С.

### Пояснения к синтезу

Для восстановления только одной нитрогруппы в полинитросоединениях в качестве восстановителей применяют полисульфиды натрия общей формулы  $Na_2S_n$  (где  $n = 2; 2,5$  или  $3$ ). Восстановительное действие сернистых щелочей основано на

их способности окисляться с образованием солей серноватистой (тиосерной) кислоты – тиосульфатов.

Полисульфиды отличаются от других восстановителей сравнительно мягким действием. В динитро- и тринитросоединениях они, будучи взяты в расчетных количествах, избирательно восстанавливают лишь одну нитрогруппу, почти не затрагивая остальные. Полисульфид натрия растворим в воде и в виде раствора легко реагирует с эмульгированным расплавленным *m*-динитробензолом. Частичное эмульгирование достигается за счет кипения реакционной смеси, однако для более успешного проведения процесса необходимо интенсивное перемешивание реакционной массы механической мешалкой.

Следует избегать избытка полисульфида в реагирующей системе; его прибавляют постепенно в несколько приемов, вводя каждую следующую порцию  $\text{Na}_2\text{S}_n$  после того, как прореагирует предыдущая.

Обнаружить присутствие сульфида в реакционной смеси можно, поместив на фильтровальной бумаге рядом два пятна: одно от капли реакционной смеси, другое от капли водного раствора уксуснокислого свинца; черная полоска сульфида свинца на границе стекающихся пятен свидетельствует о присутствии  $\text{S}^{2-}$ .

### Контрольные вопросы

1. Напишите уравнения восстановления *m*-динитробензола до *m*-нитроанилина с помощью: а)  $\text{Na}_2\text{S}$ , б)  $\text{Na}_2\text{S}_5$ . Какой состав имеет полисульфид, который используется в приведенном выше синтезе?
2. Сравните между собой справочные данные о растворимости в воде *m*-нитроанилина, *m*-динитробензола и *m*-фенилендиамина. Как объяснить увеличение растворимости в воде в ряду динитробензол < нитроанилин < фенилендиамин?
3. Растворимость *m*-нитроанилина в воде при 100 °С приблизительно в 25 раз больше, чем при 25 °С. Рассчитайте количество кипящей воды, которое необходимо для растворения всего способного образоваться в данном синтезе *m*-

нитроанилина.

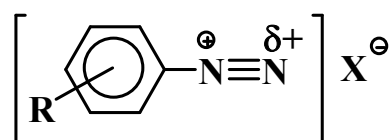
4. Почему необходимо избегать возникновения значительного избытка восстановителя в реакционной смеси?
5. Напишите уравнение реакции, которое используется в этом синтезе для обнаружения избытка сульфида в реакционной смеси.

## 2.4. ПОЛУЧЕНИЕ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

### 2.4.1. Основные теоретические положения

Алифатические и ароматические диазосоединения содержат группу из двух атомов азота, связанную с одним углеродным атомом. Они могут существовать в форме  $R-N=N-X$  – диазосоединений с ковалентными связями  $N-X$  и  $[R-N^+ \equiv N]X^-$  – солей диазония ( $X^-$  – неорганическая часть молекулы).

Продукты диазотирования ароматических первичных аминов – соли диазония – полностью ионизированы в водных растворах и имеют следующее строение:



Положительный заряд в их катионах в основном локализован на атоме азота, связанном с ароматическим кольцом, но вследствие отрицательных электронных эффектов – индукционного (I) и эффекта сопряжения (C) – частично передается на крайний атом азота и в бензольное ядро.

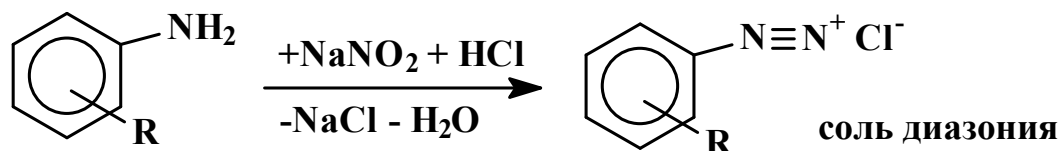
Положительный заряд на крайнем атоме азота уменьшается под действием электронодонорных заместителей в кольце и возрастает под влиянием электроноакцепторных заместителей. Влияние заместителей передается не только благодаря -I-эффекту, но также обусловлено существованием сопряжения между  $\pi$ -электронной системой бензольного ядра и диазогруппой (-C-эффект).

Диазониевая группа настолько сильный акцептор электронов, что ароматическое кольцо со всеми имеющимися в нем заместителями является по отношению к ней электронодонором. Это положение сохраняется даже при наличии в ядре такого сильного акцептора, как нитрогруппа.

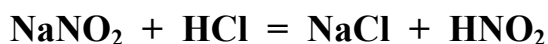
### Получение ароматических диазосоединений

Реакция диазотирования представляет собой взаимодейст-

вие первичного ароматического амина с азотистой кислотой в присутствии сильной минеральной кислоты. Для диазотирования применяют нитрит натрия, который, взаимодействуя с сильной кислотой, образует азотистую кислоту.



Водный раствор нитрита натрия целесообразно прибавлять к раствору амина в соляной кислоте так, чтобы азотистая кислота образовывалась не на поверхности, а в массе реакционной смеси. Для этого конец сливной трубочки делительной воронки желательно поместить под поверхность энергично перемешиваемой жидкости. Это позволяет избежать потерь азотистой кислоты в результате окисления оксида азота NO кислородом воздуха:



### Механизм диазотирования

Выявлено несколько частиц, способных осуществлять первоначальную атаку аминогруппы. Неионизированная молекула азотистой кислоты HONO является одной из них, однако наименее энергичной.

В совместных растворах азотистой и соляной кислот существуют следующие равновесия:





В зависимости от того, какая минеральная кислота применяется для диазотирования и какова ее крепость, изменяются концентрации активных частиц, и та или иная из них становится главной (но не единственной), принимающей участие в реакции.

Реакционная способность отдельных частиц убывает в порядке:  $\text{NO}^+ > \text{H}_2\text{ONO}^+ \cong \text{ClNO} > \text{N}_2\text{O}_3 > \text{HONO}$ .

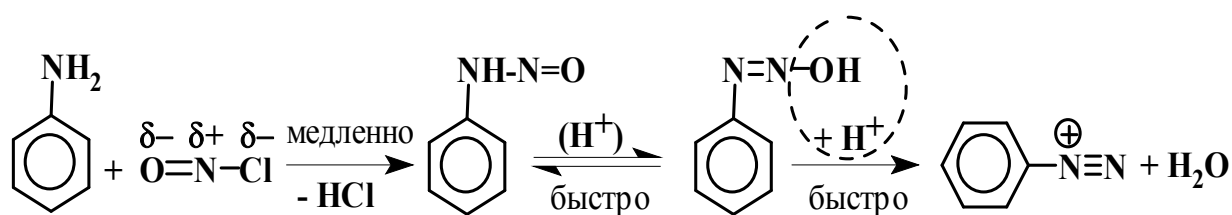
При диазотировании в среде соляной кислоты основным электрофильным реагентом является хлористый нитрозил, а в бромистоводородной кислоте – бромистый нитрозил. Последний образуется в больших концентрациях, чем  $\text{ClNO}$ , поэтому реакции нитрозилирования и диазотирования в бромистоводородной кислоте протекают с большей скоростью.

Самая активная частица – нитрозокаation в ощутимых количествах образуется лишь в концентрированной серной кислоте из нитрозилсерной кислоты:



Использование разбавленной серной кислоты приводит к образованию  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

Механизм диазотирования в солянокислой среде может быть представлен следующим образом:



### Факторы, влияющие на скорость диазотирования

Как видно из схемы, лимитирующей стадией в цепи превращений амина в диазосоединение является реакция нитрозилирования, т.е. электрофильное замещение водорода в аминогруппе на нитрозогруппу ( $-\text{NO}$ ). В этой реакции амин принимает участие в форме свободного основания, а не в виде соли. Между тем, в водных растворах минеральных кислот аромати-



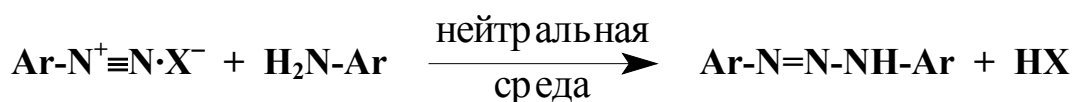
ческие амины образуют соли, и равновесие:



обычно сильно сдвинуто вправо. Однако диазотирование идет только за счет свободного основания  $\text{ArNH}_2$ . Поскольку медленной стадией является реакция электрофильного замещения водорода у азота аминогруппы, скорость диазотирования больше для тех аминов, у которых электронная плотность на атоме азота больше, т.е. выше основность.

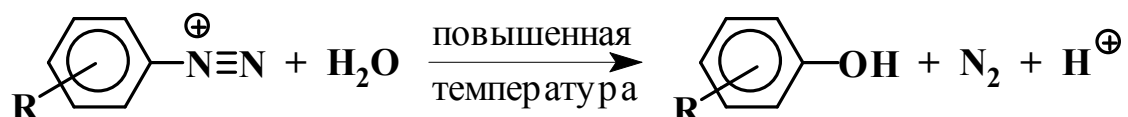
Амины, основность которых сильно понижена под действием электроноакцепторных заместителей (например, 2,4-динитроанилин), приходится диазотировать в концентрированной серной кислоте, где, как уже указывалось, действует чрезвычайно активный нитрозокаation. Таким образом, роль кислоты в процессе диазотирования является двойкой. С одной стороны, ее избыток уменьшает концентрацию свободного амина и тем самым замедляет реакцию, а с другой – способствует образованию более энергичного диазотирующего агента. Обычно ускорение, обусловленное увеличением концентрации диазотирующего агента, превосходит то замедление, которое связано с уменьшением концентрации свободного амина.

Необходимость избытка кислоты при диазотировании обусловлена также тем, что в нейтральной среде (в процессе диазотирования кислота расходуется) соль диазония взаимодействует с непрореагировавшим амином; при этом образуются нерастворимые в воде диазоаминосоединения, имеющие вид желтого творожистого осадка:



В практике диазотирования берут обычно от 2,5 до 5 моль кислоты на 1 моль амина при теоретически необходимом количестве в 2 моля. Нитрит обычно берут точно в эквимольном соотношении с амином, так как избыток азотистой кислоты, равно как и недостаток ее в реакционной смеси, приводят к уменьшению выхода получаемого соединения.

Очень важным фактором при диазотировании является температурный режим. Диазосоединения отличаются очень высокой реакционной способностью, поэтому, как правило, процесс проводится при низкой температуре, чаще всего от 0 до +5 °С. Диазотирование – экзотермический процесс. При повышении температуры диазосоединения в водной среде разрушаются с выделением азота и замещением диазогруппы на гидроксил:



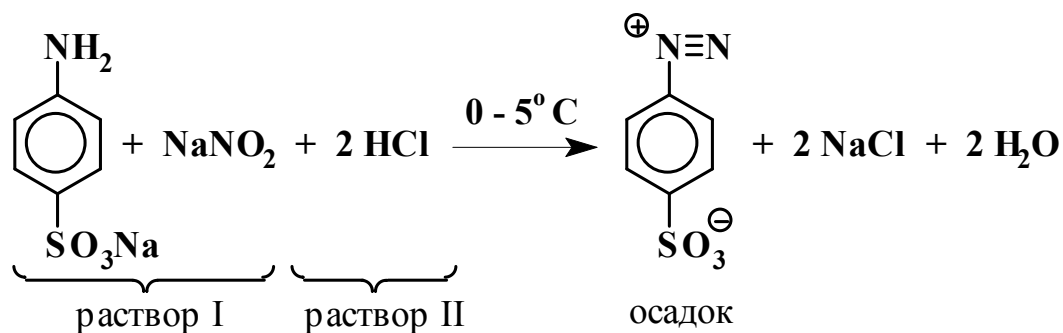
Получающиеся гидроксисоединения могут дальше вступать в реакцию с диазосоединением; это приводит к загрязненным реакционным смесям.

Присутствие в молекуле амина электроноакцепторных заместителей (R = -NO<sub>2</sub>, -COOH, -SO<sub>3</sub>H и т.п.) повышает устойчивость солей диазония и позволяет вести диазотирование при более высокой температуре (вплоть до +15 °С).

Для поддержания низкой температуры в ходе диазотирования реакционный сосуд обычно охлаждают в смеси снега или размельченного льда с водой. Иногда кусочки льда вносят непосредственно в реакционную смесь.

Скорость реакции диазотирования зависит от растворимости амина: если он растворим, то процесс идет быстро; малорастворимые амины диазотируются медленно.

Иногда при диазотировании труднорастворимых аминов изменяют порядок смешивания реагентов. Например, сульфаниловая кислота в кислой среде не растворяется, как не растворяется и ее диазосоединение. В этом случае удобно вводить в минеральную кислоту водный раствор натриевой соли сульфаниловой кислоты в смеси с нитритом натрия:



Реакция диазотирования в этом случае успевает пройти в гомогенной среде при смешивании водных растворов I и II.

Большое значение для ускорения реакции диазотирования имеет интенсивное перемешивание реакционной массы.

### Контроль диазотирования

При диазотировании тщательно контролируют избыток азотистой кислоты и, как только будет обнаружено, что она присутствует в растворе и больше уже не расходуется, приливание водного раствора нитрита прекращают.

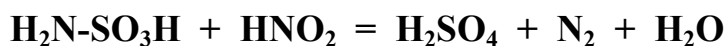
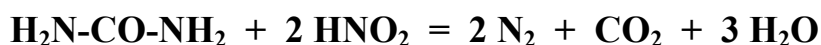
Наиболее совершенным способом определения содержания свободной азотистой кислоты в реакционной массе в лабораторных условиях и на производстве является измерение окислительно-восстановительного потенциала системы с помощью платинового индикаторного электрода в паре с каломельным или хлорсеребряным электродами сравнения.

Более простой способ контроля – проба по йодкрахмальной бумажке, которая представляет собой полоску фильтровальной бумаги, пропитанную йодистым калием и водорастворимым крахмалом. Если в растворе присутствует свободная азотистая кислота, она окисляет иодид калия, и выделяющийся молекулярный йод, взаимодействуя с крахмалом, окрашивает индикаторную бумагу в синий цвет:



Реакция диазотирования проходит сравнительно медленно, поэтому пробу на присутствие избытка азотистой кислоты следует делать не тотчас же после прибавления последней порции нитрита, а спустя 5 – 10 мин после этого.

Если после диазотирования в реакционном растворе остается небольшой избыток азотистой кислоты, его уничтожают, вводя в раствор вещества, легко реагирующие с  $\text{HNO}_2$ . Обычно используют мочевины ( $\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$ ) или сульфаминовую кислоту ( $\text{H}_2\text{N-SO}_3\text{H}$ ):

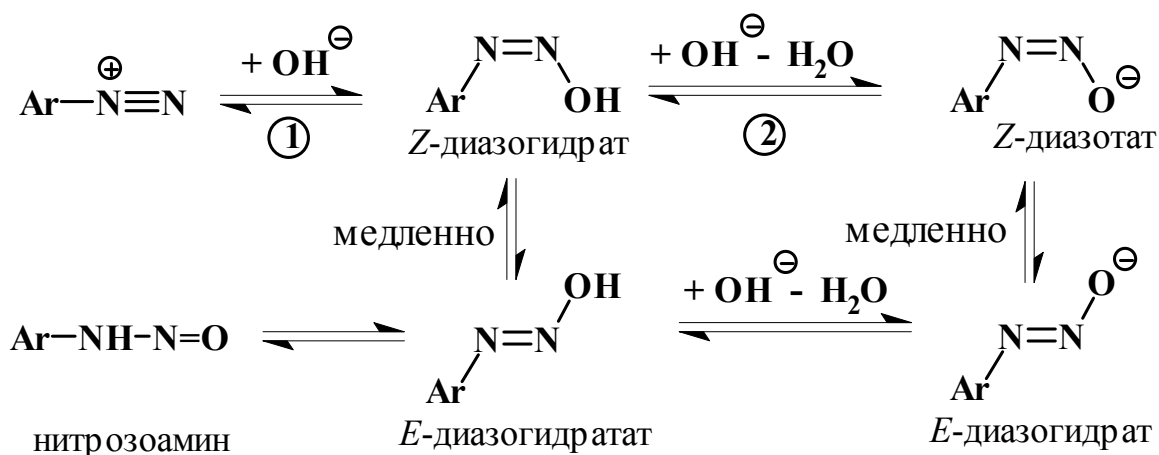


В процессе диазотирования необходимо проверять наличие минеральной кислоты в реакционной массе по индикаторной бумажке.

Как правило, соли диазония с такими анионами, как  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$  и т.п., в свободном виде не выделяют, так как в сухом виде они являются взрывчатыми веществами (во влажном состоянии не опасны). Гораздо большей термической устойчивостью обладают тетрафторбораты диазония  $[\text{ArN}_2]^+[\text{BF}_4]^-$ . Они могут быть получены в сухом состоянии и храниться продолжительное время. Значительной устойчивостью обладают также двойные соли диазония и ряда металлов. Например, практическое значение имеют двойные соли диазония с хлористым цинком  $\text{ArN}_2^+ \cdot \text{ZnCl}_3^-$ , которые могут быть выделены в сухом состоянии. Диазосоединения иногда выделяют из реакционных смесей в виде их устойчивых форм – диазотатов  $\text{Ar-N=N-ONa}$ .

### **Формы существования диазосоединений**

При добавлении щелочи к раствору соли диазония гидроксильный ион связывается с крайним атомом азота и образуется диазогидрат, обладающий слабыми кислотными свойствами. Диазогидрат нейтрализует еще один гидроксильный ион, превращаясь в диазотат:



Константы равновесия реакций (1, 2) почти одинаковы и обычно имеют величину  $10^{-9} \div 10^{-10}$  л/моль. Поэтому диазогидрат ни при каких условиях не бывает доминирующей формой. В кислых растворах диазосоединения существуют в основном в виде катионов диазония, в щелочных при  $\text{pH} > 10$  – в форме диазотат-анионов. Максимальная доля диазогидрата ( $\leq 25\%$ ) достигается в интервале  $\text{pH}$  от 9 до 10.

Если только что полученный раствор диазотата снова подкислить, то он быстро превратится в исходную соль диазония. Однако когда этот раствор постояит или если его нагреть со щелочью, то диазотат превращается в более стабильную форму, которая при подкислении лишь очень медленно переходит в соль диазония. Это явление объясняется тем, что образующийся вначале анион диазотата имеет *Z*-конфигурацию, а более стабильный продукт его изомеризации представляет собой *E*-изомер. (обозначения *Z* и *E* рекомендованы ИЮПАК вместо устаревших *цис-транс*- и *син-анти*-).

Обратное превращение *E*-изомера в *Z*- осуществляется лишь в особых условиях при действии ультрафиолетового света. Превращение *E*-диазотата в соль диазония при подкислении проходит через стадию образования нитрозоамина  $\text{Ar}-\text{NH}-\text{NO}$ .

*E*-диазотаты стабильны и не способны вступать в реакцию азосочетания. Они используются в технике как удобный способ для хранения и транспортировки солей диазония.

### Превращения диазосоединений. Азосочетание

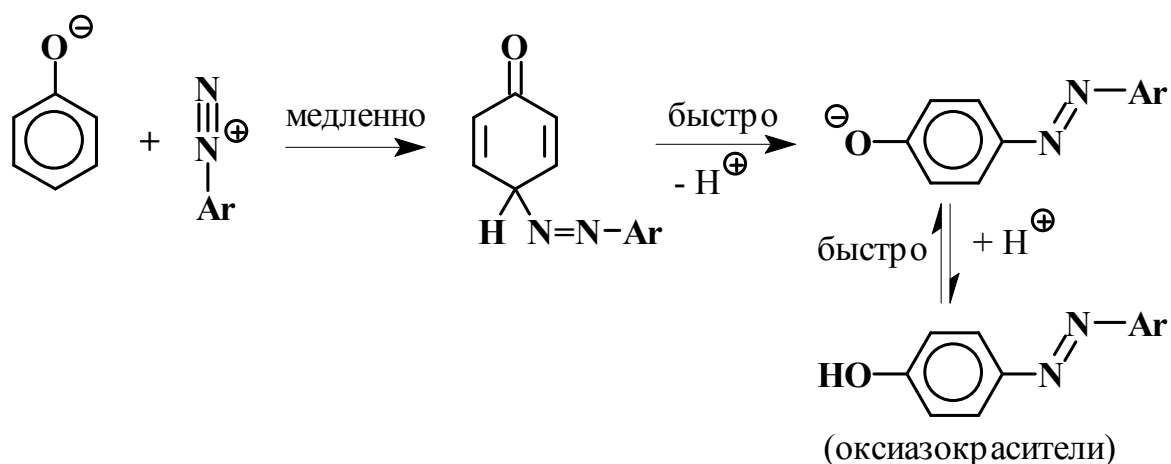
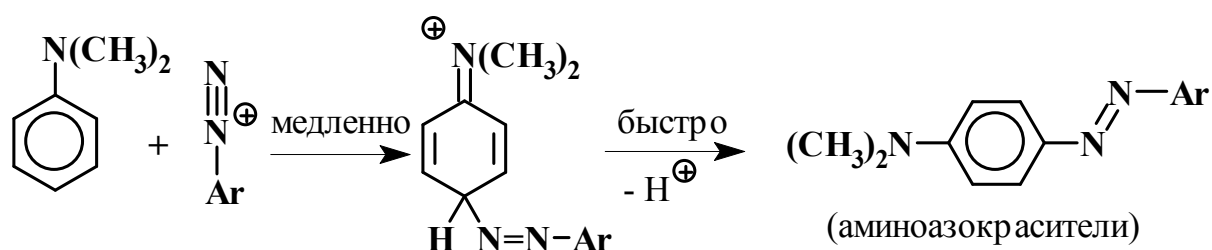
Реакция азосочетания приводит к образованию азокраси-

телей – очень важного класса соединений. В лабораторной практике часто восстановлением азокрасителей получают оксиамино- и диаминосоединения. Здесь азокраситель выступает в качестве промежуточного продукта.

Из всех приведенных выше форм диазосоединений единственной, способной вступать в реакцию азосочетания, является катион диазония.

Азосочетание является типичной реакцией электрофильного замещения. Те соединения, у которых возможно замещение атома водорода, связанного с углеродным атомом, на группу  $-N=N-Ar$ , называются азосоставляющими. Первичные ароматические амины, из которых получают соли диазония, принято называть диазосоставляющими.

В обычных условиях проведения реакции азосочетания (водная среда, низкая температура) катионы диазония являются слабыми электрофилами. Они могут вступать в реакцию только с такими ароматическими соединениями, которые содержат в ароматическом ядре наиболее сильные электронодонорные заместители, такие как  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-NHR$ ,  $-NR_2$ , где R - алкил. Реакции азосочетания идут в соответствии со схемой:



Азосочетание с аминами проводят в слабокислой среде, а с фенолами – в слабощелочной. В последнем случае образуются фенолят-ионы, которые являются гораздо более активными азосоставляющими, чем сами фенолы. Скорости сочетания фенолятов с катионом диазония в  $10^{10}$  -  $10^{12}$  раз больше, чем исходных неионизированных фенолов.

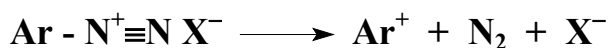
В реакцию азосочетания вступают свободные амины, но не их соли. В сильнокислой среде большая часть амина находится в протонированной инертной форме  $\text{Ar-NH}_3^+$ . В сильнощелочных растворах активен ароматический амин, но катион диазония превращается в диазотат-ион, который электрофилом не является. На рис. 31 схематически показан характер изменения скоростей азосочетания с аминами и фенолами в зависимости от величины рН.

Хотя скорость азосочетания с аминами мало зависит от рН в пределах от 5 до 9, реакцию предпочитают вести в слабокислых растворах, так как амины в этих условиях лучше растворимы. Кислая среда необходима при использовании в качестве азосоставляющих первичных или вторичных аминов, которые в нейтральных и слабощелочных растворах превращаются в диазоаминосоединения.

При азосочетании образуются почти исключительно продукты *пара*-замещения наряду с небольшим количеством *орто*-изомеров.

### Реакции солей диазония с выделением азота

Соли диазония неустойчивы и способны распадаться гетеролитически в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью:



или гомолитически (как правило, под действием катализаторов):

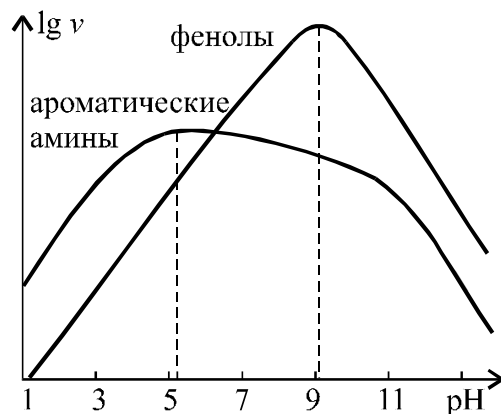
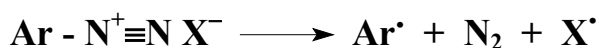


Рис. 31. Зависимость скорости ( $v$ ) азосочетания диазоний-катиона с аминами и фенолами от величины рН



Направление распада зависит от аниона соли диазония и растворителя. Гомолизу способствуют в основном анионы слабых кислот, но в неводных растворах таким образом распадаются даже хлориды. Растворители с высокой диэлектрической проницаемостью способствуют гетеролитическому распаду (общая закономерность).

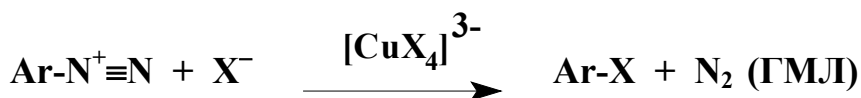
Дiazosоединения широко используются для замены диазогруппы в аренах на различные функциональные группы. Иногда это единственный метод получения нужного продукта.

Ниже приведены наиболее часто применяемые в лаборатории синтезы с использованием diazosоединений. Около каждой реакции указывается, если это достоверно известно, по какому механизму она протекает: ГТЛ (гетеролитически) или ГМЛ (гомолитически).

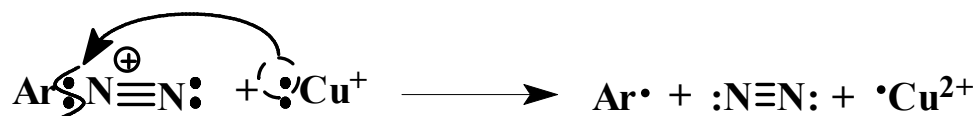
1. Замещение diaзониевой группы гидроксилом:



2. Замещение diaзогруппы на -Cl, -Br, -CN и -CNS (реакция Зандмейера). Осуществляется путем разложения соли diaзония в присутствии соответствующих координационных соединений меди(I) ( $[\text{CuCl}_4]^{3-}$ ,  $[\text{CuBr}_4]^{3-}$ ,  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^-$ ,  $[\text{Cu}(\text{CNS})_4]^{3-}$ ):



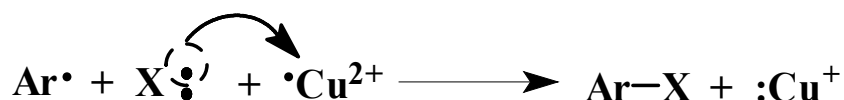
Доказано, что этот процесс идет через промежуточное образование арильного радикала. Поставщиком электрона, необходимого для гомолитического разрыва связи C-N, является ион меди в степени окисления +1 (схематично):



Далее ион  $\text{Cu}^{2+}$  вновь превращается в  $\text{Cu}^+$ , забирая элект-



трон у галогена, и радикал  $X\cdot$  образует ковалентную химическую связь с  $Ar\cdot$ :



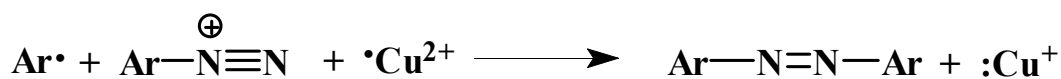
Таким образом, медь в реакции Зандмейера служит переносчиком электрона.

Образованием в промежуточной стадии арильных радикалов объясняется прохождение ряда побочных процессов при реакциях Зандмейера:

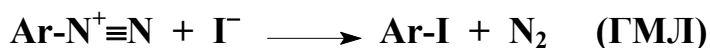
а) образование диариллов:



б) образование производных азобензола:



3. Замещение диазогруппы на йод непосредственно действием йодистого калия на водный раствор соли диазония без катализатора:

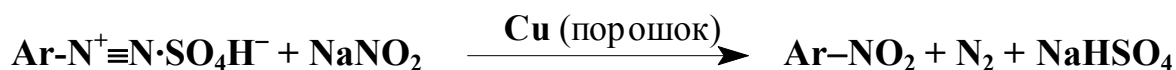
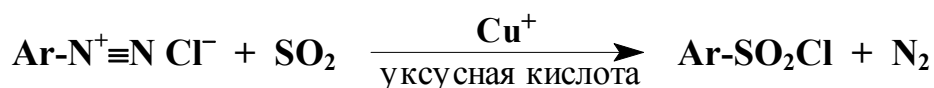


В случае реакции с йодид-анионом катализатор не нужен, т.к. роль переносчика электрона способен выполнить сам йодид-ион.

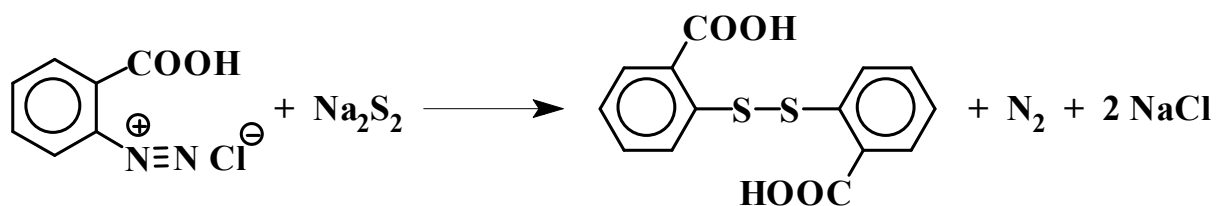
4. Разложение сухого тетрафторбората диазония с образованием фторзамещенных:



5. В ряде случаев диазогруппа может быть замещена на сульфохлоридную группу и нитрогруппу:



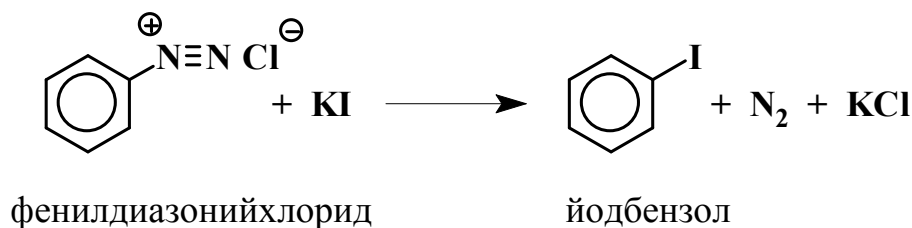
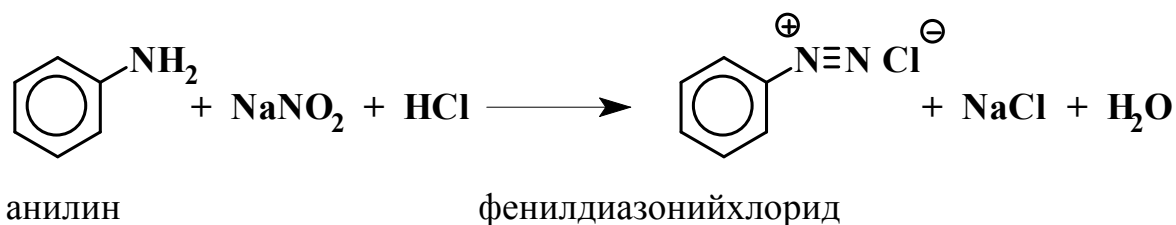
6. Взаимодействие диазониев с полисульфидами щелочных металлов:



Запрещается применять эту реакцию к диазониям, не содержащим групп, сообщающих растворимость в щелочной среде (-OH, -COOH, -SO<sub>3</sub>H), так как в этом случае наблюдаются сильные взрывы.

Если при диазотировании ароматических аминов образуется нерастворимая в воде соль диазония (например, при диазотировании сульфаниловой кислоты), ее необходимо перерабатывать только во влажном виде из-за чрезвычайной взрывчатости высушенных диазосоединений. Воронку и фильтр, на которых производилось фильтрование диазония, следует немедленно обмыть водой.

#### 2.4.2. Синтез йодбензола



**Диазотирование анилина.** В стакане емкостью 100 мл смешивают 8,3 мл 38,3 % соляной кислоты с 10 мл воды и к раствору прибавляют 3,1 г свежеперегнанного анилина. Раствор охлаждают в бане со льдом до 1 – 2 °С и из капельной воронки при непрерывном перемешивании постепенно прибав-

ляют раствор 2,3 г нитрита натрия в 6,5 мл воды. Температура реакционной смеси не должна превышать 5 °С. Для этого в нее бросают кусочки льда. Окончание реакции контролируют по посинению йодкрахмальной бумажки. Избыток азотистой кислоты разрушают добавлением нескольких крупинок мочевины до прекращения выделения пузырьков газа.

**Замещение диазогруппы на йод.** Полученный раствор соли диазония медленно при перемешивании приливают к предварительно охлажденному в ледяной воде раствору 6,7 г йодида калия в 10 мл воды, находящемся в колбе емкостью 500 мл. Смесь оставляют на 2 часа при комнатной температуре. Затем к колбе присоединяют воздушный холодильник, и смесь нагревают на кипящей водяной бане до прекращения выделения азота. Раствор охлаждают и приливают к нему концентрированный (30 %) раствор NaOH до сильнощелочной реакции. Отгоняют йодбензол с водяным паром. Перегонку ведут до прекращения выделения маслянистых капель йодбензола.

Йодбензол отделяют от воды с помощью делительной воронки и обезвоживают прокаленным хлористым кальцием. Перегоняют из маленькой колбы, собирая фракцию, кипящую при 185 – 189 °С.

Выход 90 %.  $T_{\text{кип}}$  188 °С, показатель преломления йодбензола  $n_D^{20} = 1,6213$ .

Таким же способом можно получить из *орто*-толуидина *орто*-йодтолуол ( $T_{\text{кип}}$  204 °С,  $n_D^{20} = 1,609$ ).

### Пояснения к синтезу

Из-за низкой активности йода и обратимости процесса йодирование бензола проходит медленно с низким выходом:



Окислитель выводит йодистый водород из сферы реакции и тем самым сдвигает равновесие вправо. Способ синтеза йодбензола с использованием соли диазония намного более удо-

бен.

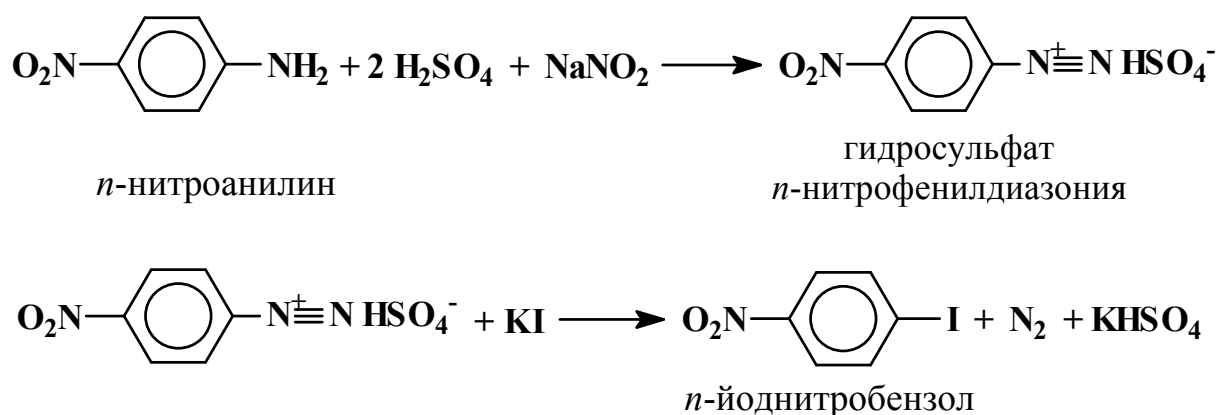
Необходимое для работы количество анилина следует перегнать непосредственно перед диазотированием на установке для микроперегонки (рис. 30, с. 140). Для этого нужно взять 4 мл неочищенного анилина, а в перегонную колбочку вместе с анилином поместить небольшое количество цинковой пыли.

Разложение соли фенилдиазония в водном растворе йодистого калия проводят при очень медленном повышении температуры для того, чтобы замедлить побочную реакцию соли диазония с водой. Образующийся в качестве побочного продукта фенол связывают в неперегоняющийся фенолят натрия путем добавления в реакционную смесь щелочи.

Йодбензол и *o*-йодтолуол представляют собой очень тяжелые по сравнению с водой (плотность йодбензола 1,835) бесцветные жидкости с высокими показателями преломления. Это характерные свойства галоген- и особенно йодпроизводных.

Контрольные вопросы по работе см. на с. 169.

### 2.4.3. Синтез *n*-йоднитробензола



**Диазотирование *n*-нитроанилина.** В конической колбе при нагревании растворяют 2,5 г *n*-нитроанилина в смеси 3 мл концентрированной серной кислоты с 30 мл воды. Смесь быстро охлаждают до 5 – 10° С и к ней постепенно при постоянном перемешивании в течение 30 мин прибавляют раствор 1,5 г нитрита натрия в 7,5 мл воды. Температура реакционной массы при этом не должна превышать 10 °С. Конец реакции диазотирования определяют пробой с йодкрахмальной бумажкой.

Холодную реакционную смесь фильтруют через складчатый фильтр. К фильтрату прибавляют небольшое количество карбамида (мочевины) до прекращения выделения пузырьков газа. Добавка карбамида требуется для разложения некоторого избытка азотистой кислоты. Фильтрату не дают при этом нагреваться выше 10 °С.

**Разложение соли диазония.** Холодный фильтрат, представляющий собой раствор гидросульфата *n*-нитрофенилдиазония, постепенно при размешивании прибавляют к охлажденному раствору 5 г йодистого калия в 30 мл воды, находящемуся в стакане или конической колбе емкостью не менее 500 мл. Происходит бурное выделение азота, смесь при этом сильно пенится. Выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой и высушивают. Выход 90 %.

Берут 1/5 часть сухого осадка (по весу) и перекристаллизовывают из спирта. Определяют температуру плавления перекристаллизованного продукта.  $T_{пл}$  174 °С. Рассчитывают выход неочищенного продукта и долю потерь при его перекристаллизации (в %).

### Пояснения к синтезу

При низкой температуре растворимость и скорость растворения *n*-нитроанилина в 15 % серной кислоте мала, поэтому растворение проводят при нагревании. Затем раствор резко охлаждают, и в осадок выпадает мелкокристаллическая соль амина. В растворе при этом находится равновесная смесь свободного амина и его соли. Диазотированию подвергается только свободный амин, реагирующий относительно быстро. По мере расходования амина его содержание пополняется за счет разложения растворенной соли. Таким образом, скорость суммарного процесса диазотирования определяется скоростью растворения гидросульфата *n*-нитроанилина. А она тем выше, чем меньше размеры кристаллов. Тем не менее, раствор нитрита к реакционной смеси следует добавлять медленно (7,5 мл за 30 мин).

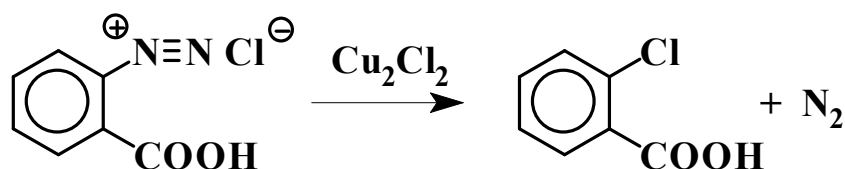
Гидросульфат *n*-нитрофенилдиазония, как и большинство других солей диазония, хорошо растворим в воде и разбавлен-

ных растворах кислот. Поэтому при правильном проведении процесса реакционная смесь к окончанию диазотирования будет однородным раствором желтоватого цвета. Если смесь в конце реакции представляет собой не раствор, а суспензию, это означает, что нитрит добавляли слишком быстро. Часть *n*-нитроанилина, не успев продиазотироваться, выпала в осадок из-за разбавления кислоты водой, добавленной вместе с нитритом. (С уменьшением концентрации кислоты растворимость амина падает.) В этом случае раствор соли диазония нужно быстро отфильтровать, а лишь затем разлагать в присутствии йодистого калия. Избыток азотистой кислоты в растворе следует убрать, добавив к нему небольшое количество мочевины до прекращения выделения пузырьков газа. Иначе азотистая кислота окислит йодистый калий с выделением свободного йода, что приведет к загрязнению продукта.

Следует соблюдать осторожность при разложении соли *n*-нитрофенилдиазония в присутствии йодистого калия. Раствор KI перед прибавлением к нему соли диазония обязательно должен быть охлажден в ледяной воде.

Контрольные вопросы к работе см. на с. 169.

#### 2.4.4. Синтез *o*-хлорбензойной кислоты

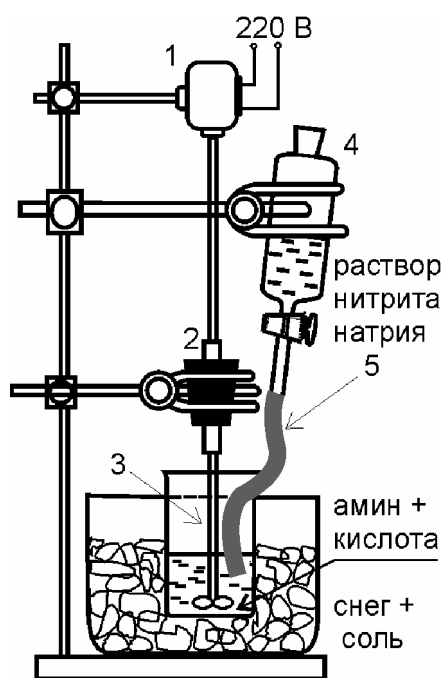


*o*-карбоксивенилдиазонийхлорид

*o*-хлорбензойная кислота

**Приготовление однохлористой меди.** В колбе емкостью 250 мл растворяют при нагревании 4,5 г хлорида натрия и 12,5 г пятиводного сульфата меди в 40 мл воды. К смеси медленно при перемешивании добавляют 3,15 г безводного сульфита натрия (или 6,3 г семиводного сульфита натрия) в 10 мл воды. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры. Выпавший белый осадок промывают декантацией, т.е. сливанием прозрачной жидкости через край. Однохлористая медь чувст-

вительна к действию кислорода воздуха, поэтому ее хранят под слоем воды в закрытой колбе.



**Рис. 32.** Схема установки для проведения реакции диазотирования: 1 – электродвигатель; 2 – резиновая пробка с направляющей стеклянной трубкой; 3 – мешалка; 4 – капельная воронка; 5 – резиновая трубка

редственно перед прибавлением нитрита, которое должно занимать не менее 15 минут. При соблюдении этих условий температура реакционной смеси не превышает  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . По прошествии не менее 5 мин после окончания прибавления нитрита следует сделать пробу на присутствие в реакционной массе азотистой кислоты, т.е. на конец диазотирования по йодкрахмальной бумажке

**Замещение диазогруппы на хлор.** Приготовленную ранее однохлористую медь растворяют в 20 мл концентрированной соляной кислоты. Получается около 25 мл раствора, который используют как катализатор разложения соли диазония. Раствор катализатора переносят в стакан емкостью 300 мл и охлаждают в бане с ледяной водой.

**Диазотирование антралиловой кислоты.** В стакане (рис. 32) емкостью 250 – 300 мл, снабженном мешалкой и капельной воронкой, конец трубки которой помещен ниже уровня жидкости, готовят смесь 6,9 г антралиловой кислоты, 20 мл воды, 14 мл концентрированной соляной кислоты и 10 г льда. В баню помещают охлажденную смесь размельченного льда или снега с поваренной солью, взятых в приблизительном весовом соотношении 10:1.

При интенсивном перемешивании в стакан постепенно прибавляют из капельной воронки охлажденный в ледяной воде раствор 4 г нитрита натрия в 20 мл воды. В реакционный сосуд желательно поместить 10 г измельченного льда непосредственно перед прибавлением нитрита, которое должно занимать не менее 15 минут. При соблюдении этих условий температура реакционной смеси не превышает  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . По прошествии не менее 5 мин после окончания прибавления нитрита следует сделать пробу на присутствие в реакционной массе азотистой кислоты, т.е. на конец диазотирования по йодкрахмальной бумажке

Холодный раствор соли диазония очень медленно при размешивании приливают к охлажденному раствору хлорида меди (I). При этом происходит бурное выделение азота. Выпавший осадок *o*-хлорбензойной кислоты отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают холодной водой. Для очистки продукт растворяют в разбавленном растворе соды (14 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в 100 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ). При необходимости полученный раствор натриевой соли обесцвечивают с помощью активированного угля и фильтруют. Добавляют 10 % раствор соляной кислоты до кислой реакции по индикаторной бумажке ( $\text{pH} < 4$ ). При этом осаждается *o*-хлорбензойная кислота, которую после фильтрации, промывки и высушивания взвешивают. Определяют выход и температуру плавления продукта.

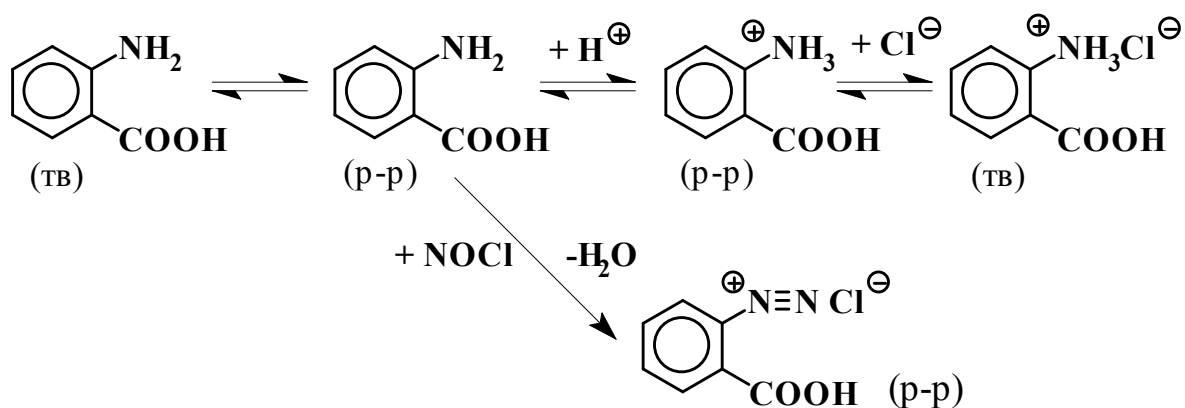
Выход 85 %,  $T_{\text{пл}}$  142 °С.

### Пояснения к синтезу

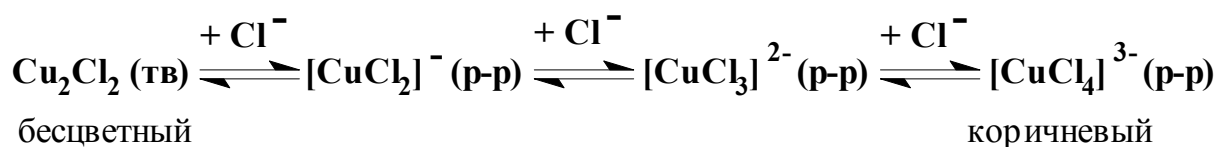
Это самый удобный лабораторный метод получения *o*-хлорбензойной кислоты. Синтез ее окислением *o*-хлортолуола проблем не представляет, но непросто получить исходный *o*-хлортолуол. Хлорирование толуола в присутствии катализатора  $\text{AlCl}_3$  дает смесь *o*- и *n*-хлортолуолов и требует трудоемкой операции выделения *o*-изомера. *o*-Хлортолуол можно также получить из *o*-толуидина ( $o\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ ) с использованием реакции диазотирования и разложения соли диазония по Зандмейеру, однако в таком случае синтез *o*-хлорбензойной кислоты становится двухстадийным.

Раствор нитрита при диазотировании прибавляют под уровень жидкости в реакционном сосуде. Тем самым предотвращают потери азотистой кислоты из-за окисления ее кислородом воздуха. Интенсивное перемешивание требуется для перевода антраниловой кислоты в кислый водный раствор, где она и подвергается действию диазотирующего агента ( $\text{NOCl}$ ):





Соединения меди (II) окрашены в голубой цвет, однохлористая медь ( $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ) бесцветна и в воде не растворяется. В солянокислых растворах  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  образует равновесную смесь хлоридных комплексов, которые собственно и выполняют роль катализатора разложения соли диазония:



Наибольшей каталитической активностью обладает хлорид одновалентной меди, приготовленный непосредственно перед проведением реакции разложения соли диазония. Заранее получать и хранить однохлористую медь не следует.

Разложение соли диазония сопровождается бурным выделением азота и часто вспениванием. Поэтому эту операцию необходимо проводить осторожно, очень медленно добавляя соль диазония к раствору хлорида меди (I) в соляной кислоте, который должен быть предварительно охлажден в ледяной воде.

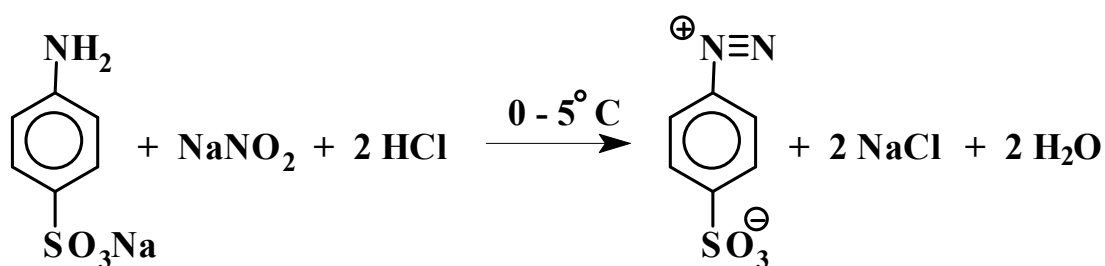
Для обесцвечивания раствора натриевой соли *o*-хлорбензойной кислоты к нему добавляют активированный уголь, размешивают без нагревания 30 мин и отфильтровывают уголь на воронке Бюхнера.

### Контрольные вопросы

1. Почему реакцию диазотирования проводят при пониженной температуре?
2. Сколько молей кислоты фактически берется в данном син-

- тезе в расчете на 1 моль ароматического амина? Сравните результат расчета с требуемым числом молей по уравнению реакции. Чем вызвана необходимость применения избытка кислоты?
- Почему прибавление раствора нитрита к смеси первичного амина и кислоты целесообразно проводить под слоем жидкости и при энергичном размешивании?
  - Как определяют конец реакции диазотирования?
  - Разберите механизм реакции Зандмейера и объясните каталитическое действие соединений меди(I).
  - С какой целью и как удаляют избыток азотистой кислоты из реакционной смеси после окончания диазотирования?
  - Зачем перед отгонкой йодбензола в реакционную смесь добавляют щелочь?
  - Напишите уравнения химических реакций, используемых при переосаждении *o*-хлорбензойной кислоты из раствора соды.
  - С помощью каких химических реакций можно отличить исходную антраниловую кислоту от *o*-хлорбензойной кислоты?
  - Какие меры предосторожности надо соблюдать при проведении реакций диазотирования и разложения диазосоединений?

#### 2.4.5. Синтез метилоранжа



*n*-аминобензолсульфонат

*n*-диазобензолсульфонат

**Получение *n*-диазобензолсульфоната\***. В стакане растворяют 2,3 г сульфаниловокислого натрия в 5 мл воды и при-

---

\* Это общая стадия в синтезах водорастворимых красителей: метилоранжа, кислотного оранжевого и резорцинового желтого

бавляют к нему раствор 0,7 г нитрита натрия ( $\text{NaNO}_2$ ) в 10 мл воды (примечание 1). При охлаждении льдом или снегом и размешивании полученный раствор приливают к 10 мл 4 N раствора соляной кислоты. Не ранее чем через 5 мин после сливания растворов, пробу реакционной смеси испытывают на присутствие в ней некоторого избытка азотистой кислоты по йодкрахмальной бумажке. При отсутствии азотистой кислоты в пробе в реакционную смесь следует добавить около 0,1 г нитрита в 1 мл воды.

В процессе диазотирования образуется белая суспензия *n*-диазобензолсульфоната, которую, не отфильтровывая осадок (примечание 2), используют для получения одного из трех водорастворимых азокрасителей: метилоранжа, кислотного оранжевого ( $\beta$ -нафтолоранжа) или резорцинового желтого (тропеолина). До проведения азосочетания стаканчик с суспензией *n*-диазобензолсульфоната следует держать в смеси воды со льдом или снегом.

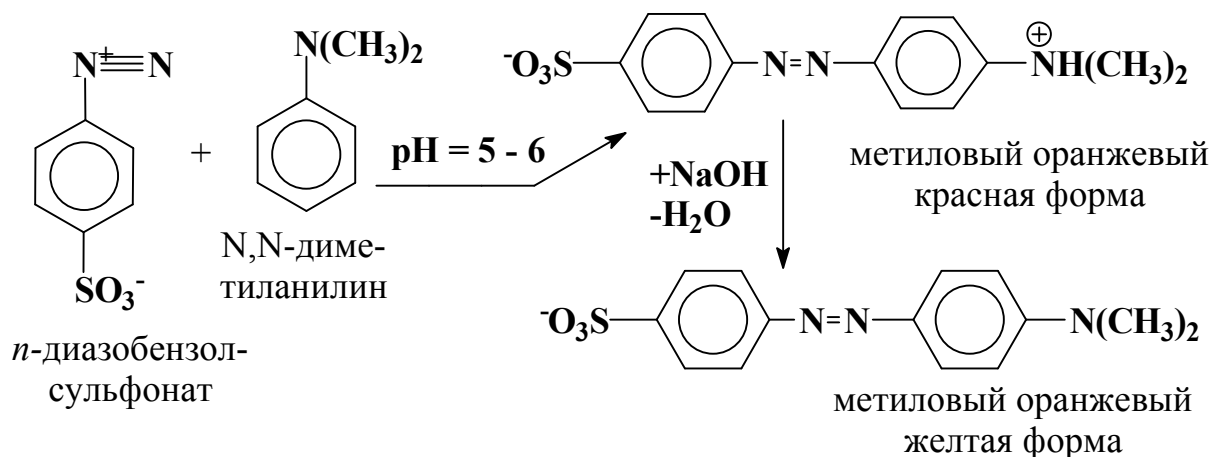
### Примечания к синтезу

1. При отсутствии готового реактива "натрий сульфаниловокислый" его раствор можно приготовить из 1,7 г безводной сульфаниловой кислоты и 5 мл 2 N раствора едкого натра по реакции:



2. В сухом виде *n*-диазобензолсульфонат взрывоопасен, поэтому его осадок **не отфильтровывать!** Полученную суспензию **нельзя** оставлять на продолжительный срок, ее следует использовать в день получения.

## Метилоранжевый



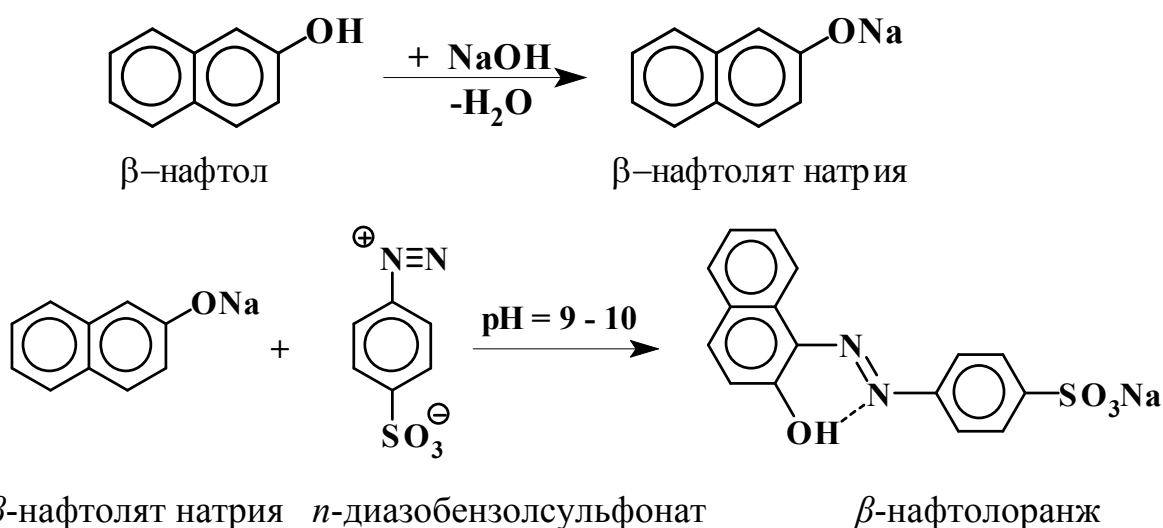
1,2 г *N,N*-диметиланилина растворяют в 1 мл уксусной кислоты и постепенно при перемешивании прибавляют этот раствор к охлажденной суспензии *n*-дiazобензолсульфоната, полученной ранее. Образуется красная форма метилоранжа. Смеси дают стоять для завершения процесса азосочетания 30 минут. Затем к ней медленно при перемешивании прибавляют 20 мл 2 N раствора едкого натра. При этом смесь приобретает оранжевую окраску из-за образования натриевой соли красителя. Прибавляют 2 г тонко растертого хлористого натрия, нагревают смесь до 80 – 90 °С (под тягой), а затем дают ей постепенно охладиться до 40 – 50 °С. Далее реакционную массу охлаждают холодной водой (лучше – смесью воды со снегом или льдом), осадок красителя отфильтровывают на небольшой воронке Бюхнера. Для удаления следов диметиланилина, придающего препарату неприятный запах, осадок на фильтре можно промыть небольшим количеством этилового спирта или эфира (2 – 3 мл). Препарат высушивают до постоянного веса при 40 – 50 °С, определяют в нем содержание красителя (см. с. 174, 175). Рассчитывают с учетом этой величины выход метилоранжа в процентах от теоретического.

Выход 80 %.

### 2.4.6. Синтез кислотного оранжевого ( $\beta$ -нафтолоранжа)

**Синтез *n*-дiazобензолсульфоната.** См. стадию 1 в синтезе метилоранжа, с. 170.

## Азосочетание



Растворяют 1,4 г тонко растертого  $\beta$ -нафтола в 20 мл 2 N раствора едкого натра при слабом нагревании. Раствор нафтолята натрия охлаждают в смеси воды со льдом или снегом и приливают к нему охлажденную суспензию *n*-дiazобензолсульфоната. Спустя некоторое время начинается кристаллизация оранжево-желтых листочков натриевой соли красителя.

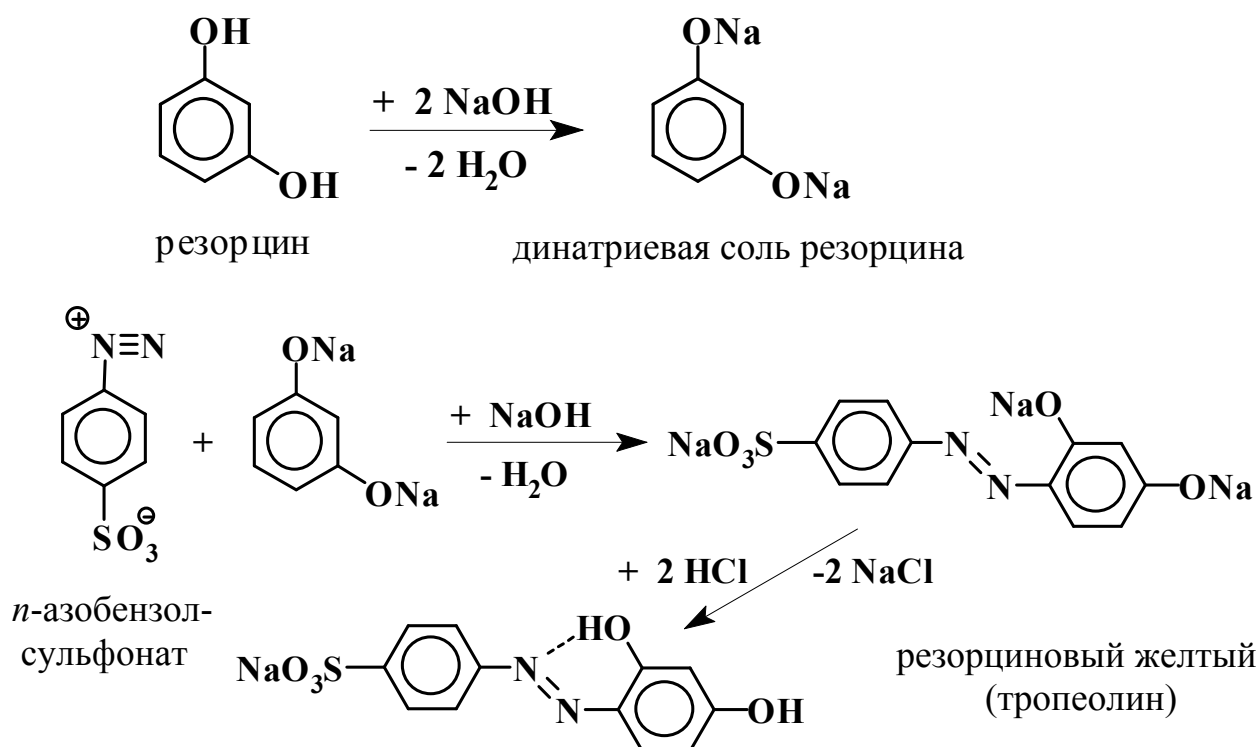
Для уменьшения растворимости  $\beta$ -нафтолоранжа в смесь вносят 3 г тонко растертого хлористого натрия, нагревают до растворения солей и дают раствору охладиться. Выпавший краситель отфильтровывают на небольшой воронке Бюхнера и сушат до постоянного веса при температуре не выше 60 °С. Расчет выхода красителя в процентах от теоретического проводят с учетом содержания активного вещества в полученном препарате (см. с. 174 – 145).

Выход 80 %.

### 2.4.7. Синтез резорцинового желтого (тропеолина)

Синтез *n*-дiazобензолсульфоната. См. стадию 1 в синтезе метилоранжа, с. 170.

## Азосочетание



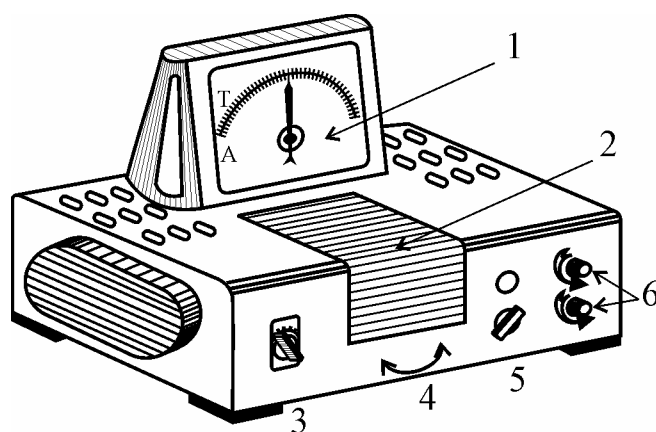
Растворяют 1,1 г резорцина в 25 мл 2 N раствора едкого натра. К этому раствору, предварительно охлажденному до 5 °С, приливают при перемешивании охлажденную суспензию *n*-диазобензолсульфоната. Температура при азосочетании не должна быть выше 15° С.

Образовавшийся краситель выделяют при подкислении реакционной смеси концентрированной соляной кислотой (проба по индикаторной бумажке). Осадок красителя отфильтровывают на небольшой воронке Бюхнера, промывают на фильтре 1 – 2 мл ледяной воды и высушивают до постоянного веса при температуре не выше 50° С. Определяют содержание активного красителя в полученном препарате, как описано ниже, и рассчитывают выход чистого красителя в процентах от теоретического.

Выход 80 %.

### 2.4.8. Спектрофотометрическое определение содержания красителя в растворе

Взвешивают на кусочке кальки около 25 мг красителя и через коническую воронку вещество переносят в мерную колбу на 1 л (колба А). Кальку взвешивают снова и по разности первого и второго измерения определяют точную навеску красителя. Доводят содержимое колбы до метки и хорошо перемешивают до полного растворения навески (раствор А). С помощью пипетки отмеривают 20,0 мл раствора А и вносят его в мерную колбу емкостью 100 мл (колба Б). Доводят раствор в колбе Б водой до метки и измеряют его оптическую плотность  $A$  на фотоэлектрокалориметре КФК-2 (рис. 33).



**Рис. 33.** Внешний вид фотоэлектрокалориметра КФК-2: 1 – регистрирующий прибор; 2 – кюветное отделение; 3 – ручка переключения светофильтров; 4 – рычаг замещения кювет; 5 – рукоятка включения фотоприемников; 6 – ручка установки 100 % пропускания “грубо” и “точно”

Порядок измерений оптической плотности на КФК-2 следующий:

1. Включают прибор в сеть за 20 мин до начала измерений и прогревают его при открытой крышке кюветного отделения 2.

2. С помощью ручки 3 вводят необходимый светофильтр. Для красителей метилоранжа и кислотного оранжевого – светофильтр с  $\lambda_{\max} = 490$  нм, для резорцинового желтого –  $\lambda_{\max} = 440$  нм.

3. Устанавливают минимальную чувствительность прибо-

ра. Для этого ручку “чувствительность” ставят в положение I, а ручку “грубо” в крайнее левое положение (ручки 6).

4. В кюветное отделение помещают две кюветы: с исследуемым раствором (раствор Б) и с раствором сравнения (вода), крышку кюветного отделения закрывают.

5. С помощью рычага 4 в световой поток вводят кювету с водой и ручкой 6 “точно” устанавливают стрелку прибора на ноль оптической плотности.

6. Поворотом рычага 4 замещают кювету с водой на кювету с исследуемым раствором и измеряют по шкале оптическую плотность раствора  $A$ .

Содержание активного компонента красителя (мас. %) в полученном препарате рассчитывают по формуле:

$$p = 0,1(A \cdot M \cdot v_A \cdot v_B) / (\varepsilon \cdot a \cdot l \cdot v), \quad (1)$$

где  $A$  – оптическая плотность раствора Б;  $M$  и  $\varepsilon$  – соответственно молярная масса и молярный коэффициент погашения красителя;  $a$  – навеска красителя, г;  $v$  – объем раствора А, внесенный в колбочку с целью приготовления раствора Б, мл;  $l$  – длина пути светового луча в кювете, см;  $v_A$  и  $v_B$  – объемы мерных колб, мл, используемых для приготовления растворов А и Б, мл.

При указанной выше схеме приготовления раствора красителя  $v_A = 1000$  мл,  $v_B = 100$  мл,  $v = 20$  мл. С учетом толщины используемой кюветы  $l = 3,0$  см формула принимает вид:

$$p = 167(A \cdot M) / (a \cdot \varepsilon) \quad (2)$$

Если предполагается использовать мерные колбы и пипетку с другими по сравнению с указанными выше объемами, то необходимую навеску красителя можно определить по формуле, мг:

$$a = 0,005(v_A \cdot v_B) / v. \quad (3)$$

#### 2.4.9. Пояснения к синтезам азокрасителей

Для получения азокрасителей используется реакция **азосочетания**, представляющая собой процесс электрофильного замещения атома водорода в кольце ароматических аминов или фенолов на группу  $Ar-N=N-$ . В качестве электрофила вы-

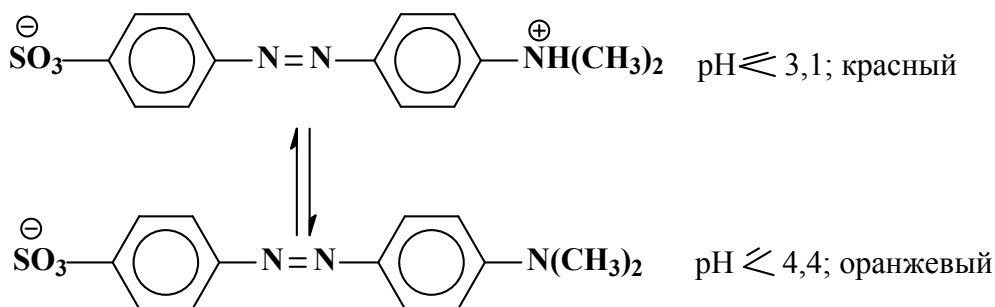


ступает диазоний-катион. Ароматические амины, из которых получаются соли диазония, называются  **diazosostavlyayushchimi**. При синтезе водорастворимых азокрасителей в качестве диазосоставляющей часто применяется сульфаниловая кислота. С целью удобства проведения диазотирования используют хорошо растворимую в воде натриевую соль сульфаниловой кислоты. В результате диазотирования образуется *n*-диазобензолсульфонат, который представляет собой внутреннюю соль (“биполярный ион”, “цвиттер-ион”). Особенностью этой внутренней соли является малая растворимость в водных растворах кислот, поэтому в ходе диазотирования *n*-диазобензолсульфонат выпадает в виде осадка. Этим он отличается от большинства других солей диазония, которые очень хорошо растворимы в воде и водных растворах кислот. Малая растворимость в воде самой сульфаниловой кислоты также объясняется существованием ее в кристаллическом состоянии в виде биполярного иона (см. с. 127).

Ароматические соединения, в молекулах которых происходят замещения атомов водорода на арилазогруппы, называются  **азосоставляющими**. При получении метилоранжа в качестве азосоставляющей применяется *N,N*-диметиланилин (амин), а в синтезе  $\beta$ -нафтолоранжа и резорцинового желтого – соответственно,  $\beta$ -нафтол и резорцин (фенолы).

Соотношение реагентов (кислота и щелочь), а также порядок их смешивания подобраны таким образом, чтобы азосочетание с амином проходило в слабокислой, а с фенолами – в слабощелочной среде.

Азокрасители, содержащие сульфогруппы, обладают хорошей растворимостью в воде, особенно в форме натриевых солей. Метилоранж применяется в качестве индикатора при кислотно-основном титровании, так как способен изменять свой цвет в растворе при изменении рН в интервале 3,1– 4,4:



$\beta$ -Нафтолоранж и резорциновый желтый являются простейшими представителями так называемых кислотных красителей. Более сложные аналоги этих соединений используются для крашения шерсти, шелка, кожи и других материалов, в состав которых входят белки. Процесс крашения подобными красителями проводят в кислой среде, отсюда их название “кислотные красители”.

Выпадающие на заключительных стадиях синтеза осадки не могут быть абсолютно чистыми красителями. Добавки неорганических солей к водным растворам органических соединений уменьшают растворимость последних, и они выпадают в осадок. Такой способ выделения веществ из растворов называется “высаливанием”. При высаливании натриевых солей метилоранжа или  $\beta$ -нафтолоранжа вместе с ними соосаждается часть хлористого натрия.

При необходимости кислотные красители могут быть очищены перекристаллизацией из воды. В некоторых случаях присутствие небольшого количества хлористого натрия в препарате не препятствует дальнейшему применению красителя. Но при этом необходимо знать, сколько чистого красителя или, как принято называть, “активного ингредиента”, содержится в полученном продукте. Для определения концентрации красителей в растворах используют спектрофотометрический метод (рис. 34). В его основе лежит уравнение Ламберта-Бугера-Бера:

$$A = \lg(I_0/I) = \varepsilon \cdot c \cdot l,$$

где  $A$  – оптическая плотность раствора;  $I_0$  – начальная интенсивность светового потока;  $I$  – то же после прохождения его через слой раствора толщиной  $l$  (см) с концентрацией  $c$

(моль/л);  $\varepsilon$  – молярный коэффициент погашения.

Величина  $\varepsilon$  зависит от длины волны света; эта зависимость называется электронным спектром поглощения. Примеры спектров поглощения красителей приведены на рис. 35, а величины  $\varepsilon$  – в табл. 6.

Из уравнения Ламберта-Бугера-Бера следует, что концентрация красителя в растворе  $B$  равна:

$$c_B = A/(\varepsilon \cdot l).$$

Вместе с тем, молярная концентрация красителя в растворе  $B$  равна:

$$c_B = 0,01p \cdot a \cdot 1000v/(M \cdot v_A \cdot v_B).$$

Кювета, содержащая раствор красителя с концентрацией  $c$  моль/л

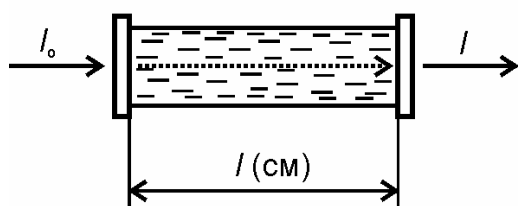


Рис. 34. К принципу фотометрирования

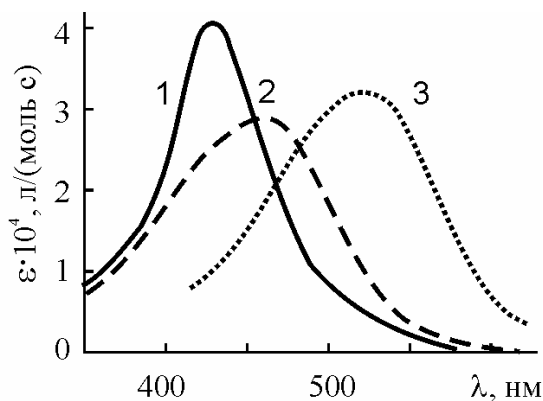


Рис. 35. Спектры поглощения в видимой области спектра: 1 – резорцинового желтого в воде, 2 – метилоранжа в щелочной среде, 3 – метилоранжа в кислой среде

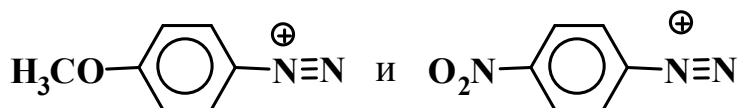
Таблица 6. Значения  $M$  и  $\varepsilon$  некоторых азокрасителей

Краситель	$M$	Светофильтр с $\lambda_{\max}$	$\varepsilon$
Метилоранж	327	490	$1,7 \cdot 10^4$
Кислотный оранжевый	350	490	$2,2 \cdot 10^4$
Резорциновый желтый	294	440	$2,1 \cdot 10^4$

Приравнивая два последних выражения, получаем уравнение, из которого следует расчетная формула (1), с. 176.

## 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? Сравните результаты расчета с требуемым числом молей по уравнению реакции. Чем вызвана необходимость применения избытка кислоты?
3. Как определить конец реакции diazotирования?
4. Объясните механизм реакции азосочетания. Какое влияние на скорость этой реакции оказывают заместители в бензольном кольце diaзоний-катиона? Дайте объяснение на примерах *para*-метокси- и *para*-нитро-замещенных:



5. Почему в качестве азосоставляющих применяются практически только фенолы и ароматические амины?
6. Какие значения pH являются оптимальными при проведении азосочетания: а) с фенолами, б) с аминами? Для объяснения следует рассмотреть кислотно-основные формы diazo- и азосоставляющих в средах с высокими ( $\geq 10$ ) и низкими ( $\leq 5$ ) значениями pH.
7. Каковы свойства и области применения азокрасителей, содержащих сульфогруппы?
8. Объясните сущность спектрофотометрического метода определения концентрации окрашенного вещества в растворе.

## 2.5. ОКИСЛЕНИЕ

### 2.5.1. Основные теоретические положения

Окисление – это реакция, в которой вещество теряет электроны. В органических соединениях с ковалентными связями это явление маскируется, поэтому более удобно понимать под окислением превращение, при котором молекула вещества обогащается кислородом или теряет водород (или же оба эти процесса происходят одновременно).

Количество различных окислителей очень велико. Наиболее употребительными из них в лабораторной практике являются перманганат калия в кислой или щелочной среде, соединения хрома (VI) (хроматы, бихроматы в кислой среде,  $\text{CrO}_3$  и т.п.), азотная кислота,  $\text{MnO}_2$  в среде концентрированной серной кислоты. Чаще других используются соединения Mn (VII) и Cr (VI). При действии этих окислителей обычно получают ароматические карбоновые кислоты из гомологов бензола, карбоновые кислоты или альдегиды из первичных спиртов и кетоны – из вторичных. Прописи некоторых синтезов такого типа приводятся в настоящем пособии.

В гомологах бензола легко окисляются углеродные атомы боковых цепей. Бензольные кольца устойчивы к действию обычных окислителей. Легкость окисления боковых цепей обусловлена энергетической выгодностью образования промежуточных частиц – радикалов или карбокатионов бензильного типа:

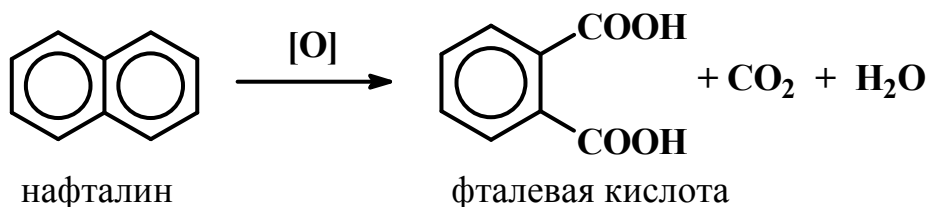
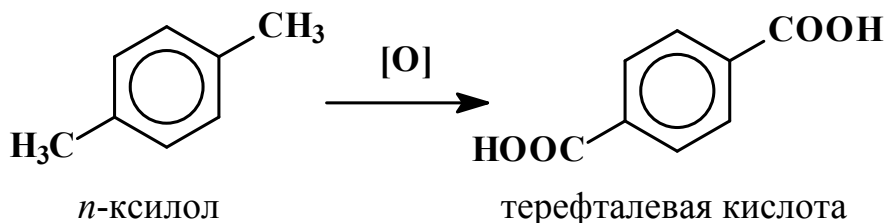


При действии на гомологи бензола сильных окислителей ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) образуется смесь карбоновых кислот, причем обязательно одна из них – бензойная кислота. Независимо от длины боковой цепи окисление происходит по  $\alpha$ -СН-

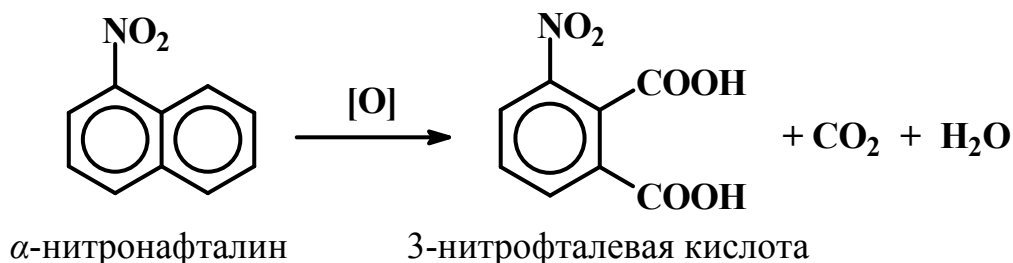
СВЯЗИ:



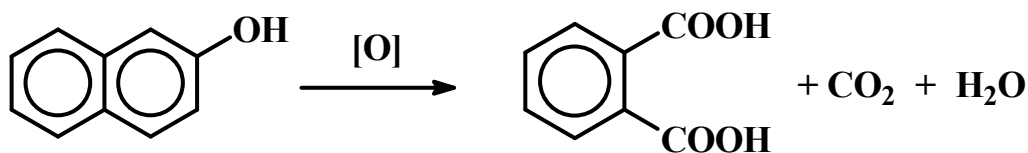
Из гомологов бензола с двумя боковыми цепями или из нафталина получают соответствующие фталевые кислоты. Например:



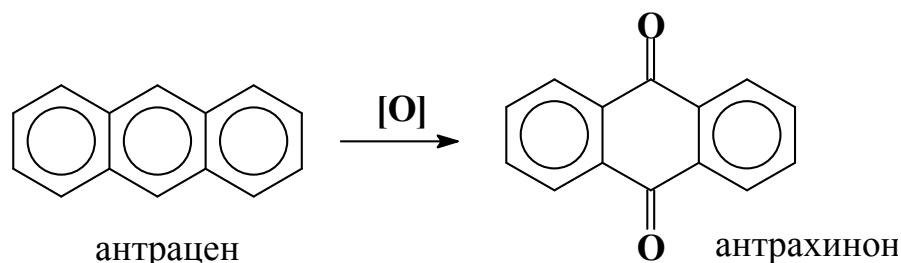
Присутствие в одном из колец нафталина дезактивирующего электроноакцепторного заместителя предохраняет это кольцо от окисления:



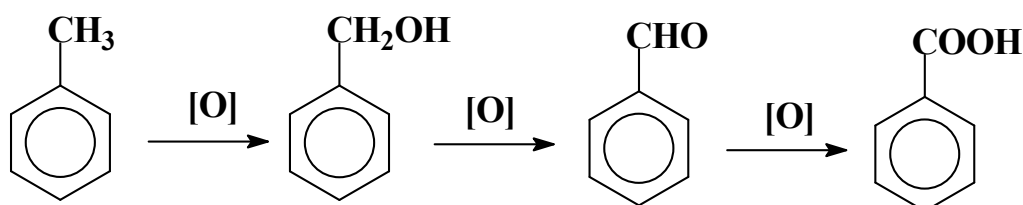
При окислении многоядерных соединений окислению подвергается в первую очередь ядро, наиболее активное к электрофильной атаке, т.е. с наибольшей электронной плотностью.



Большое значение в промышленности красителей имеет окисление антрацена до антрахинона. В качестве окислителя в этой реакции чаще всего используют раствор  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в 25 % серной кислоте и кислород воздуха при температуре 170 – 175 °С (жидкофазное окисление) или 380 – 425 °С (парофазное окисление):

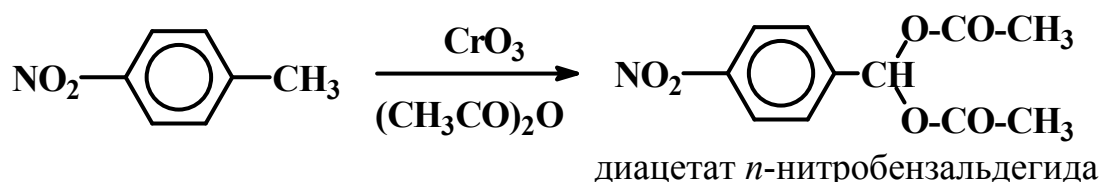


Окисление ароматических углеводородов до бензойной кислоты проходит через промежуточные стадии образования спирта и альдегида или кетона:



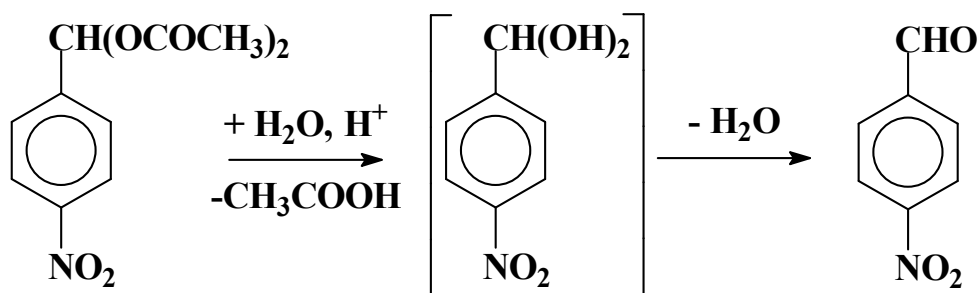
Для реакций окисления углеводородов действует правило: чем более окислен промежуточный продукт, тем легче он окисляется. Поэтому если надо остановить окисление на стадии образования альдегида, приходится применять специальные приемы.

Так, при окислении толуола или его замещенных в кольце производных оксидом хрома (VI) в растворе уксусного ангидрида процесс удается остановить на стадии образования двухатомного спирта  $\text{ArCH}(\text{OH})_2$  путем связывания последнего уксусным ангидридом и образования диацетата:

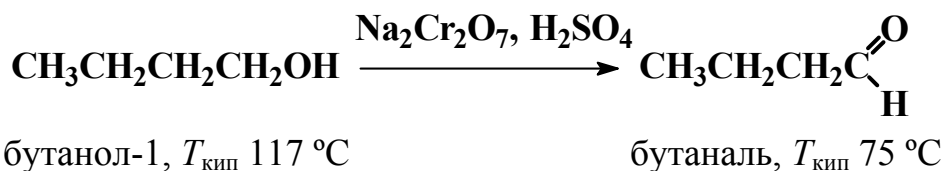


Диацетат устойчив к окислению в условиях синтеза и легко выделяется. Его гидролиз ведет к нестабильному двухатом-

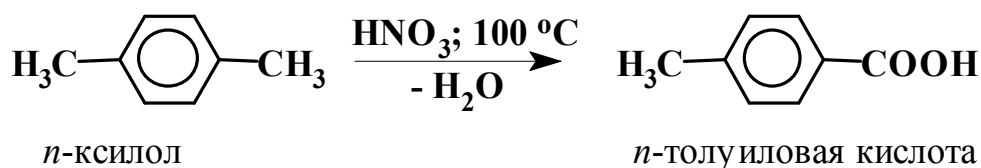
ному спирту, который, отщепляя воду, превращается в альдегид:



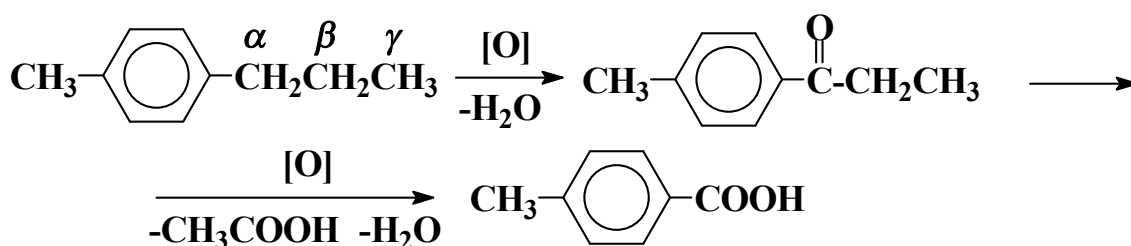
В некоторых синтезах используется различие в температурах кипения исходного спирта и образующегося альдегида: более летучий альдегид успевае отогнаться из реакционного сосуда прежде, чем произойдет его дальнейшее окисление. На этом принципе, в частности, основан синтез бутанала из бутанола-1:



Если в ароматической молекуле имеется 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:

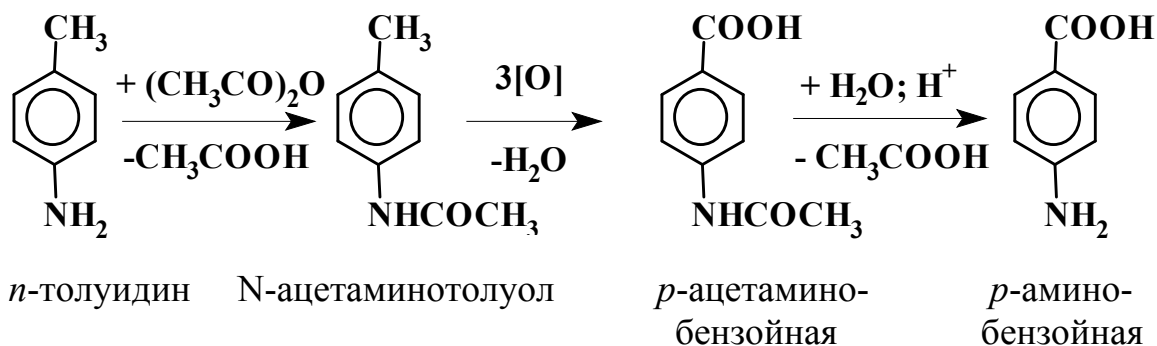


Хромовая кислота легче атакует *пара*-алкильные группы, чем *мета*-заместители той же природы. Можно также сказать, что длинная боковая цепь будет окисляться раньше, чем  $\text{CH}_3$ -группа, т.к. реакции легче идут по вторичным  $\alpha$ -СН-связям:



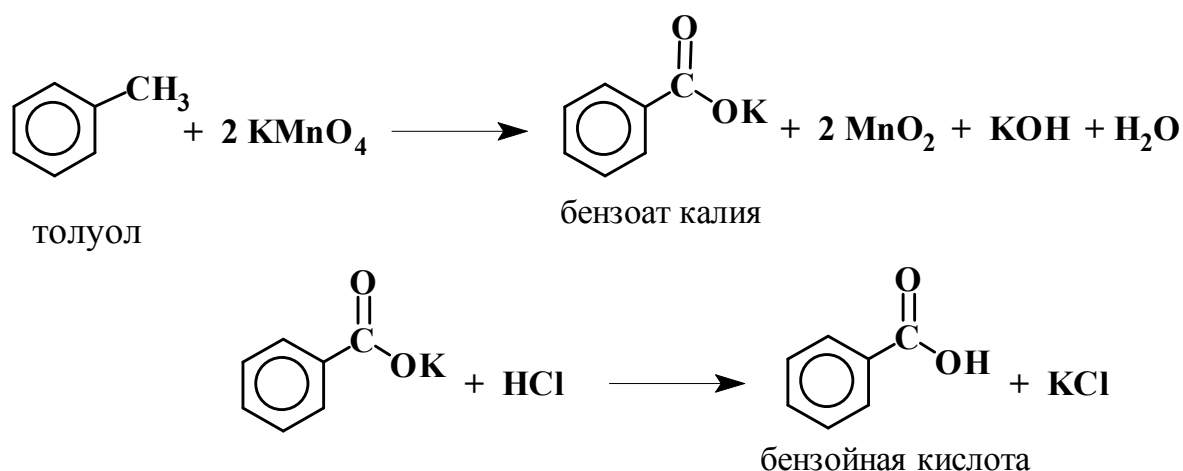


При окислении боковых цепей в фенолах или аминах для предупреждения более глубокого окисления необходимо защищать гидрокси- или амино-группы предварительным ацилированием:



Группа  $-\text{NHCOCH}_3$  менее активна, чем  $-\text{NH}_2$ , и поэтому молекула *пара*-ацетотолуидина более устойчива, чем молекула *пара*-толуидина.

### 2.5.2. Синтез бензойной кислоты (из толуола)



В круглодонной колбе емкостью 150 – 200 мл, снабженной обратным холодильником и мешалкой, нагревают на кипящей водяной бане 1 г толуола и 3,4 г перманганата калия в 75 мл воды. Нагревание продолжают в течение 4 часа до исчезновения малиновой окраски (см. примечание). Выпавшую двуокись марганца отфильтровывают на воронке Бюхнера и дважды промывают кипящей водой порциями по 10 – 15 мл. Фильт-

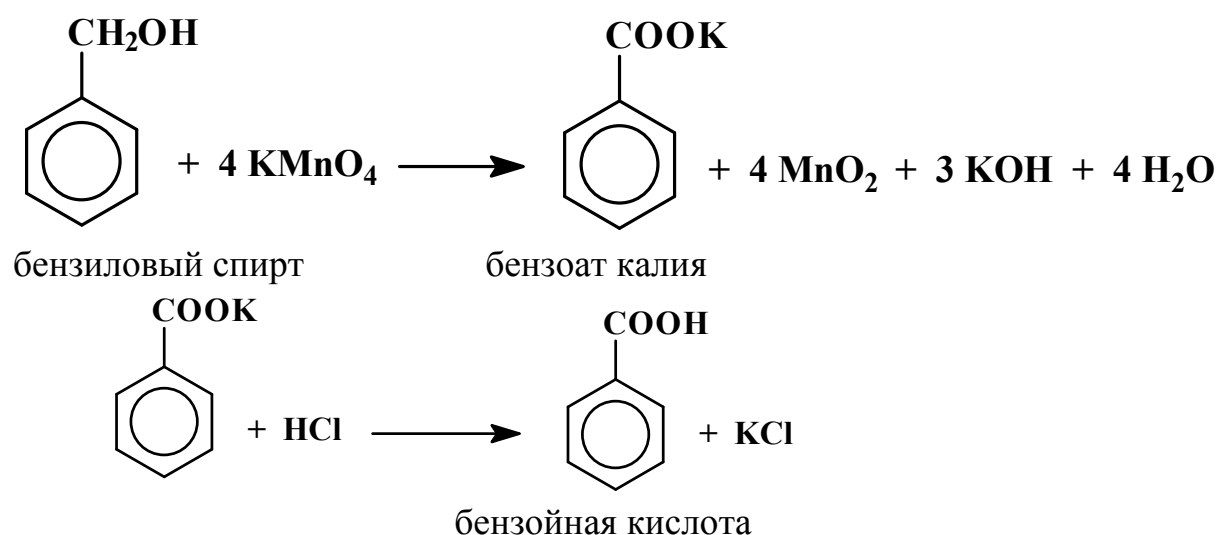
раты соединяют, упаривают на кипящей водяной бане до объема 10 – 15 мл и осаждают бензойную кислоту из раствора соляной кислотой, прибавляя ее по каплям. Выпавшую бензойную кислоту отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством ледяной воды, высушивают и определяют температуру плавления.

Выход: 1 г (64 %),  $T_{пл}$  121 °С.

### Примечание

Если после 4-часового нагревания обесцвечивание раствора не произойдет, к реакционной смеси добавляют раствор гидросульфита или сульфита натрия до исчезновения окраски перманганата калия.

### 2.5.3. Синтез бензойной кислоты (из бензилового спирта)



В круглодонную колбу емкостью 150 – 200 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 100 мл воды, 4,5 г перманганата калия и 2 мл бензилового спирта. В колбу вносят несколько небольших осколков фарфора. Смесь доводят до слабого кипения и кипятят до тех пор, пока в дистиллате, стекающем в колбу из обратного холодильника, перестанут быть заметны маслянистые капельки неокисленного бензилового спирта (30 – 90 мин). От непрореагировавшего перманганата избавляются, добавляя в реакционную смесь небольшое количество сульфита, гидросульфита натрия или этилового спир-

та.

Черный осадок диоксида марганца отфильтровывают на воронке Бюхнера, дважды промывают его 5 – 10 мл кипящей воды и хорошо отжимают. Фильтрат вместе с промывными водами переносят в фарфоровую чашку и упаривают раствор на водяной бане до 25 – 30 мл. К охлажденному упаренному раствору прибавляют соляную кислоту до кислой реакции по индикаторной бумажке. Выпавшую бензойную кислоту отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают на фильтре 10 – 15 мл ледяной воды. Осадок, не высушивая, перекристаллизовывают из кипящей воды.

Выход 1,9 г (80 %),  $T_{пл}$  121 °С.

### Пояснения к синтезам бензойной кислоты (2.5.2 и 2.5.3)

Конец реакции окисления определяют по исчезновению малиновой окраски перманганата калия. Для этого каплю реакционной смеси наносят на фильтровальную бумагу. Если весь перманганат прореагировал, в месте нанесения капли остается черное пятно  $MnO_2$ , а растекающийся водный раствор бесцветен. Такую пробу можно проводить только в том случае, если перманганат заведомо взят в некотором недостатке по отношению к окисляемому веществу. В противном случае можно контролировать присутствие окисляемого вещества в парах, выходящих из реакционной колбы, и прекращать реакцию, как только оно в них исчезнет. Так поступают, например, при получении бензойной кислоты из бензилового спирта. Избыток перманганата удаляют, добавляя в реакционную смесь какой-либо восстановитель: сульфит или гидросульфит натрия, этиловый спирт, формальдегид и т.п. Например,



Образующийся при окислении этилового спирта уксусный альдегид не загрязняет основной продукт – бензойную кислоту, так как, имея низкую температуру кипения, улетает из реакционной смеси.

На примере последней реакции можно показать, как

обычно уравниваются органические реакции окисления-восстановления.



Полуреакция (1) отражает процесс восстановления перманганата в щелочной среде. Полуреакция (2) – процесс окисления спирта до альдегида. Умножая стехиометрические коэффициенты полуреакции (2) на три и складывая после этого уравнения (2) и (1), получают полное уравнение окисления этанола.

При проведении синтеза бензойной кислоты требуется энергичное перемешивание. По мере прохождения реакции выпадает тяжелый осадок диоксида марганца, поэтому даже при незначительных перегревах наблюдаются толчки неравномерно кипящей смеси, что может привести к растрескиванию реакционного сосуда. Чтобы избежать этого, целесообразно перед началом синтеза в колбу положить “кипелки”, например, осколки фарфора.

Следует иметь в виду, что продуктом окисления как толуола, так и бензилового спирта перманганатом калия является не свободная бензойная кислота, а ее калиевая соль, растворенная в воде. Свободную кислоту выделяют путем подкисления водного раствора калиевой соли. Малорастворимая в холодной воде бензойная кислота выпадает в осадок. Необходимо учитывать, что соляная кислота расходуется также и на нейтрализацию образовавшейся в ходе реакции щелочи. При расчете количества соляной кислоты, необходимой для нейтрализации щелочи и превращения бензоата калия в свободную бензойную кислоту, можно руководствоваться правилом: количество эквивалентов кислоты должно быть равно количеству молей взятого  $\text{KMnO}_4$ .

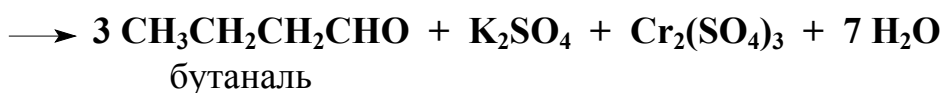
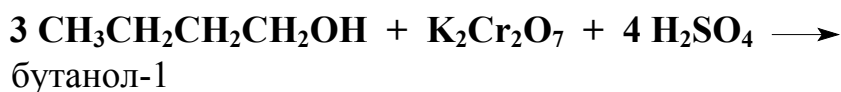
### Контрольные вопросы

1. Зачем при получении бензойной кислоты из толуола или бензилового спирта реакционный сосуд снабжают обратным холодильником? С какой целью в колбу добавляют осколки

фарфора?

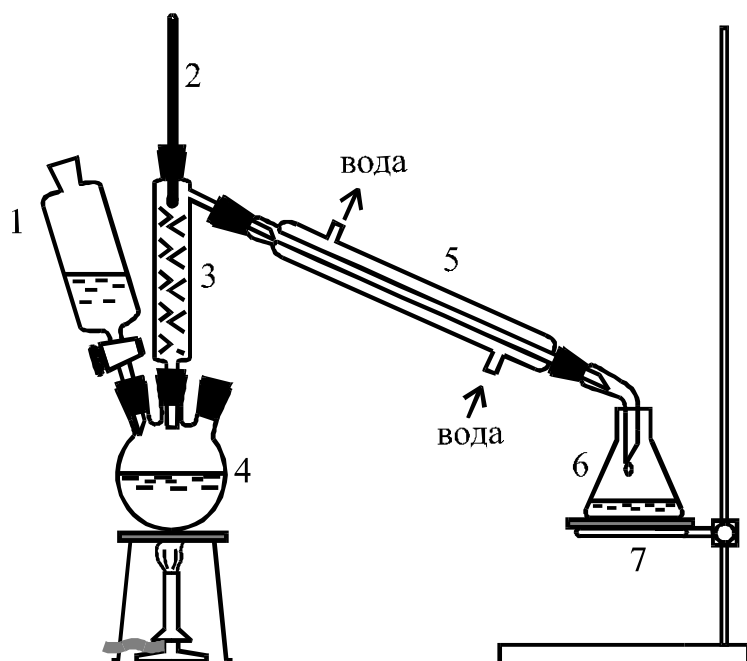
2. Напишите уравнения окисления марганцовокислым калием в водной среде: а) сульфита натрия; б) формальдегида.
3. Рассчитайте, сколько миллилитров соляной кислоты с плотностью  $1,18 \text{ г/см}^3$  требуется добавить к реакционной смеси для осаждения бензойной кислоты при синтезе ее по применяемой методике?
4. Проведите сравнительную характеристику физических свойств толуола или бензилового спирта и бензойной кислоты (в зависимости от используемой методики).
5. Почему конечный продукт промывают ледяной водой?
6. Какая кислота более сильная: уксусная или бензойная? Как влияет строение кислоты на ее силу?
7. Как зависит сила бензойных кислот от наличия в их молекулах электроноакцепторных или электронодонорных заместителей?

#### 2.5.4. Синтез масляного альдегида (бутаналь)



Собирают прибор (рис. 36), состоящий из трехгорлой колбы на 250 мл, в боковое горло которой вставлена капельная воронка, а в центральное – дефлегматор, соединенный с прямым холодильником. В колбу помещают 14,5 г *n*-бутанола, а в капельную воронку теплый раствор 20 г бихромата калия и 16 мл концентрированной серной кислоты в 100 мл воды. *n*-Бутанол нагревают до кипения и, когда его пары достигают 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 бутаналь при температуре до 90 °С. В приемнике собирается бутаналь с водой, которую отделяют при помощи

делительной воронки. Продукт обезвоживают прокаленным хлористым кальцием или безводным сульфатом натрия и перегоняют с дефлегматором.



**Рис. 36.** Установка для получения бутанала: 1 – капельная воронка; 2 – термометр; 3 – дефлегматор; 4 – трехгорлая колба; 5 – водяной холодильник; 6 – приемник; 7 – сетка на металлическом кольце

Выход 10,5 г (75 %),  $T_{\text{кип}}$  75 °С.

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

### Пояснения к синтезу

Окисление первичных спиртов является, наряду с дегидрированием, классическим и широко распространенным методом получения алифатических альдегидов.

Образующийся альдегид легче окисляется, чем исходный спирт. Этого можно избежать, если альдегид по мере его образования удалять из реакционной смеси отгонкой, что легко осуществимо, так как альдегиды имеют на 40 – 50 °С более низкие температуры кипения, чем соответствующие им спирты. Полностью избежать окисления альдегида и связанных с этим других побочных реакций не удастся, и выход редко превышает 70 %. Для очистки образующегося альдегида от примесей помимо перегонки с ёлочным дефлегматором часто используют реакцию образования бисульфитного производного. Для этого

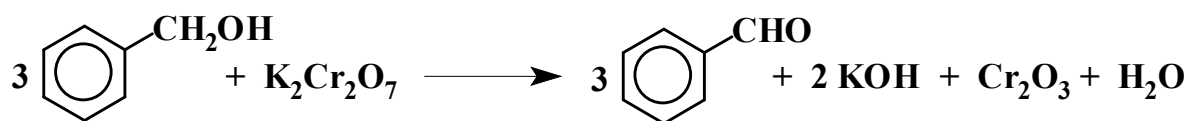
полученный альдегид встряхивают с равным объемом концентрированного раствора гидросульфита натрия (часто его называют бисульфитом натрия). Выпавший осадок бисульфитного производного отделяют, промывают эфиром, а затем гидролизуют при нагревании с раствором соды.

Выделившийся альдегид отделяют, промывают водой, сушат и при необходимости перегоняют. При использовании данной методики для получения других альдегидов необходимо соответствующим образом изменять температурные условия проведения реакции.

### Контрольные вопросы

1. Какие методы получения алифатических альдегидов Вы знаете?
2. Как действуют различные окислители ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) 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, гидросульфитом натрия, синильной кислотой. Напишите реакцию разложения гидросульфитного 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. Какие методы можно предложить для очистки полученного альдегида от примесей?
8. Как необходимо изменить условия проведения данного синтеза при получении пропанала, 2-метилпропанала, пентанала?
9. Почему при проведении реакции необходимо использовать дефлегматор? В чем заключается принцип его действия?

### 2.5.5. Синтез бензальдегида



бензиловый спирт

бензальдегид

В круглодонной 250 мл колбе растворяют при нагревании 15 г бихромата калия в 150 мл воды, добавляют 15 мл бензилового спирта и кипятят с обратным холодильником около 1 часа. Конец реакции определяют по изменению окраски реакционной смеси с оранжевой на грязно-зеленую. После завершения окисления колбу присоединяют к заранее собранной установке для перегонки с водяным паром и отгоняют бензальдегид. Продукт отделяют в делительной воронке от воды и для очистки от бензинового спирта смешивают при энергичном встряхивании с равным объемом насыщенного водного раствора гидросульфита натрия (техническое наименование – бисульфит натрия). Выпавший осадок бисульфитного производного отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают эфиром. Для выделения бензальдегида бисульфитное производное разлагают при кипячении в колбе с обратным холодильником в течение нескольких минут с раствором соды, взятой в двукратном избытке. После охлаждения добавляют 10 мл толуола, отделяют органический слой, промывают его водой, сушат безводным сульфатом натрия или хлористым кальцием и перегоняют из колбы Вюрца сначала толуол до 176 °С, а затем бензальдегид, собирая фракцию с температурой кипения 176 – 182 °С.

Выход 10 г (70 %),  $T_{\text{кип}}$  179 °С.

#### Пояснения к синтезу

Основным методом синтеза ароматических альдегидов – бензальдегидов является окисление соответствующих метилбензолов. В качестве окислителей используют кислород на катализаторе, хромовый ангидрид в уксусном ангидриде, галогены. В последнем случае сначала получают дигалогенпроизвод-



ные типа  $\text{ArCHCl}_2$  или  $\text{ArCHBr}_2$ , которые затем гидролизуют.

В настоящей работе для синтеза бензальдегида применяется реакция окисления бензилового спирта бихроматом калия. Процесс проводят в нейтральной среде, что позволяет в значительной степени избежать дальнейшего окисления бензальдегида в бензойную кислоту.

Отгонка бензальдегида из реакционной смеси с водяным паром позволяет избавиться от примеси бензойной кислоты, которая в виде соли остается в перегонной колбе. Для отделения непрореагировавшего бензилового спирта бензальдегид превращают в малорастворимое бисульфитное производное, которое промывают эфиром.

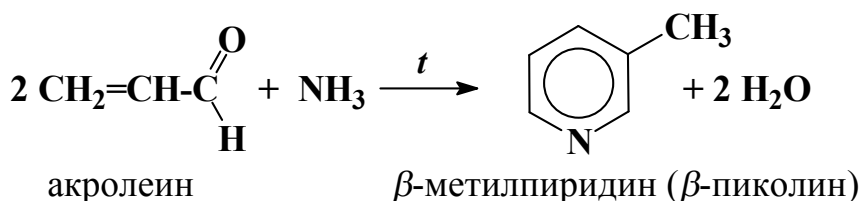
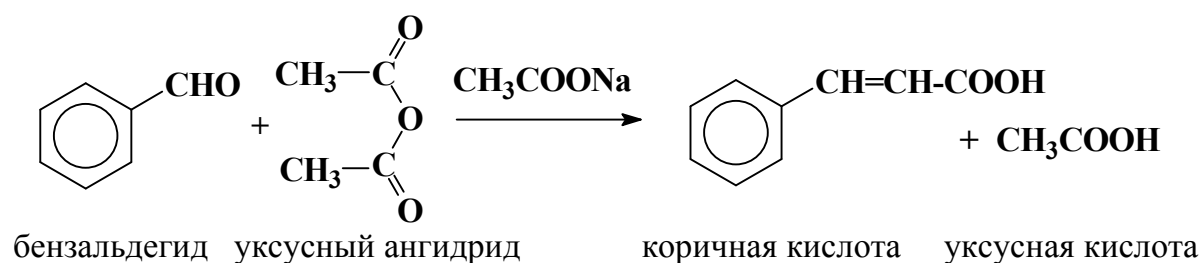
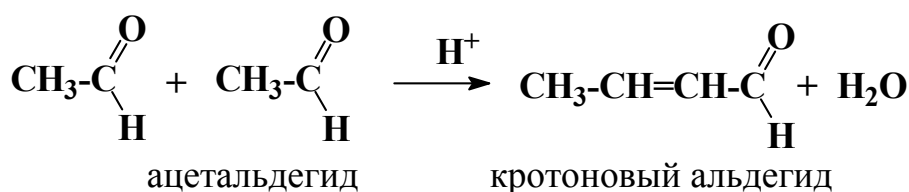
### Контрольные вопросы

1. Напишите уравнения побочных реакций, проходящих при окислении бензилового спирта бихроматом калия в нейтральном растворе.
2. Как влияет рН среды на протекание данной реакции?
3. Как действуют на бензиловый спирт другие окислители: перманганат калия, азотная кислота?
4. При проведении каких операций происходит очистка бензальдегида от бензойной кислоты и бензилового спирта?
5. Почему приходится очищать конечный продукт от бензилового спирта, хотя окислитель был взят в избытке?
6. Предложите другие, кроме действия окислителей на спирт, способы получения бензальдегида.
7. Напишите реакции, при помощи которых можно доказать наличие альдегидной группы в бензальдегиде.

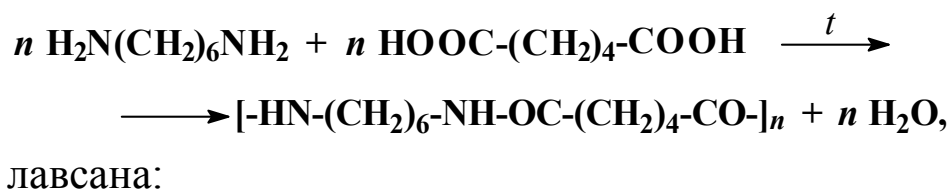
## 2.6. РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ

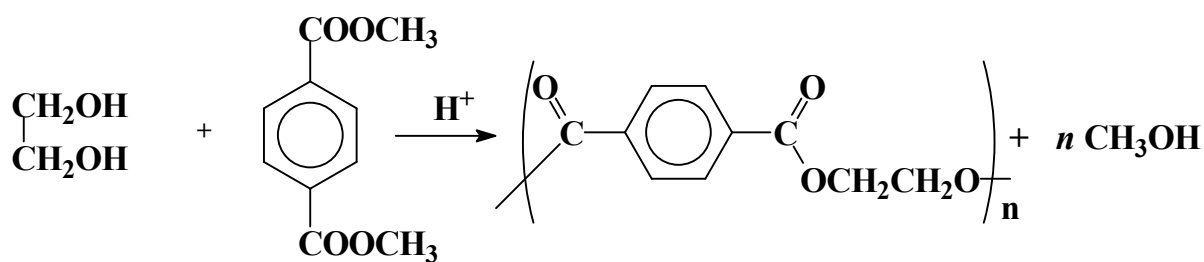
### 2.6.1. Основные теоретические положения

Реакции, в результате которых происходит связывание друг с другом двух или большего числа молекул, сопровождающееся выделением воды, аммиака, спиртов, и т.п. называются реакциями конденсации. Примеры реакций конденсации:



Путем конденсации образуются многие природные полимеры: нуклеиновые кислоты, белки, полисахариды и др. Реакции поликонденсации – полимеризации с выделением низкомолекулярных соединений – лежат в основе синтеза ряда синтетических полимеров, например, нейлона 66:





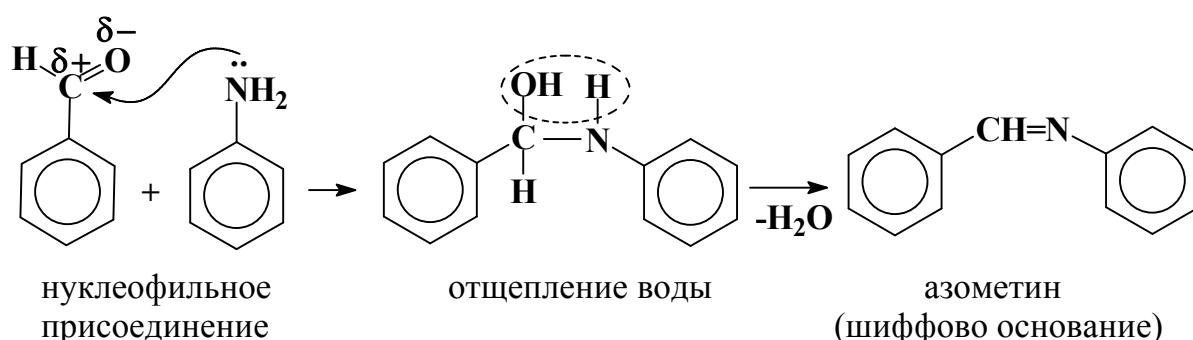
этиленгликоль диметилтерефталат

лавсан

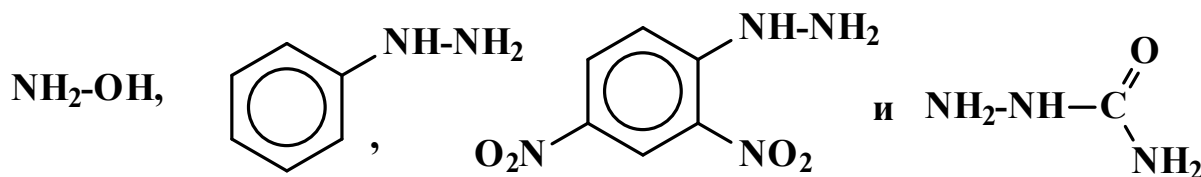
метанол

В этом свете конденсацией можно назвать любую реакцию, в результате которой из двух или более «маленьких» молекул получают «крупные» с выделением «мелких». Таким расширенным определением конденсации пользуются в химии полимерных материалов. Обычно же под реакциями конденсации понимают процессы с участием карбонильных соединений.

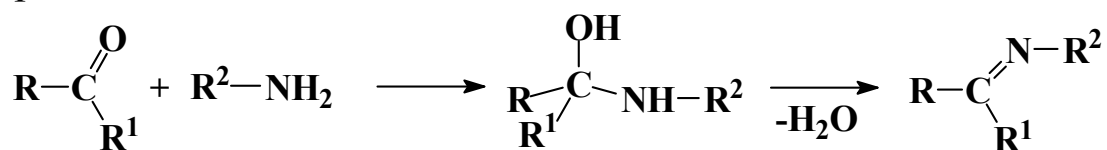
Типичные реакции альдегидов и кетонов – реакции присоединения по двойной связи  $>\text{C}=\text{O}$ . Атом углерода этой связи заряжен положительно ( $\delta^+ \approx 0,5$ ), поэтому к нему легко присоединяются нуклеофильные реагенты. Нередко реакция присоединения оказывается только первой частью более сложного процесса конденсации. Таким путем реагируют карбонильные соединения с аммиаком и его производными вида  $\text{RNH}_2$ . Первичные амины образуют азометины, которые также называют шиффовыми основаниями, например:



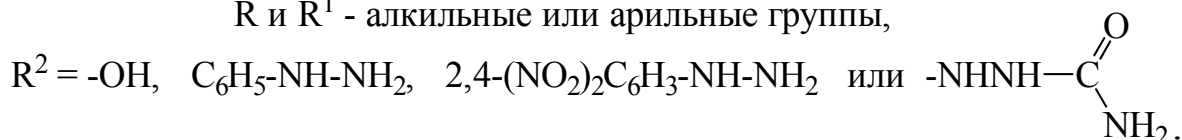
Гидроксиламин, фенилгидразин, 2,4-динитрофенилгидразин и семикарбазид:



реагируют аналогичным способом, образуя, соответственно, оксимы, фенилгидразоны, 2,4-динитрофенилгидразоны и семикарбазоны:

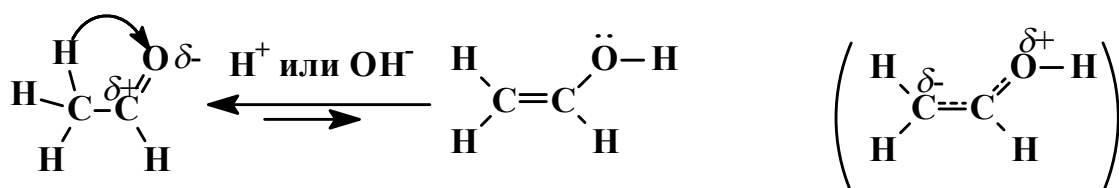


R и R<sup>1</sup> - алкильные или арильные группы,



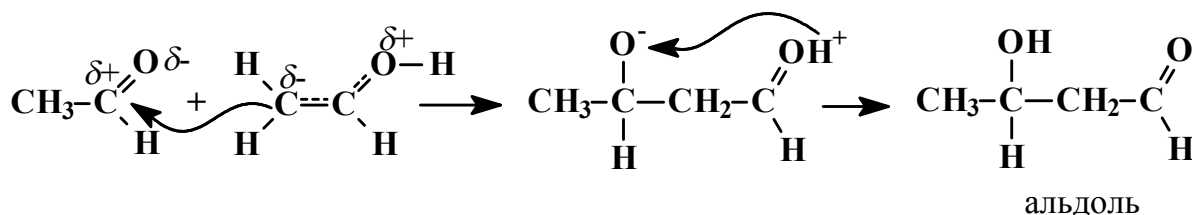
Это кристаллические вещества, имеющие четкие температуры плавления, что используется для установления структуры полученных альдегидов и кетонов.

И альдегиды и кетоны способны изомеризоваться с образованием енолов, причем реакция изомеризации катализируется и основаниями и кислотами. Ниже показан простейший случай – изомеризация ацетальдегида:



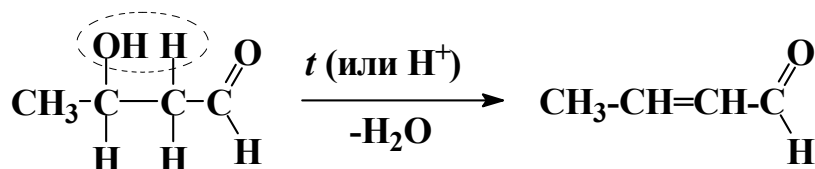
альдегидная и енольная формы ацетальдегида (реальное строение енола)

$\beta$ -Атом углерода енола (левый) заряжен отрицательно, т.к. кислород гидроксильной группы отчасти передает ему свою электронную пару. Этот атом приобретает свойства нуклеофильного реагента. Хотя енольная форма составляет тысячные доли процента от общего содержания альдегида или кетона, этого достаточно, чтобы произошло нуклеофильное присоединение енола к альдегиду (кетону):



(Альдольную конденсацию проводят при каталитическом действии NaOH, и енол в этих условиях реагирует в анионной форме (CH<sub>2</sub>=CH-O<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>.)

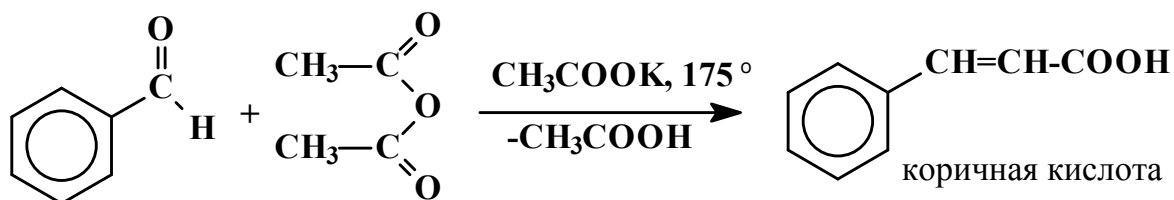
Связи С-Н метиленового звена СН<sub>2</sub> альдоля поляризованы электроноакцепторным действием соседних гидроксильной и альдегидной групп, поэтому при нагревании или действии кислотных катализаторов отщепляется вода, и из альдоля образуется кротоновый альдегид:



Более детальное описание реакций альдольной и кротоновой конденсации смотрите в учебниках по органической химии [1 – 3].

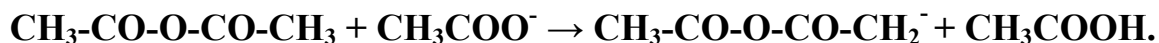
Возможность представленных реакций конденсации определяется ослабленностью α-СН-связей, расположенных рядом с электроноакцепторной группой >С=О. Их кислотная диссоциация ведет к образованию аниона, у которого отрицательный заряд в значительной степени с α-атома углерода переходит на кислород. Делокализация (рассредоточение) заряда стабилизирует анион, углерод которого, тем не менее, приобретает свойства нуклеофильного реагента.

Кислотная диссоциация α-связей СН возможна также у ангидридов карбоновых кислот и сложных эфиров, которые при каталитическом действии оснований вступают в реакции конденсации. В качестве примера можно привести конденсацию Перкина:

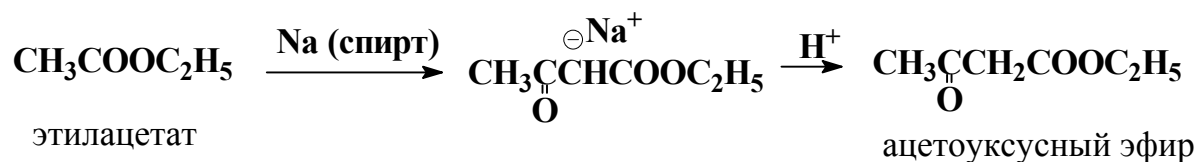


В роли нуклеофильного реагента здесь выступает анион, образующийся при кислотной диссоциации уксусного ангидрида по одной из метильных групп под действием аниона карбо-

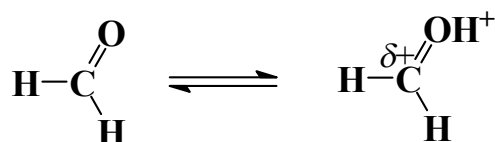
новой кислоты, в данном случае ацетата:



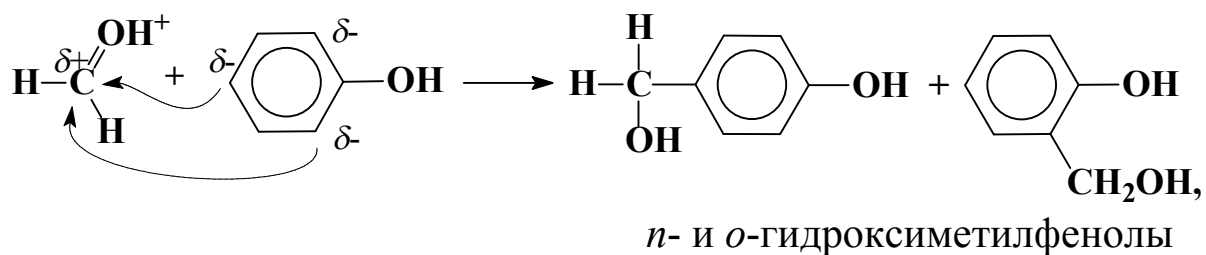
Сложноэфирная конденсация также включает кислотную диссоциацию связи СН метильной группы:



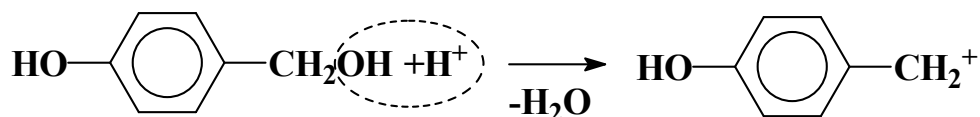
Важное практическое значение имеют реакции конденсации карбонильных соединений с ароматическими третичными аминами и фенолами. Так, фенол в кислой и щелочной среде конденсируется с формальдегидом с образованием фенолформальдегидных смол. В кислой среде формальдегид протонируется по атому кислорода:



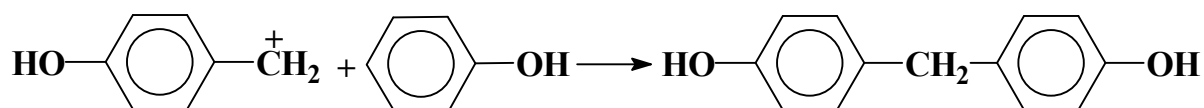
и положительный заряд на углероде резко возрастает. Протонированный формальдегид становится электрофильным реагентом и атакует *o*- и *n*-положения фенола с образованием гидроксиметильных производных:



которые под действием кислоты отщепляют воду и превращаются в активные электрофильные реагенты. Например:

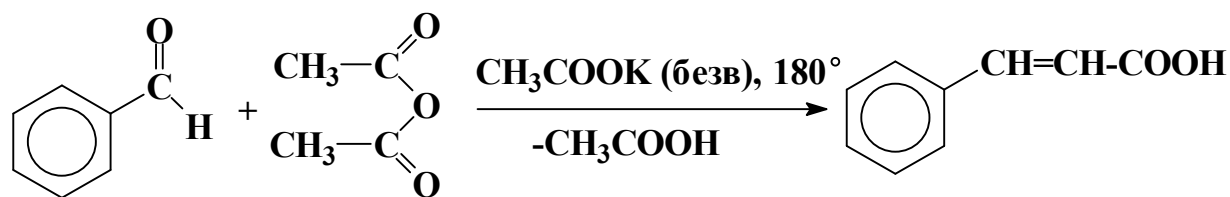


Далее идет реакция электрофильного замещения новой молекулы фенола по *o*- или *n*-положению, например:



Полученные бис-фенолы вновь взаимодействуют с формальдегидом. В результате получается олигомер сетчатого строения – фенолформальдегидная смола, из которой получают кислотостойкие фенолформальдегидные пластмассы.

### 2.6.2. Синтез коричной кислоты



бензальдегид    уксусный ангидрид

коричная кислота

В сухую круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным воздушным холодильником, помещают 5 мл свежеперегнанного бензальдегида, 7 мл уксусного ангидрида и 3 г свежесплавленного тонкоизмельченного ацетата калия. Выход холодильника желательно соединить с хлоркальциевой пробкой. Вещества хорошо перемешивают и смесь нагревают на песчаной бане сначала 1 час при 160 °С (термометр в бане, рядом с наружной стенкой колбы), а затем еще 3 часа при 180 °С. Собирают установку для перегонки с водяным паром (рис. 7, с. 44), в которой в качестве перегонной используется круглодонная колба емкостью 500 мл.

По окончании реакции колбе дают остыть до 80 – 100 °С, но не ниже, т.к. иначе ее содержимое затвердеет. В перегонную колбу помещают около 25 мл воды и в эту воду выливают реакционную смесь. Реакционный сосуд ополаскивают небольшим количеством горячей воды, которую также переносят в перегонную колбу. При энергичном встряхивании добавляют насыщенный раствор карбоната натрия до тех пор, пока среда не станет щелочной (проба по индикаторной бумажке). Ставят перегонную колбу на место в установке и отгоняют непрореагировавший бензальдегид с водяным паром. Окончание пере-

гонки устанавливают по пробе на присутствие в дистиллате бензальдегида. Для этого каплю дистиллата прибавляют к находящимся в пробирке 2 – 3 мл насыщенного раствора  $\text{NaHSO}_3$ . При наличии бензальдегида в пробирке образуется осадок его бисульфитного соединения. После полной отгонки бензальдегида жидкость в колбе охлаждают и фильтруют от смолистых примесей. Медленно, при энергичном перемешивании прибавляют к фильтрату концентрированную соляную кислоту до тех пор, пока не прекратится выделение углекислого газа, а среда не станет явно кислой по универсальной индикаторной бумажке. Выделившуюся в виде блестящих кристаллов коричневую кислоту после охлаждения отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством холодной воды, хорошо отжимают и сушат на воздухе. Для получения чистой коричневой кислоты ее перекристаллизовывают из горячей воды.

Выход 4,5 г (60 %),  $T_{\text{пл}}$  133 °С.

#### **Приготовление безводного ацетата калия**

Расплавляют имеющийся реактив ацетата калия в фарфоровой чашке и осторожно нагревают расплав, перемешивая его стеклянной палочкой до тех пор, пока не перестанет выделяться пар и соль не станет полностью жидкой. После охлаждения затвердевший ацетат калия отделяют от стенок фарфоровой чашки, быстро размельчают в ступке до тонкого порошка и сохраняют до проведения опыта в герметически закрытом сосуде.

#### **Пояснения к синтезу**

Коричневая кислота, частично в свободном состоянии, но преимущественно в виде эфиров, содержится в некоторых эфирных маслах и смолах, а также в листьях растения *Cosa*. Свое название она получила из-за обладающего сильным запахом коричневого альдегида  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOH}$ , входящего в состав коричневого масла. Коричневая кислота представляет значительный интерес для промышленности. Ее метиловый, этиловый и бензиловый эфиры, а также ряд других производных, применяются в качестве душистых веществ.

Одним из способов получения коричневой кислоты является реакция Перкина, в процессе которой бензальдегид нагревается



с уксусным ангидридом в присутствии щелочных катализаторов, в качестве которых применяются безводные соли уксусной кислоты:  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  или безводный поташ  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Кислотные реагенты тормозят прохождение реакции Перкина. Обычно в долго хранившемся бензальдегиде накапливается значительная примесь бензойной кислоты, поэтому перед использованием бензальдегид необходимо перегнать, желательно при уменьшенном давлении (схему установки см. на с. 42). Кроме замедления реакции бензойная кислота будет загрязнять конечный продукт – коричную кислоту. Разделить эти две кислоты довольно трудно.

Коричная кислота (как и бензойная) довольно летуча и может перегоняться с паром. Для предотвращения потерь коричной кислоты реакционную смесь перед отгонкой непрореагировавшего бензальдегида подщелачивают с помощью соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , которая превращает ее в нелетучую натриевую соль. Применять для этой цели гидроксид натрия  $\text{NaOH}$  не следует, т.к. в сильнощелочной среде бензальдегид вступает в реакцию Канниццаро.

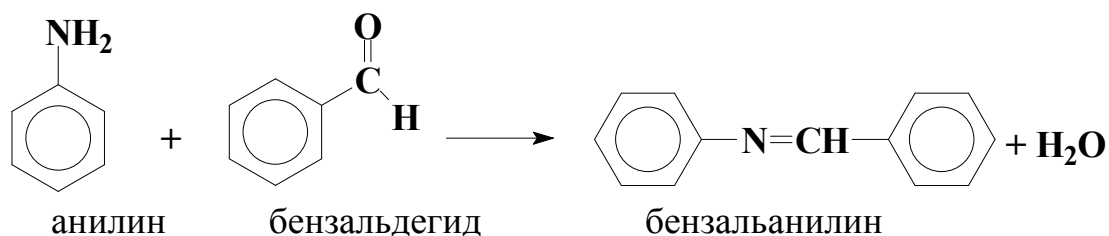
На заключительной стадии синтеза для подкисления реакционной смеси минимальным является такое количество  $\text{HCl}$ , которое эквивалентно суммарному количеству использованных в синтезе  $\text{CH}_3\text{COOK}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

### Контрольные вопросы

1. Объясните механизм образования коричной кислоты по реакции Перкина. В чем заключается роль безводного ацетата калия?
2. Почему в процессе синтеза коричной кислоты рекомендуется использовать свежеперегнанный бензальдегид и избегать попадания воды в реакционную смесь ?
3. С какой целью перед отгонкой непрореагировавшего бензальдегида с паром смесь подщелачивают? Почему для подщелачивания используют соду, а не  $\text{NaOH}$  ?
4. С помощью какой пробы можно убедиться в полноте отгонки бензальдегида? Напишите уравнение реакции бензальдегида с гидросульфитом натрия.

5. Изобразите проекционные формулы пространственных изомеров коричной и изокоричной кислот. Найдите в справочнике данные о физических свойствах этих изомеров ( $T_{пл}$ , растворимость) и сравните их физические свойства.

### 2.6.3. Синтез бензальанилина



В 100 мл стакан наливают 5 мл свежеперегнанного бензальдегида и при энергичном размешивании прибавляют к нему 4,5 мл свежеперегнанного анилина. Сразу же начинается реакция, сопровождающаяся выделением теплоты. После того как разогревание прекратится, смеси дают отстояться 15 мин, затем при помешивании ее выливают в 12 мл спирта (этилового или изопропилового). Раствор выдерживают сначала 10 мин при комнатной температуре, а затем 30 мин при  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  (в смеси воды и снега). Кристаллическую массу отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе. Перекристаллизовывают бензальанилин из 85 % этилового спирта.

Выход 7,5 г (90 %),  $T_{пл}$   $52\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### Пояснения к синтезу

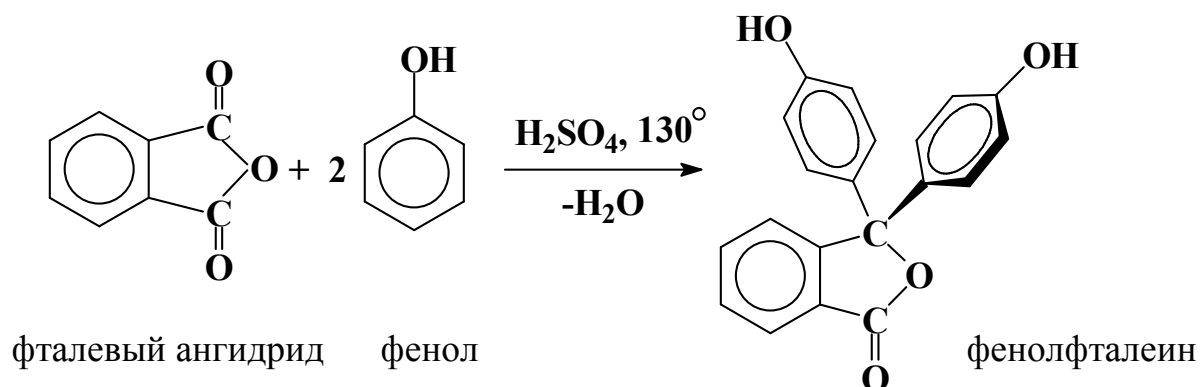
Реакции образования азометиновых соединений являются примерами конденсаций с участием N-нуклеофилов. Подобными реакциями являются взаимодействия альдегидов и кетонов с аммиаком, гидразином и его производными, гидроксиламином и другими соединениями, содержащими группу  $\text{NH}_2$ .

Реакции соединений с первичной аминогруппой и аммиака с карбонильными соединениями можно изобразить общей схемой:



- формальдегида и аммиака, уксусного альдегида и аммиака).
3. Напишите уравнение реакции гидролиза бензальанилина в слабокислой среде. Как удалить из образовавшейся смеси бензальдегид?
  4. Каково практическое использование оснований Шиффа?

#### 2.6.4. Синтез фенолфталеина



**Работу проводить в вытяжном шкафу!** В большую пробирку помещают смесь 2,5 г фталевого ангидрида, 5 г фенола и 1 мл концентрированной серной кислоты. Смесь периодически перемешивая нагревают 1,5 ч на глицериновой бане при 125 – 130 °С. Температура даже временно не должна превышать 130 °С!

По окончании реакции еще горячую смесь выливают в стакан с 50 мл горячей воды. Образовавшуюся суспензию осторожно кипятят (в вытяжном шкафу!), постоянно перемешивая стеклянной палочкой, до исчезновения запаха фенола. Если не перемешивать, то кипение сопровождается толчками и разбрызгиванием. По мере выкипания воды ее следует добавлять до прежнего объема.

После удаления фенола смесь охлаждают до комнатной температуры. Жидкость из стакана осторожно фильтруют на воронке Бюхнера, стараясь по возможности не переносить осадок на фильтр. Осадок в стакане промывают 2 раза небольшими порциями холодной воды, промывную воду также каждый раз пропускают через воронку Бюхнера. Осадки в стакане и на фильтре соединяют и растворяют в небольшом количестве теплого 5% раствора едкого натра. После охлаждения темно-

красный раствор отфильтровывают от нерастворимого в щелочи остатка.

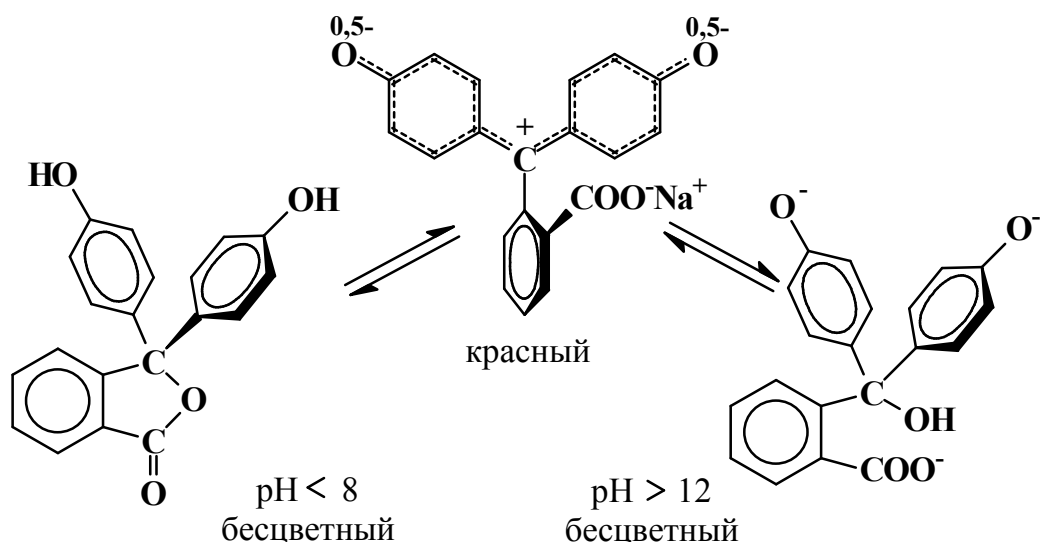
Из фильтрата фенолфталеин осаждают уксусной кислотой, добавляя последнюю до обесцвечивания раствора. Затем прибавляют 1 – 2 капли концентрированной соляной кислоты и оставляют на ночь. Выделившийся осадок фенолфталеина отфильтровывают на воронке Бюхнера и очищают от примесей.

Для этого сырой продукт переносят в колбу и растворяют при нагревании на водяной бане приблизительно в 10 мл этанола. В охлажденный спиртовой раствор в колбе вносят некоторое количество активированного угля, устанавливают обратный холодильник и кипятят раствор на водяной бане в течение 15 мин. Горячий раствор фильтруют через предварительно подогретую воронку Бюхнера, осадок на фильтре промывают небольшим количеством горячего спирта. Спиртовой фильтрат разбавляют при энергичном перемешивании восьмикратным количеством воды и через несколько секунд фильтруют через смоченный водой складчатый фильтр от выделившихся капелек масла. Фильтрат нагревают в фарфоровой чашке на горячей водяной бане (**под тягой! горелку выключить!**) для удаления большей части спирта. Смесь в чашке оставляют стоять в течение 30 минут. Выделившиеся бесцветные или желтоватые кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера и высушивают на воздухе.

Выход фенолфталеина около 1 г (~20 %).

### **Пояснения к синтезу**

Фенолфталеин применяется в качестве лекарственного препарата (пурген – слабительное), а также в качестве индикатора изменения концентрации водородных ионов в области рН 8,2 – 10. При этих величинах рН его бесцветная лактонная форма превращается в соль, анион которой имеет красную окраску. Однако при очень большой концентрации щелочи красная окраска индикатора снова исчезает из-за образования производного трифенилкарбинола:



Центральный атом углерода возвращается в валентное состояние  $sp^3$ , единая система сопряжения бензольных колец разрушается, и максимум поглощения такого производного сдвигается в область длин волн  $< 400$  нм, т.е. за пределы видимой части спектра.

Чрезвычайно важно строго соблюдать температурный режим процесса конденсации. Повышение температуры выше  $130$  °С приводит к практически полному окислению фенола; понижение менее  $125$  °С резко замедляет скорость реакции.

Фенолфталеин имеет очень высокую температуру плавления ( $256 - 258$  °С), поэтому определять её можно только в металлическом блоке или в специальном приборе для измерения  $T_{\text{пл}}$ . В приборе, заполненном концентрированной серной кислотой, определять такие высокие значения  $T_{\text{пл}}$  нельзя (почему?).

### Контрольные вопросы

1. Объясните механизм образования фенолфталеина из фенола и фталевого ангидрида. В чем заключается роль серной кислоты?
2. Фенол под действием концентрированной серной кислоты легко сульфировается. Однако при синтезе фенолфталеина значительных примесей фенолсульфокислот в реакционной смеси не обнаружено. Как это можно объяснить?
3. Почему гидроксифенилы (остатки молекул фенола) присоединяются к фталевому ангидриду так, что гидроксигруппы

оказываются в *пара*-положениях по отношению к карбонильному атому? Что препятствует образованию соответствующих *орто*- или *мета*- замещенных?

4. Почему труднорастворимый в воде фенолфталеин хорошо растворяется в разбавленном водном растворе щелочи ?
5. Температура кипения фенола 182° С. Почему же непрореагировавший фенол удаляется при кипячении суспензии, образовавшейся при выливании реакционной смеси в воду, т. е. при температуре около 100 °С ?
6. Как объяснить появление интенсивного красного окрашивания раствора фенолфталеина при  $\text{pH} > 8,2$  ? Почему при избытке концентрированной щелочи первоначально образовавшаяся интенсивная красная окраска раствора фенолфталеина исчезает?

## 2.7. Синтез гетероциклических соединений

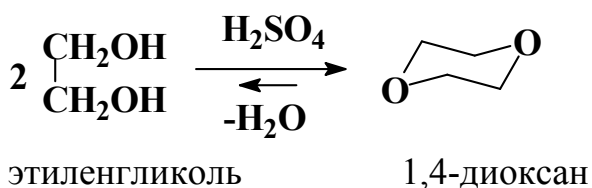
Реакции конденсации имеют особенно важное значение в синтезе гетероциклических соединений. Их механизмы, по сути, не отличаются от обычных, описанных выше, за исключением того, что образование гетероциклических соединений проходит в результате внутримолекулярных процессов циклоконденсации.

Среди гетероциклических важное значение имеют как ароматические, так и неароматические соединения. Например, пенициллин неароматический, а хлорофилл ароматический гетероцикл.

Особое место в ряду гетероциклических соединений занимают макроциклические соединения, без которых жизнь на Земле была бы невозможна и которые обладают рядом уникальных свойств, предопределяющих их широкое применение в качестве катализаторов многочисленных процессов, лекарственных препаратов, пигментов, красителей и т.п.

В этом разделе приведены методы синтеза некоторых неароматических и ароматических соединений, включая макрогетероциклические.

### 2.7.1. Синтез 1,4-диоксана



В 250 мл круглодонной колбе, снабженной дефлегматором и прямым холодильником (рис. 20, с. 90), смешивают 22,5 мл (0,4 моль) этиленгликоля и 2,4 мл серной кислоты ( $d = 1,84$  г/мл). Смесь осторожно нагревают до кипения на асбестовой сетке и собирают фракцию 84 – 102 °С до тех пор, пока содержимое колбы не начнет чернеть и пениться. Полученный дистиллат высаливают поташом, верхний органический слой отделяют и высушивают гидроксидом калия, а затем перегоняют с дефлегматором, собирая фракцию с температурой кипения 100 – 103 °С.

Выход 15,5 г (88 %).

#### Пояснения к синтезу

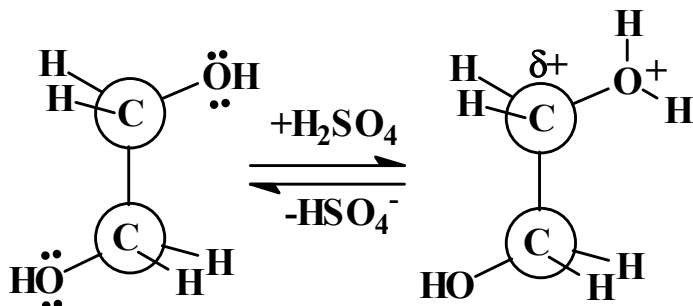
Диоксан широко применяется в качестве эфирного растворителя, но в отличие от диэтилового эфира он имеет высокую температуру кипения (101 °С) и поэтому не столь опасен в пожарном отношении. Вместе с тем, как и эфир, при контакте с воздухом диоксан образует взрывчатый гидропероксид. Поэтому **перегонять диоксан досуха категорически запрещено!**

Температура кипения диоксана почти на 100 °С ниже, чем этиленгликоля. Поэтому по мере образования этого циклического эфира он отгоняется от исходного двухатомного спирта. В этом синтезе серная кислота играет двойную роль – водоотнимающего и протонирующего агента. В качестве дегидратирующего реагента концентрированная серная кислота смещает равновесие реакции вправо. Реакция обратима, в присутствии концентрированной серной кислоты равновесие смещается в пользу диоксана.

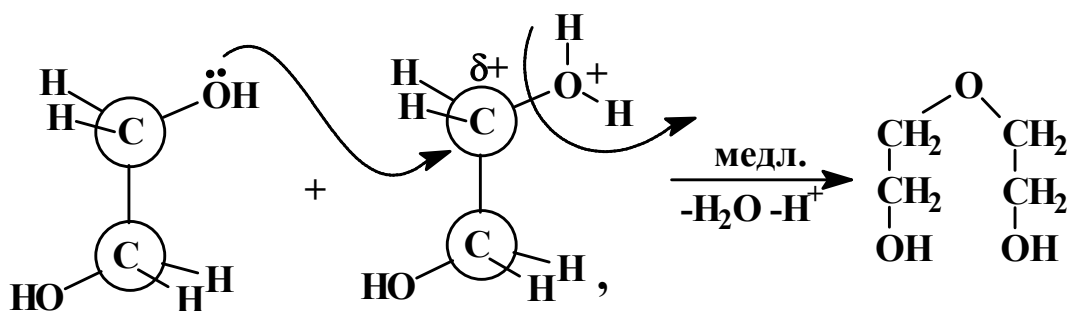
Связи С–О этиленгликоля полярны, и атомы углерода заряжены положительно. Однако этого заряда недостаточно для



осуществления реакции нуклеофильного замещения. Ей предшествует равновесное протонирование одного из атомов кислорода этиленгликоля:



в результате которого дробный положительный заряд на соседнем атоме углерода резко возрастает. Этот атом далее подвергается нуклеофильной атаке второй молекулой этиленгликоля, его атомом кислорода, имеющим неподделенную электронную пару («атака с тыла», механизм реакции  $S_N2$ ):

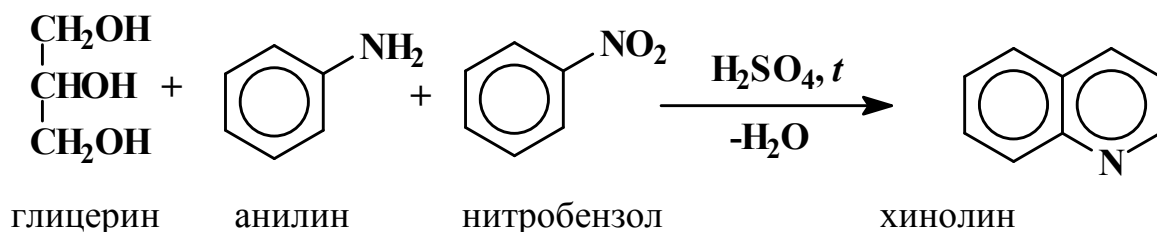


Затем указанная последовательность элементарных реакций повторяется уже внутримолекулярно с образованием 1,4-диоксана.

### Контрольные вопросы

1. Почему 1,4-диоксан нельзя перегонять досуха? Напишите химическую формулу пероксидного производного диоксана.
2. В справочнике химика отыщите физические характеристики этиленгликоля. В чем причина его высокой температуры кипения?
3. В чем суть процесса высаливания?
4. Покажите предполагаемые механизмы реакций, в результате которых образуется диоксан.

### 2.7.2. Синтез хинолина (синтез Скраупа)



Работу выполнять под тягой, так как и анилин и нитробензол – токсичные соединения.

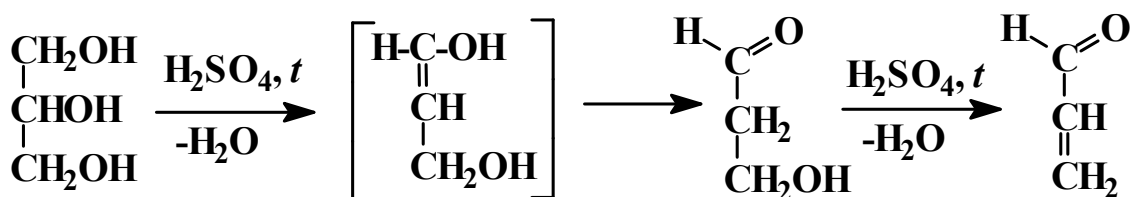
В 0,5 л колбу помещают 10,0 г нитробензола, 15,5 г анилина и 50,0 г глицерина. В смесь постепенно при сильном встряхивании вводят 12 мл серной кислоты ( $d = 1,84$  г/мл). Затем колбу снабжают обратным холодильником и осторожно нагревают газовой горелкой до начала реакции. После этого через холодильник порциями по 0,5 – 1,0 мл вводят 12 мл серной кислоты, нагревая смесь после внесения каждой порции, и кипятят в течение 3 часов. К смеси добавляют небольшое количество воды и отгоняют непрореагировавший нитробензол с водяным паром. Содержимое колбы охлаждают и добавляют 40 % раствор гидроксида натрия до щелочной реакции по фенолфталеину. Суспензию хинолина и непрореагировавшего анилина подкисляют серной кислотой, охлаждают и диазотируют концентрированным раствором нитрита натрия до положительной реакции на присутствие азотистой кислоты (около 2,5 г насыщенного раствора нитрита натрия). Реакционную смесь нагревают на водяной бане до прекращения выделения азота, доводят до щелочной реакции 40 % раствором гидроксида натрия и отгоняют хинолин с водяным паром. Дистиллат экстрагируют эфиром, эфирный раствор обезвоживают гидроксидом калия, отгоняют эфир на водяной бане и остаток перегоняют при пониженном давлении (10 мм рт. ст.) с дефлегматором, собирая фракцию с температурой кипения 105 – 110 °С.

Выход 12,0 – 13,0 г (~55%).

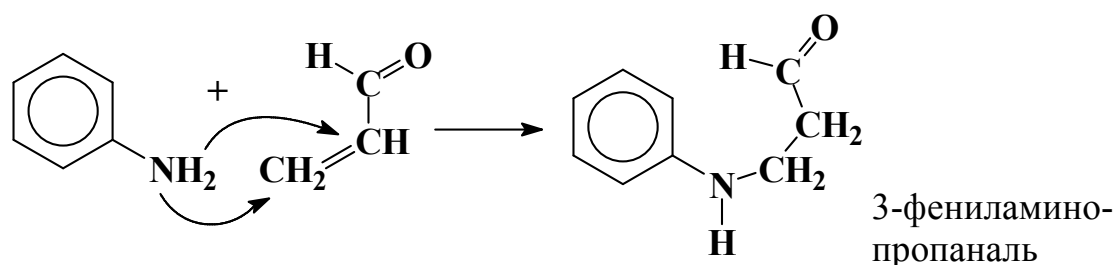
#### Пояснения к синтезу

При повышенной температуре серная кислота дегидратирует глицерин, образуя непредельный спирт  $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CHOH}$ ,

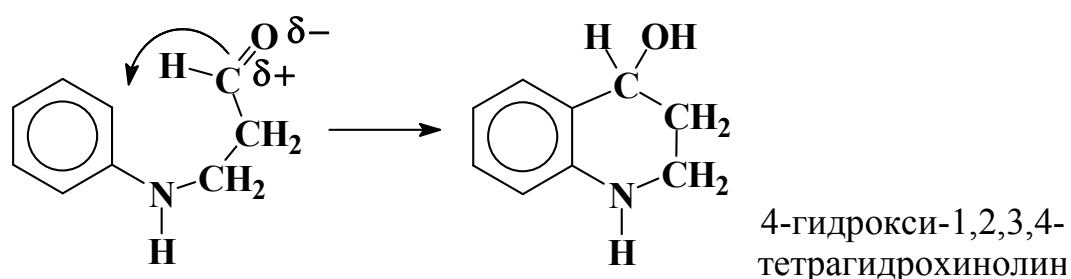
который перегруппировывается в  $\beta$ -гидроксипропаналь  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$  и вновь подвергается дегидратации, образуя акролеин  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ :



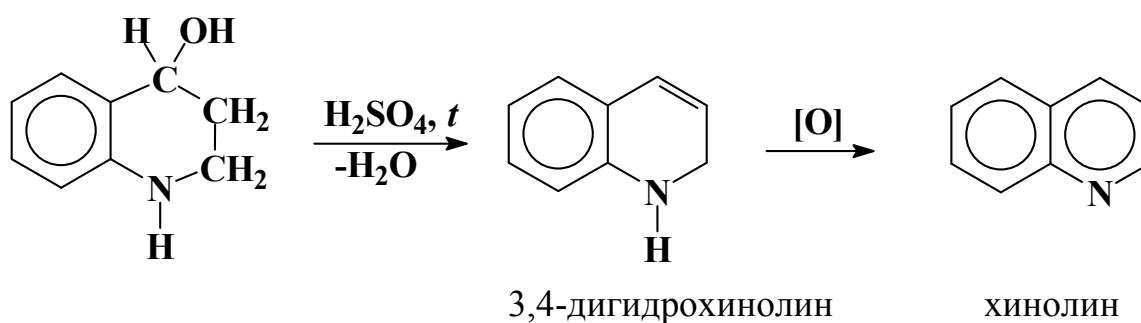
Акролеин, как и другие  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные альдегиды, вступает в реакции присоединения против правила Марковникова. Взаимодействуя с анилином, он образует 3-фениламинопропаналь:



Аминогруппа 3-фениламинопропаналя активирует *o*-положение бензольного ядра к действию электрофильного атома углерода альдегидной группы. По отношению к бензольному ядру реакция образования 4-гидрокси-1,2,3,4-тетрагидрохинолина является электрофильным замещением:



Под каталитическим и водоотнимающим действием серной кислоты этот промежуточный продукт подвергается дегидратации, образуя дигидрохинолин, который, наконец, окисляется до хинолина действием нитробензола:

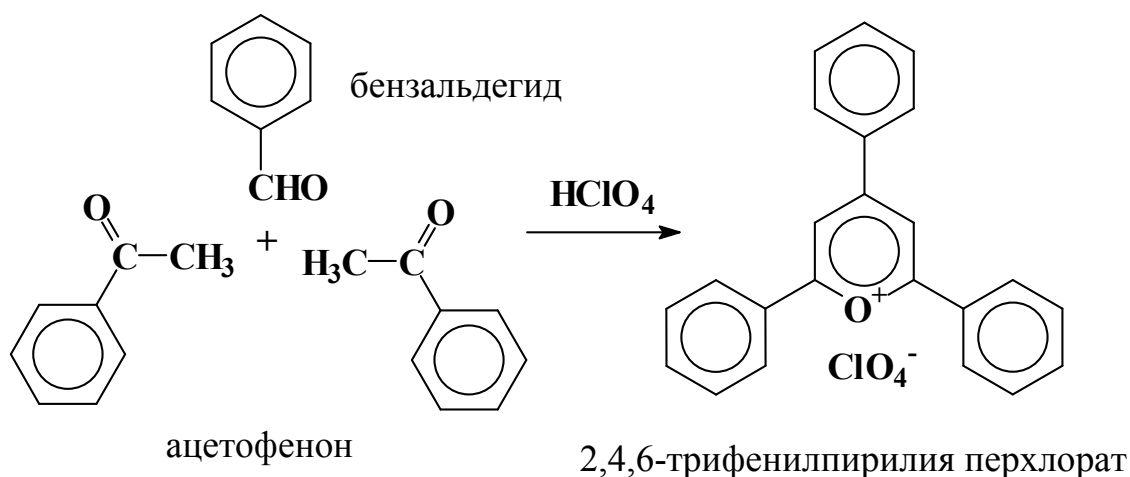


Нитробензол, в свою очередь, восстанавливается до анилина и вступает в реакцию с акролеином.

### Контрольные вопросы

1. Почему бы не сэкономить время и не вылить в реакционную смесь сразу все 24 мл серной кислоты?
2. Сколько нитробензола отогналось с паром в Вашем синтезе?
3. На какой реактив рассчитан выход хинолина и правильно ли это?
4. Напишите уравнения реакций, с помощью которых из реакционной массы удаляют избыточный анилин?
5. Почему акролеин вступает в реакции присоединения против правила Марковникова?
6. Что получится, если вместо анилина в этой реакции использовать его *o*-метильное производное (*o*-толуидин)?

### 2.7.3. Синтез перхлората 2,4,6-трифенилпирилия



В круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 4,7 мл (0,04 моль) ацетофенона, 2,1 мл (0,02 моль) бензальдегида, 5 – 6 мл толуола и

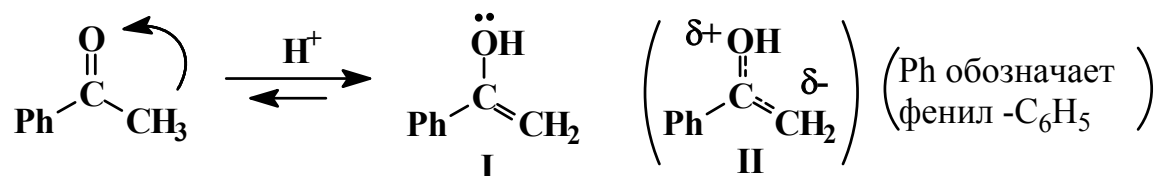
2 мл (0,02 моль) 70 %  $\text{HClO}_4$ . Смесь кипятят 3 ч, охлаждают и разбавляют 150 мл эфира. Выпавший желтый осадок пирилеевой соли через 2 – 3 ч отфильтровывают, промывают эфиром и высушивают сначала на воздухе, затем в вакуум-эксикаторе. Продукт перекристаллизовывают из хлороформа или ледяной уксусной кислоты.

Выход 4 г (49 %).  $T_{\text{пл}}$  275 – 276 °С.

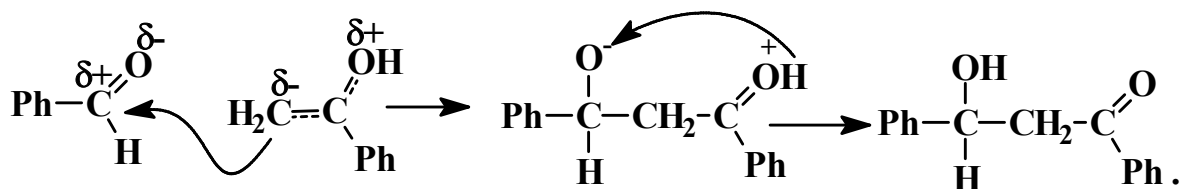
### Пояснения к синтезу

Для получения 70 % хлорной кислоты продажную кислоту упаривают в фарфоровой чашке на песчаной бане до появления плотных белых паров над поверхностью жидкости. Для контроля концентрации кислоты измеряют ее плотность, которая должна составлять 1,68 г/мл. Хлорная кислота этой и более высоких концентраций взрывоопасна, так же как ее соли. Поэтому работать необходимо **под тягой при опущенном стекле и с маской из оргстекла на лице.**

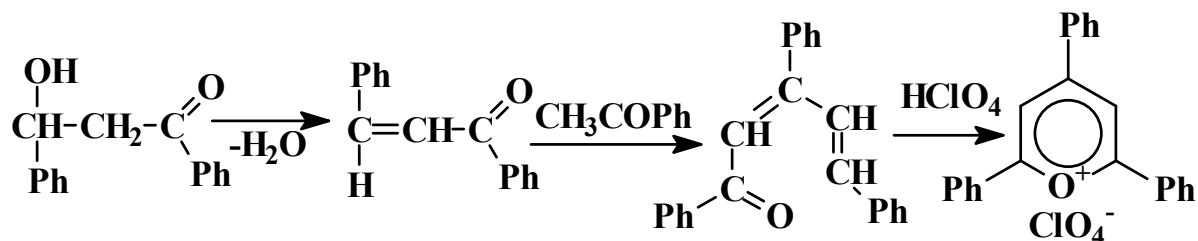
Первые стадии реакции идут по типу кротоновой конденсации и включают предварительную перегруппировку ацетофенона в енольную форму:



Формальная структура енола (I) неточно описывает его строение. Атомы цепочки  $\text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2$  каждый находятся в гибридном состоянии  $sp^2$  и при взаимодействии их  $p_z$ -орбиталей образуются связывающая, разрыхляющая и несвязывающая молекулярные орбитали. В результате этого электронная пара кислорода оказывается на НСМО, т.е. и на кислороде, и на углероде группы  $\text{CH}_2$ , как это показывает структура (II). Этот атом приобретает свойства нуклеофила и атакует связь  $\text{C}=\text{O}$  бензальдегида, разрывая ее:



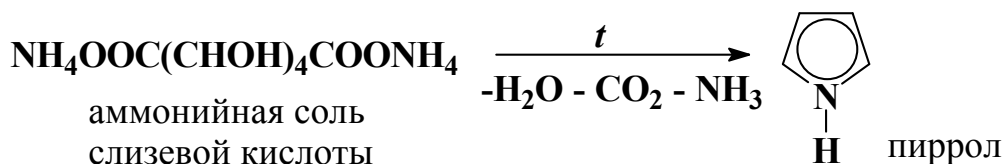
При высокой температуре и в условиях кислотного катализа промежуточный аналог альдоля отщепляет воду с образованием ненасыщенного кетона, который по уже описанной цепочке реакций конденсируется со второй молекулой ацетофенона. Завершается процесс, очевидно, реакцией окислительной циклизации:



### Контрольные вопросы

1. Чем опасна концентрированная хлорная кислота?
2. Какую роль выполняет хлорная кислота в данном синтезе?
3. Какие меры безопасности необходимо соблюдать при работе с концентрированной хлорной кислотой и растворами ее солей?
4. Напишите механизм кротоновой конденсации ацетальдегида и сопоставьте его с механизмом образования перхлората трифенилпирилия.
5. Каково электронное строение енола ацетофенона?
6. Почему енол ацетофенона способен конденсироваться со своей кетонной формой?

### 2.7.4. Синтез пиррола



63,0 г (0,3 моль) слизиевой кислоты и 90 мл 25 % водного аммиака (уд. вес 0,9 г/мл) тщательно смешивают под тягой в

фарфоровой чашке до образования однородной пасты. Густую массу нагревают на кипящей водяной бане при перемешивании до полного удаления воды и образования сухого порошка.

Полученный слизевокислый аммоний растирают в порошок, смешивают с 35 мл глицерина в 0,5 л колбе и полученную смесь выдерживают ночь при комнатной температуре. Затем к колбе присоединяют прямой холодильник, и смесь осторожно нагревают пламенем газовой горелки до 320 – 330 °С. При сильном вспенивании начинает отгоняться пиррол, перегонку продолжают до тех пор, пока отгоняются капли масла. При этом общий объем дистиллата достигнет 90 – 100 мл.

Маслянистый пиррольный слой отделяют и водный раствор в делительной воронке экстрагируют 10 мл эфира. Объединенный эфирный раствор и пиррольную фракцию промывают небольшим количеством воды, отделяют с помощью делительной воронки, обезвоживают гидроксидом калия и перегоняют в приборе с дефлегматором (температура кипения 127 – 131 °С).

Выход 7,5 – 8,0 г (37 – 40 %).

### **Пояснения к синтезу**

Механизм этой реакции не исследован, однако очевидно, что при воздействии высокой температуры происходит дегидратация и декарбоксилирование слизиной кислоты с последующей реакцией конденсации с аммиаком. По-видимому, замыкание цикла осуществляется подобно тому, как это происходит при синтезе хинолина (см. пояснения к синтезу на с. 210, 211).

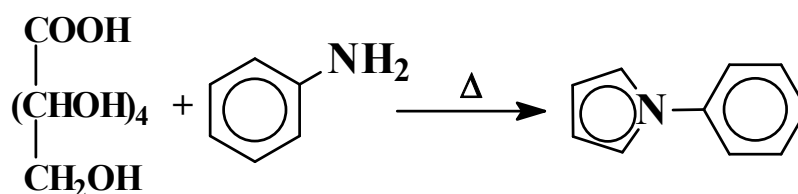
Глицерин необходим для гомогенизации реакционной массы и предотвращения ее местных перегревов. Источником пиррольного азота является аммиак. Растворяя его, глицерин сохраняет аммиак в реакционной системе.

Пиролиз аммонийной соли слизиной кислоты сопровождается сильным вспениванием и выделением дурно пахнущих веществ. Поэтому нагревание надо вести очень осторожно во избежание переброса реакционной массы в холодильник и отгонку проводить под тягой.

## Контрольные вопросы

1. Можно ли получить пиррол, пропуская газообразный аммиак через слой слизевой кислоты?
2. Предложите схему образования пиррола из аммонийной соли слизевой кислоты.
3. Какие меры предосторожности следует соблюдать при хранении пиррола?
4. Почему пиррол и фуран называют ацидофобными соединениями?

### 2.7.5. Синтез 1-фенилпиррола



слизевая кислота

анилин

N-фенилпиррол

К нагретому до 150 °С анилину (121 г, 1,3 моль) (**анилин ядовит, работать под тягой!**) в один прием добавляют 126 г (0,6 моль) слизевой кислоты. Смесь, перемешивая, кипятят с обратным воздушным холодильником 3 – 4 часа. Затем обратный холодильник заменяют на прямой и отгоняют почти всю жидкость. Дистиллат трижды экстрагируют порциями эфира по 80 мл. Эфирную вытяжку последовательно промывают 10 – 20 % соляной кислотой, 5 – 10 % раствором кальцинированной соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), водой и затем обезвоживают плавленым хлористым кальцием. После отгонки эфира продукт перегоняют в вакууме, собирая фракцию с  $T_{\text{кип}}$  110 – 116 °С (9 мм рт. ст.) или 127 – 135 °С (30 мм рт. ст.).

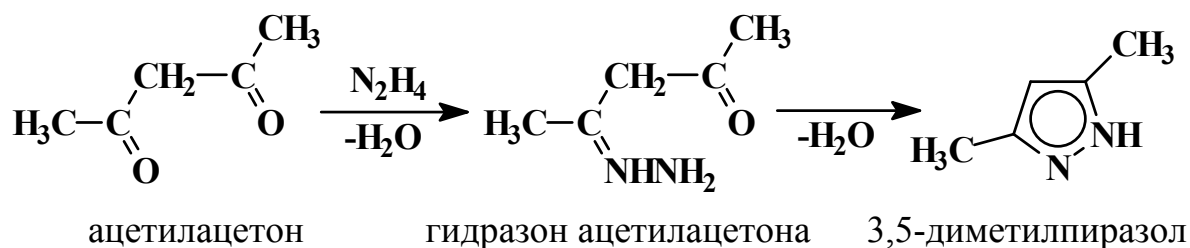
Сырой продукт плавится при 55 – 60 °С. После двукратной перекристаллизации из смеси этанол-вода (3:1 по объему) получают бесцветные кристаллы с  $T_{\text{пл}}$  58 – 60 °С и  $T_{\text{кип}}$  234 °С.

Выход 36 – 43 г (42 – 50%). УФ спектр в этаноле  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \varepsilon$ ): 253 нм (4,13).

Пояснения к синтезу и контрольные вопросы смотрите в предыдущем разделе «Пиррол».



### 2.7.6. Синтез 3,5-диметилпиразола

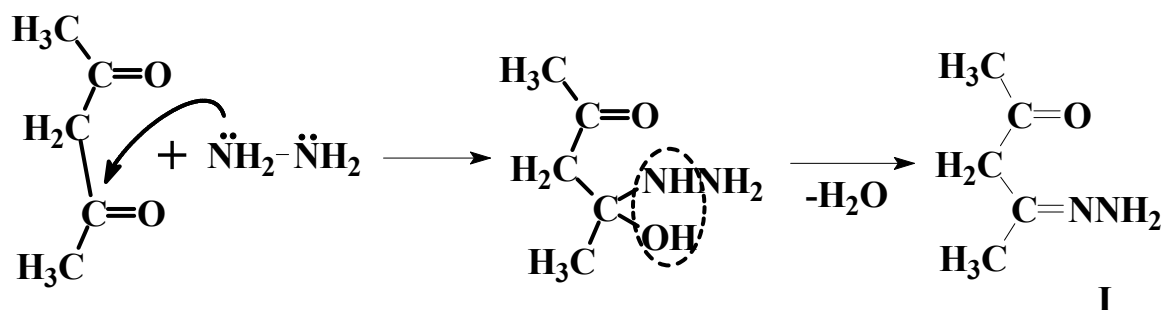


В 1 л колбе, снабженной капельной воронкой, термометром и мешалкой, растворяют 65,0 г (0,5 моль) сернокислого гидразина в 400 мл 10%-ного гидроксида натрия. Колбу охлаждают до 15 °С и прибавляют при перемешивании 50,0 г (0,5 моль) ацетилацетона, затем еще 1 час перемешивают при 15 °С. К содержимому колбы добавляют 200 мл воды, переносят в делительную воронку и взбалтывают со 125 мл эфира. Слои разделяют, и водный слой экстрагируют еще четыре раза порциями по 40 мл эфира. Объединенные эфирные вытяжки промывают насыщенным раствором хлорида натрия и сушат поташом. Эфир отгоняют, и остаток высушивают в вакууме. Для очистки продукт можно перекристаллизовать из петролейного эфира.

Выход 37 – 39 г (77 – 81 %).  $T_{\text{пл}}$  107 – 108 °С.

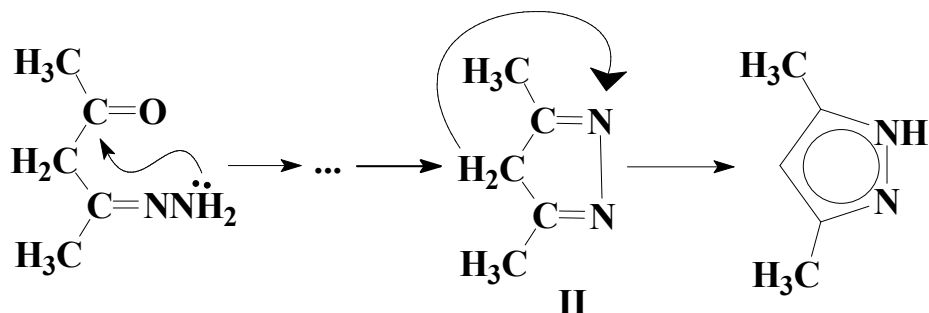
#### Пояснения к синтезу

Первая стадия реакции состоит в нуклеофильном присоединении азота гидразина по двойной связи С=О. Далее отщепляется молекула воды и образуется моногидразид ацетилацетона I:



который за счет неподеленной электронной пары второго атома азота вступает в аналогичные внутримолекулярные превращения с образованием промежуточного продукта II. Атомы азота

соединения II обладают сильными электроноакцепторными свойствами и ослабляют связи С-Н центрального метиленового звена. Миграция одного из атомов водорода группы СН<sub>2</sub> к атому азота ведет к образованию стабильной ароматической системы π-связей, что является движущей силой реакции изомеризации:



### Контрольные вопросы

1. Почему в этом синтезе используют сернокислую соль гидразина, а не сам гидразин?
2. После прибавления всей порции ацетилацетона к реакционной массе ее еще целый час перемешивают при 15 °С. Почему бы не нагреть смесь, например, до 45 °С и не закончить синтез за 5 минут?
3. Почему реакционную смесь по окончании реакции четырежды экстрагируют порциями эфира по 40 мл, а не один раз порцией в 160 мл?
4. Почему эфирный раствор промывают раствором соли, а не просто водой?

### 2.7.7. Синтез бензимидазола



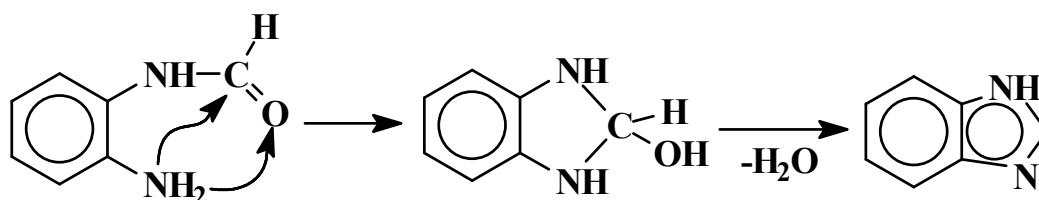
В 0,5 л круглодонную колбу помещают 54,0 г (0,5 моль) *o*-фенилендиамина и добавляют 32 мл (34,6 г, 0,75 моль) 90 % муравьиной кислоты. Смесь нагревают на водяной бане 2 ч, по-

сле охлаждения к ней медленно приливают 10 % раствор NaOH до щелочной реакции по лакмусовой бумажке. Сырой бензимидазол фильтруют на воронке Бюхнера и промывают холодной водой. Далее его растворяют в 750 мл кипящей воды, нагревают с 2 г активированного угля 15 мин и быстро фильтруют через обогреваемую воронку. Фильтрат охлаждают до 10 – 15 °С, продукт отфильтровывают, промывают холодной водой и высушивают при 100 °С.

Выход 49,0 – 50,5 г (83 – 85 %).  $T_{пл}$  170 – 172 °С.

### Пояснения к синтезу

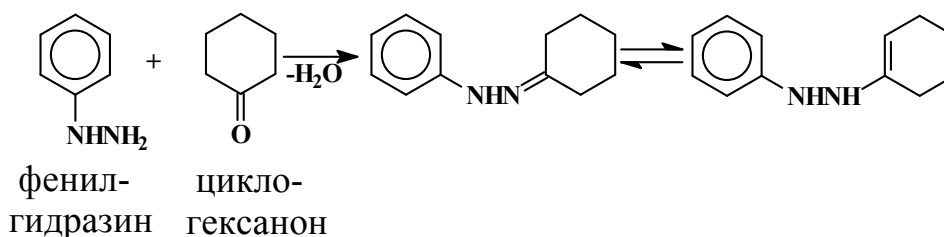
Первая стадия реакции – образование замещенного амида муравьиной кислоты. Вторая – разрыв двойной связи C=O с внутримолекулярным нуклеофильным присоединением аминогруппы и последующим отщеплением молекулы воды:

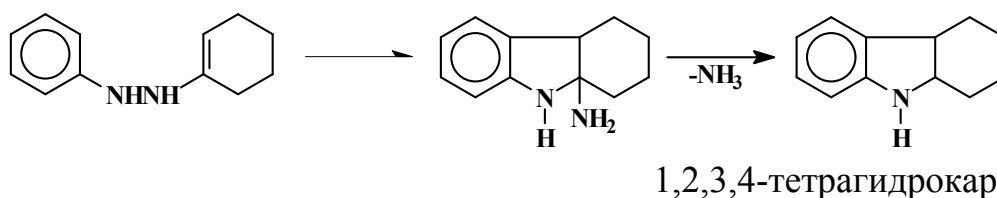


### Контрольные вопросы

1. Какие меры предосторожности надо предпринимать при хранении и использовании *o*-фенилендиамина?
2. Какой из изомеров диаминобензола окисляется легче?
3. Для чего подщелачивают реакционную массу по окончании реакции?
4. Почему бензимидазол растворяется в кипящей воде?

### 2.7.8. Синтез 1,2,3,4-тетрагидрокарбазола





В 1 л трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой, смешивают 98 г (1,0 моль) циклогексанона и 360 г (6,0 моль) уксусной кислоты. Содержимое колбы нагревают до кипения и при перемешивании добавляют за 1 час 108 г (1,0 моль) фенилгидразина. Смесь кипятят еще 1 час и переливают в стакан при перемешивании до затвердевания. Смесь охлаждают до 5 °С, фильтруют, осадок промывают водой (100 мл), а затем 75 % этанолом (100 мл). Сырой препарат сушат на воздухе в течение ночи и перекристаллизовывают из 700 мл метанола с активированным углем.

Выход 120 – 135 г (76 – 85 %).  $T_{пл}$  115 – 116 °С.

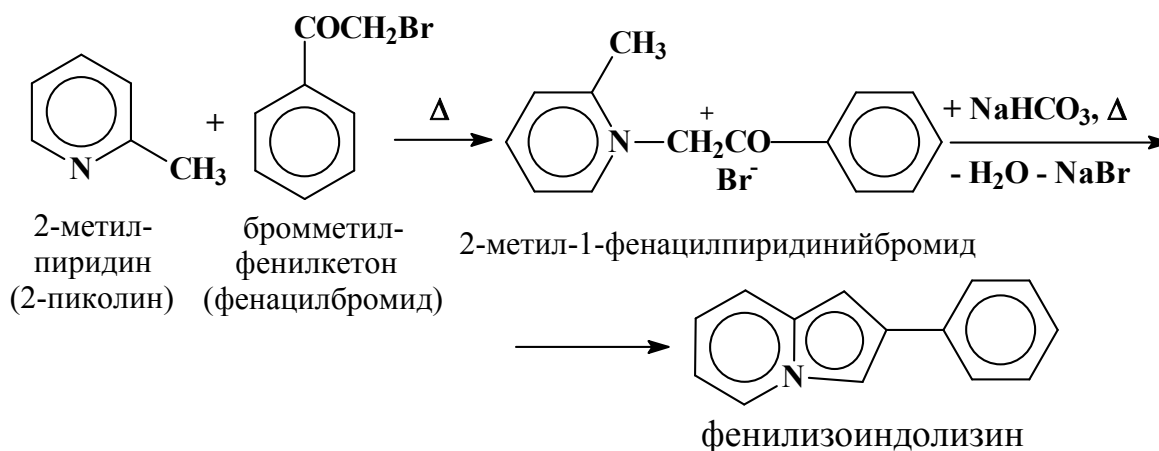
### Пояснения к синтезу

Реакция циклоконденсации, которая сопровождается внутримолекулярной нуклеофильной атакой *эндо*-положения активированной двойной связи *орто*-положением бензольного кольца с последующим элиминированием аммиака и образованием ароматической системы индола.

### Контрольные вопросы

1. Из чего и как получают циклогексанон?
2. Из чего и как получают фенилгидразин?

### 2.7.9. Синтез фенилизоиндолизина



**2-Метил-1-фенацилпиридиний бромид.** В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой, вносят 9,3 мл (0,1 моль)  $\alpha$ -пиколина и раствор 19,9 г (0,1 моль) фенацилбромида (**лакриматор, работать под тягой!**) в 20 мл ацетона. Смесь при перемешивании кипятят на водяной бане в течение 2-х часов и выпавший при охлаждении осадок четвертичной соли отфильтровывают, дважды промывают ацетоном и дважды – эфиром, порциями по 10 мл.

Выход 25,7 – 26,8 г (88 – 92 %),  $T_{пл}$  211 °С (с разложением).

**Фенилизоиндолизин.** Раствор 14,6 г (0,05 моль) 2-метил-1-фенацилпиридиний бромида в 250 мл воды кипятят при перемешивании в присутствии 6,3 г (0,075 моль) гидрокарбоната натрия 40 – 50 минут. Через 20 – 30 мин от начала кипения выпадает обильный белый осадок, который после окончания реакции и охлаждения реакционной смеси отфильтровывают, трижды промывают ледяной водой порциями по 20 мл и сушат при 100 °С.

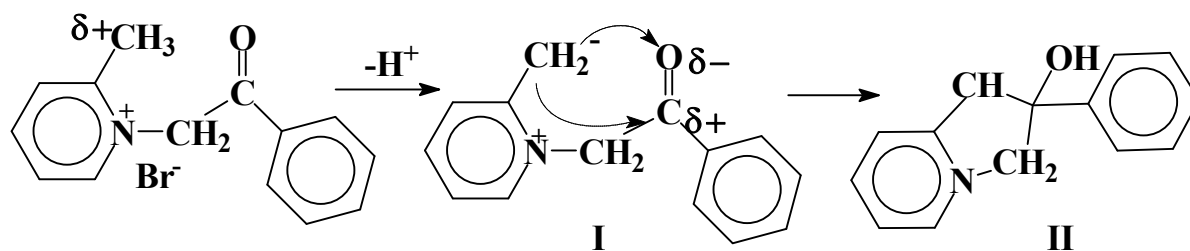
Выход 8,8 – 9,0 г (91 – 93 %).

Перекристаллизованный из этилового спирта продукт имеет  $T_{пл}$  210 – 211 °С.

### Пояснения к синтезу

Пиридин сравнительно легко вступает в реакции электрофильного присоединения по атому азота. Бромированный ацетофенон на атоме углерода группы  $\text{CH}_2$  под электроноакцепторным действием соседнего атома брома и карбонильной группы несет существенный положительный заряд и проявляет свойства электрофила.

В силу электроноакцепторного влияния положительно заряженного азота 2-метил-1-фенацилпиридиний бромид является достаточно сильной СН-кислотой. Кислотный разрыв связи С-Н метильной группы происходит под действием гидрокарбоната натрия:

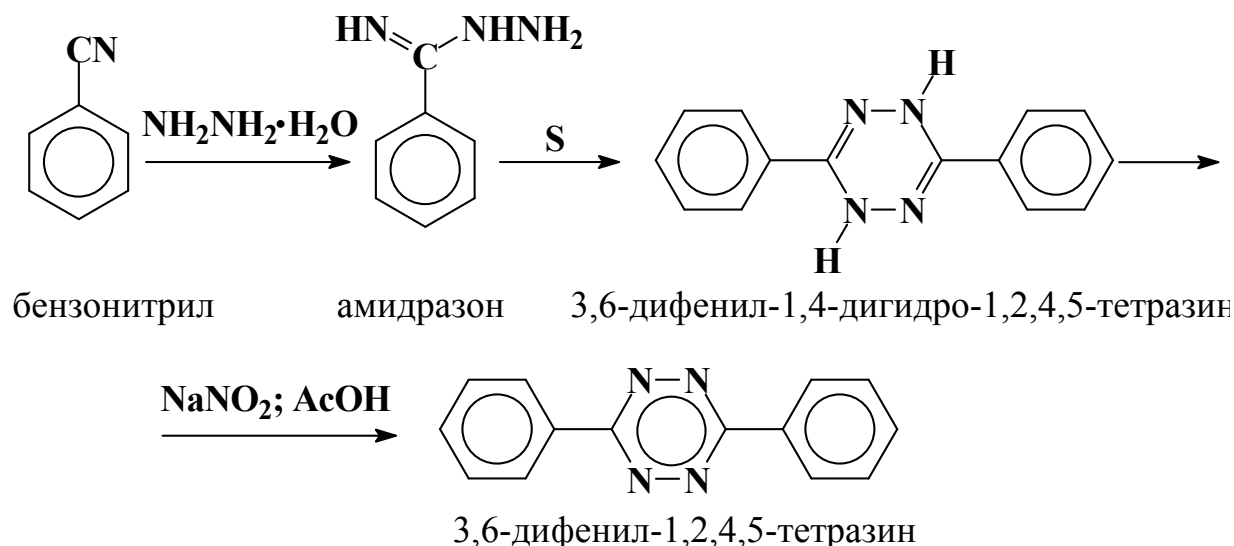


Разумеется, отрицательный заряд в значительной степени мигрирует с группы  $\text{CH}_2$  на атом азота, но структура **I** подчеркивает нуклеофильный характер образующегося соединения и демонстрирует суть последующей реакции циклизации с образованием спирта **II**, дегидратация которого дает конечный продукт – фенилизоиндолизин.

### Контрольные вопросы

1. Как Вы думаете, почему фенацилбромид оказывает раздражающее действие на слизистые оболочки?
2. Каким образом пиридин реагирует с электрофильными реагентами?
3. Какую роль выполняет сода при проведении второй стадии синтеза?
4. Какова движущая сила реакции дегидратации спирта **II**?

### 2.7.10. Синтез 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетразина



**3,6-Дифенил-1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин.** Синтез проводится под тягой. В круглодонную 200 мл колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 26 мл (~0,25 моль) бен-

зонитрила, 33 мл гидразингидрата, 5 г серы и 30 мл этанола. Верхний конец холодильника соединяют резиновой трубкой со склянкой Тищенко, заполненной концентрированным раствором щелочи для улавливания выделяющегося по реакции сероводорода. Колбу нагревают на водяной бане до начала кипения смеси, затем баню убирают, так как реакция идет самопроизвольно. При слишком бурном течении реакции колбу охлаждают заранее подготовленной баней с ледяной водой. После окончания бурной реакции смесь нагревают на водяной бане еще 1 – 1,5 ч. При этом реакционная масса затвердевает и превращается в желтый кристаллический «пирог». Ее охлаждают, фильтруют, осадок на фильтре промывают 50 % этанолом.

Выход 21 г (71 %).  $T_{пл}$  192 – 194 °С. Для очистки продукт можно перекристаллизовать из хлороформа.

**3,6-Дифенил-1,2,4,5-тетразин.** В химическом стакане тщательно суспендируют 11,8 г (0,05 моль) 3,6-дифенил-1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразина в 40 мл уксусной кислоты. При перемешивании небольшими порциями присыпают тонко измельченный нитрит натрия (6 – 7 г) до тех пор, пока желтый осадок исходного соединения не перейдет в краснофиолетовый продукт. В реакционную массу заливают 40 мл воды, осадок фильтруют, промывают водой и сушат на воздухе. Продукт хорошо кристаллизуется из хлороформа, этилацетата, этанола, бензола и диметилформамида.

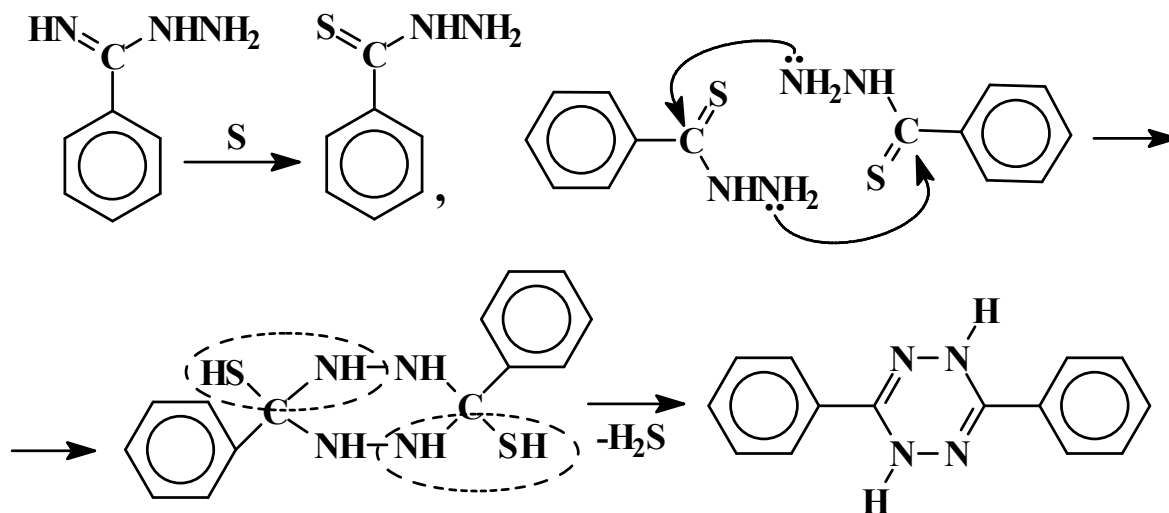
Выход 10,5 г (90 %),  $T_{пл}$  190 – 192 °С.

### Пояснения к синтезу

Наиболее простым способом синтеза 3,6-дизамещенных 1,2,4,5-тетразинов является взаимодействие нитрилов с гидразином. Продуктами этой реакции, протекающей через стадию образования амидразонов, являются 3,6-дизамещенные 1,4-дигидротетразины. Превращению амидразонов в дигидротетразины способствует сера. При окислении 1,4-дигидротетразинов хлорным железом, пероксидом водорода или нитритом натрия в уксусной кислоте образуются соответствующие тетразины.

Первая стадия реакции – типичная реакция нитрилов – нуклеофильное присоединение по тройной связи  $C\equiv N$ . Химизм

второй стадии не исследован, но, судя по тому, что в ее ходе выделяется сероводород, можно полагать, что сначала происходит замещение имино-группы =NH на серу с ее последующим отщеплением в ходе реакции присоединения-отщепления:



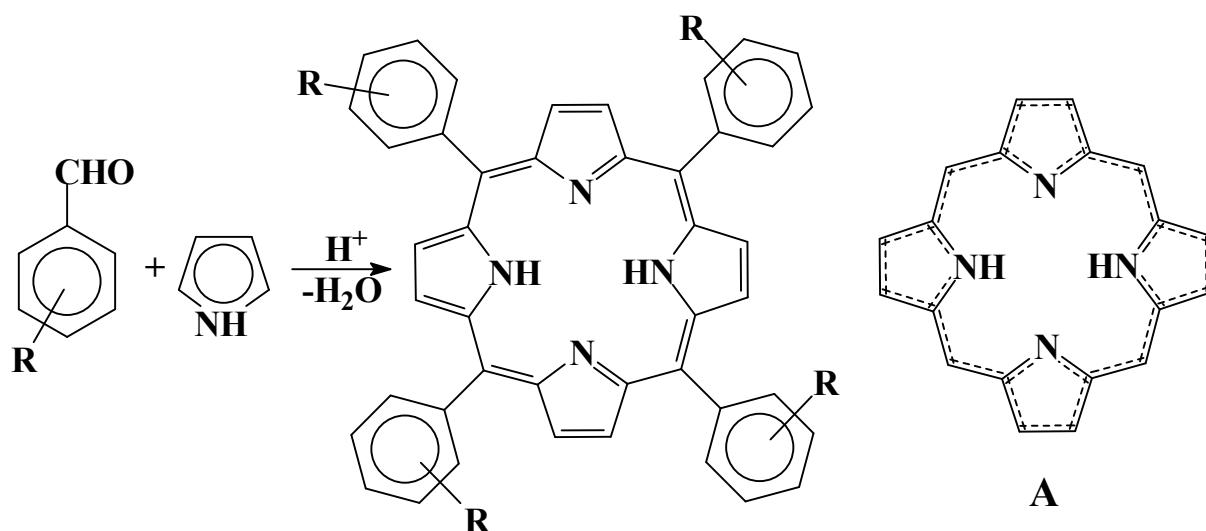
### Контрольные вопросы

1. Почему синтез проводят под тягой?
2. Представляют ли какую-либо опасность бензонитрил и гидразингидрат?
3. Каковы предполагаемые механизмы реакций, в результате которых образуется 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетразин?

### 2.7.11. 5,10,15,20-Тетрафенилпорфирины

Широко применяемая на практике методика синтеза тетрафенилпорфирина и его фенильных производных состоит в циклоконденсации пиррола с бензальдегидами, катализируемой кислотами:

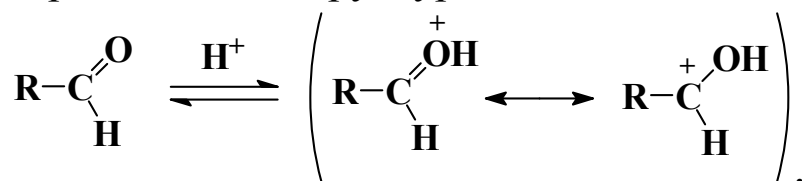




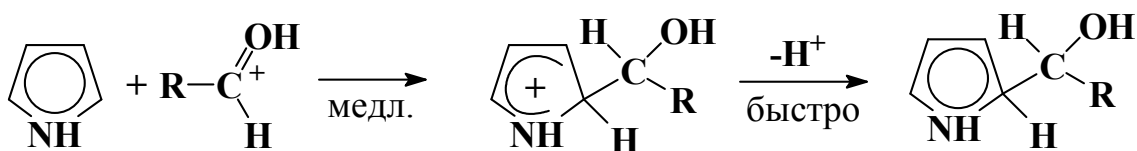
Чередующиеся простые и двойные связи центрального ядра молекулы приведены для наглядности, но следует понимать, что такое изображение молекулы не соответствует ее структуре. Порфирины – ароматические соединения, и все связи С-С в первом приближении имеют одинаковую длину 136 – 144 пм. Размеры связей С-Н и С-НН также близки и соответствуют ароматическому строению порфиринов. Поэтому целесообразно строение ядра порфиринов изображать, как это показывает структура А.

Пиррол неустойчив в присутствии кислот. Его протонирование ведет к неконтролируемому образованию смолистых полимерных продуктов переменного состава. Эта побочная реакция снижает выход порфиринов при конденсации пиррола с альдегидами.

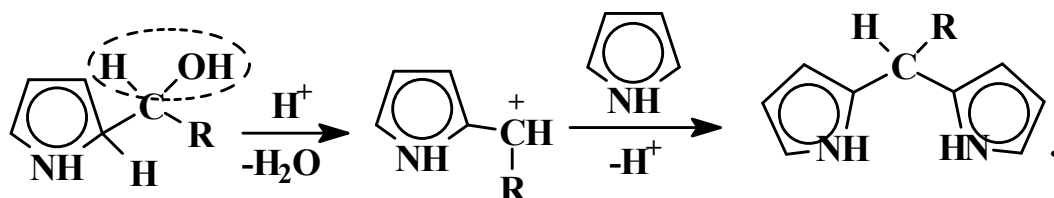
Механизм циклоконденсации, ведущей к образованию порфиринов, иллюстрирует представленная ниже схема. Протонирование альдегида резко увеличивает электрофильный характер карбонильного атома углерода, что наглядно показывает правая резонансная структура:



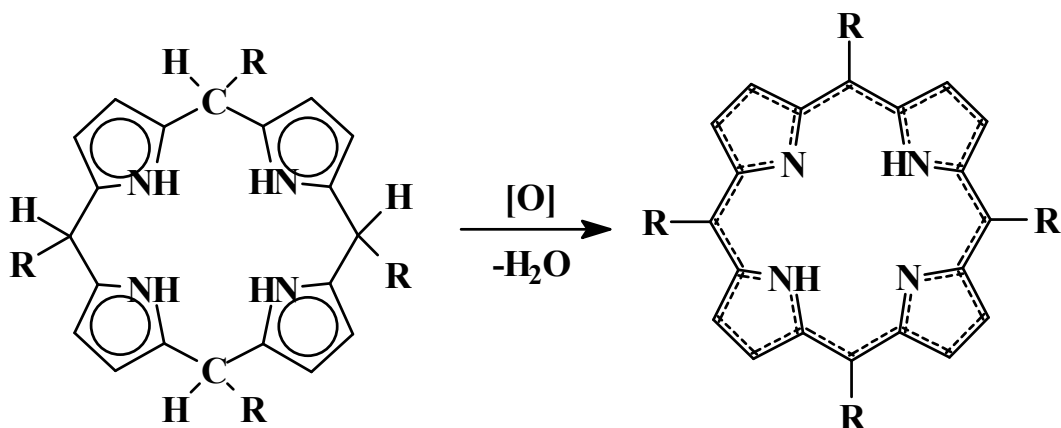
Типичные реакции пиррола – реакции электрофильного замещения, которые идут по  $\alpha$ -положению:



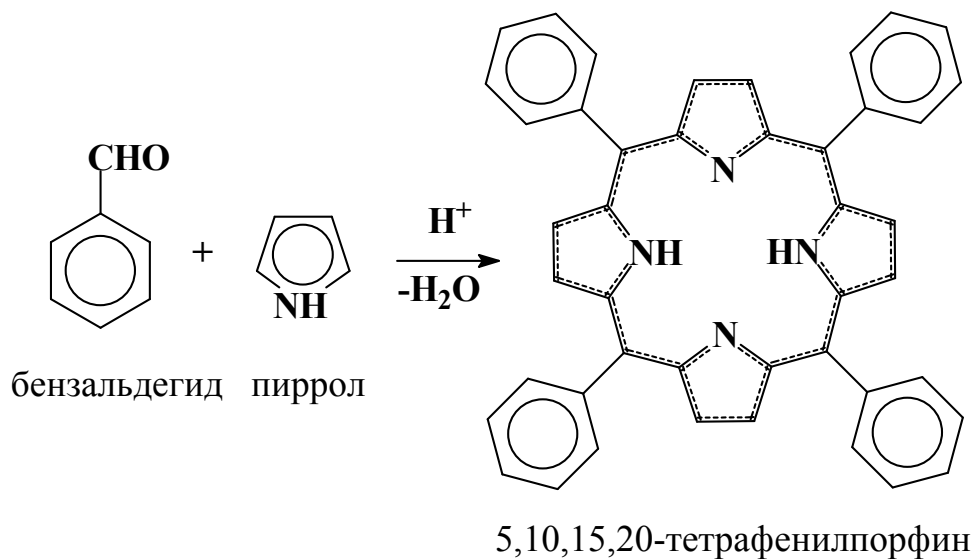
Образующийся спирт при каталитическом действии кислоты отщепляет воду с образованием нового электрофильного реагента, который, взаимодействуя с новой молекулой пиррола, образует замещенный  $\alpha,\alpha$ -дипирролилметан:



Повторение этих реакций ведет к образованию тетрамера пиррола. Если заместители R имеют сравнительно большие размеры, например, фенил, тетрамер приобретает свернутую конформацию, благоприятствующую реакции циклизации. При этом образуется порфириноген, который быстро окисляется кислородом воздуха и превращается в порфирин:



### 2.7.12. Синтез 5,10,15,20-тетрафенилпорфина



Синтез можно осуществить, используя в качестве растворителя уксусную (способ А) и пропионовую кислоту (способ Б).

Способ А. В 500 мл трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, термометром и трубкой для подвода воздуха, доходящей до дна, смешивают 1,34 г (22 ммоль) свежеперегнанного пиррола, 140 г ледяной уксусной кислоты и 70 мл пиридина. Смесь разогревается до 40 – 50 °С и к ней через обратный холодильник приливают 2,33 г (25 ммоль) бензальдегида. Колбу медленно нагревают до температуры кипения (135 – 140 °С). Если температура меньше 135 °С, часть растворителя следует отогнать, используя прямой водяной холодильник. Смесь кипятят 30 мин, усиливают поток воздуха и кипятят еще 20 мин. После охлаждения реакционную массу выдерживают при комнатной температуре не менее трех дней, порфирин отфильтровывают и промывают на фильтре небольшим количеством этанола.

Выход 0,75 г (22 %). Для тонкой очистки используют метод адсорбционной хроматографии.

Способ Б. В 500 мл колбу, снабженную обратным холодильником, заливают 300 мл пропионовой кислоты, 5,6 мл (80 ммоль) свежеперегнанного пиррола и 8 мл (80 ммоль) бензальдегида. Смесь кипятят 30 мин, охлаждают до комнатной темпе-

ратуры, фильтруют. Осадок на фильтре тщательно промывают сначала метанолом, а затем горячей водой. Пурпурные кристаллы высушивают на воздухе и затем прогревают в вакууме водоструйного насоса при 100 °С для удаления адсорбированной пропионовой кислоты.

Выход 2,5 г (20 %).

#### **Хроматографическая очистка тетрафенилпорфина.**

Порфирин предварительно растворяют в минимальном количестве хлороформа. В нижнюю часть хроматографической колонки диаметром ~2 см и длиной 35 – 40 см помещают небольшой ватный тампон. Заткнув выход из колонки, в нее заливают хлороформ на 2/3 высоты колонки и затем тонкой струйкой засыпают оксид алюминия для хроматографии III степени активности. Поверх адсорбента укладывают кружочек фильтровальной бумаги по диаметру колонки, выход колонки освобождают и, когда верхний уровень хлороформа опустится до поверхности фильтровальной бумаги, осторожно, чтобы не размывать верхний слой оксида алюминия, приливают раствор порфирина. Как только верхний уровень раствора опустится до фильтровальной бумаги, начинают аккуратно приливать хлороформ так, чтобы поверхность адсорбента постоянно была покрыта растворителем.

В верхнем тонком слое оксида алюминия адсорбируются полимерные примеси бурого цвета. По мере продвижения по колонке происходит постепенное разделение тетрафенилпорфина (красно-коричневая зона) и тетрафенилхлорина (зеленая зона), первым вымывается (элюируется) хлорин. После того как сойдет его зона, приемный стакан заменяют и собирают раствор тетрафенилпорфирина, который далее упаривают досуха.

Электронный спектр поглощения (ЭСП) тетрафенилпорфина в хлороформе,  $\lambda_{\max}$ , (lg  $\epsilon$ ): 647 (3,63), 590 (3,78), 550 (3,89), 516 (4,27), 419 (5,65).

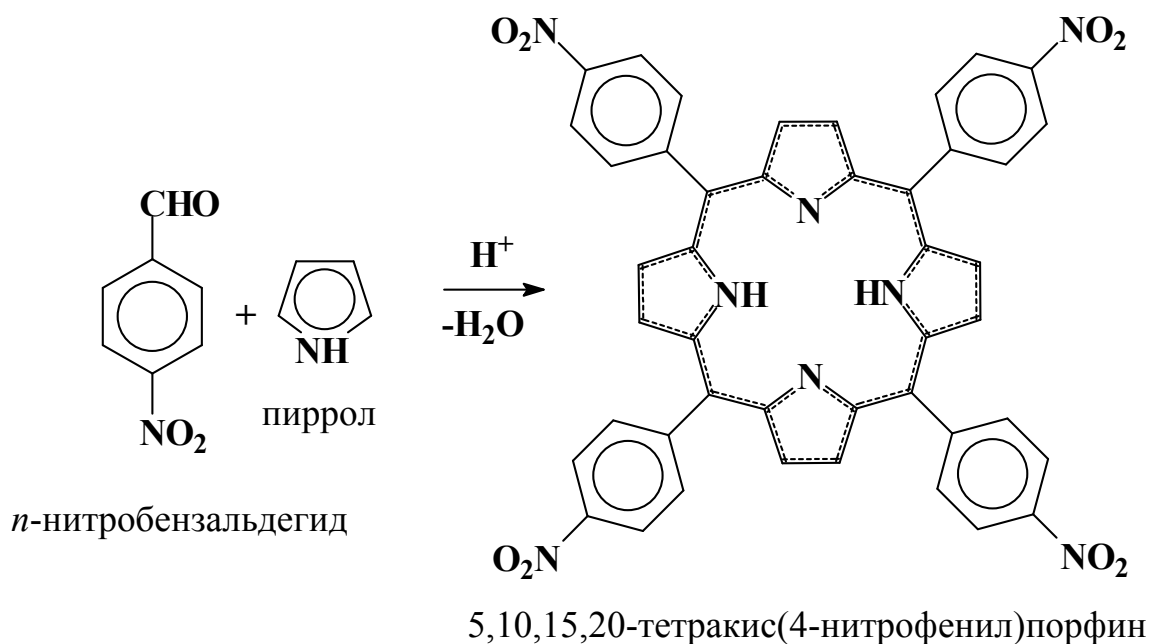
#### **Пояснения к синтезу**

Уксусная кислота – крупнотоннажный продукт органического синтеза и, соответственно, дешевле пропионовой, поэто-

му при необходимости синтеза большого количества тетрафенилпорфина предпочтителен метод А. Но непосредственно в результате синтеза в уксусной кислоте получается порфирин в виде очень мелких кристаллов, которые адсорбируют на своей поверхности много побочных полимерных продуктов конденсации и очень медленно фильтруются. Поэтому для образования крупнокристаллического осадка тетрафенилпорфина требуется длительное выдерживание его над маточным раствором. Мелкие кристаллы имеют высокую поверхностную энергию и, соответственно, более высокую растворимость. Они растворяются в маточном растворе и вновь кристаллизуются с образованием крупных кристаллов.

Контрольные вопросы см. на с. 231.

### 2.7.13. Синтез 5,10,15, 20-тетракис(4'-нитрофенил)порфина



В круглодонной 100 мл колбе смешивают 15 мл бензола, 1,5 г (10 ммоль) *n*-нитробензальдегида, 35 мл уксусной кислоты и 0,7 мл (10 ммоль) пиррола. Смесь кипятят 2 часа, осадок отфильтровывают на фильтре Шотта, промывают метанолом до полного обесцвечивания фильтрата и сушат около 16 часов.

Для очистки к осадку добавляют 1 мл трифторуксусной кислоты, разбавляют 20 мл хлороформа, осадок отфильтровывают, промывают хлороформом с добавкой 5 % CF<sub>3</sub>COOH до

исчезновения зеленой окраски фильтрата. Фильтрат нейтрализуют диэтиламином до изменения окраски на коричневую и осадок порфирина отфильтровывают, промывают хлороформом и высушивают при 70 °С на воздухе. Выход 0,51 г (24 %).

ЭСП в хлороформе,  $\lambda_{\max}$ , ( $\lg \varepsilon$ ): 650 (3,55), 592 (3,73), 552 (3,88), 518 (4,18), 426 (4,36).

### Пояснения к синтезу

Синтез порфирина сопровождается образованием ряда побочных продуктов. Их удаляют в два приема. Полярные примеси, в том числе примеси со свойствами оснований, растворяют, промывая осадок порфирина на фильтре метанолом. Примеси, обладающие кислотными свойствами, удаляют, используя основные свойства порфирина и его малую растворимость в растворителях нейтрального характера.

При действии очень сильной трифторуксусной кислоты 5,10,15,20-тетракис(4-нитрофенил)порфин подвергается протонированию по двум центральным атомам азота. В протонированной форме он растворяется в хлороформе и в его смесях с  $\text{CF}_3\text{COOH}$ . Диэтиламин нейтрализует трифторуксусную кислоту, при этом зеленая кислая форма порфирина  $\text{H}_4\text{P}^{2+}$  превращается в нерастворимую нейтральную  $\text{H}_2\text{P}$ . Цвет раствора при этом меняется от зеленого до коричневого и выпадает осадок порфирина.

Контрольные вопросы см. на с. 231.

#### 2.7.14. Синтез 5,10,15,20-тетракис(4'-бромфенил)порфина

В круглодонной 100 мл колбе смешивают 1,85 г (10 ммоль) *n*-бромбензальдегида, 0,7 мл (10 ммоль) пиррола, 1,7 мл (18 ммоль) уксусного ангидрида, 15 мл бензола и 35 мл уксусной кислоты. Смесь кипятят 2 часа, осадок отфильтровывают, промывают метанолом до полного обесцвечивания фильтрата и сушат около 16 часов при комнатной температуре. Выход 0,76 г (32,5 %).

Тонкую очистку осуществляют хроматографически. Адсорбент – оксид алюминия III степени активности, растворитель – хлороформ.

## Контрольные вопросы

1. Почему пиррол называют ацидофобным соединением?
2. Каков предполагаемый механизм реакций циклоконденсации пиррола с альдегидами?
3. Как Вы полагаете, с каким альдегидом при его конденсации с пирролом выход порфирина окажется выше: формальдегид, ацетальдегид или бензальдегид и почему?
4. Какой конечный продукт получится при конденсации пиррола с бензальдегидом, если реакцию проводить в инертной атмосфере, например аргона?
5. В каких случаях целесообразно использовать в качестве растворителя при синтезе порфиринов уксусную, а в каких пропионовую кислоту?
6. Каким способом проводят очистку тетрафенилпорфина и его тетранитропроизводного?
7. Порфирины – амфотерные соединения. Как меняются кислотно-основные свойства в ряду тетрафенилпорфин, его тетранитро- и тетрабром-производные?

## ПРИЛОЖЕНИЕ

**Таблица 1 .** Плотности и концентрации растворов серной кислоты при 20 °С [6].

$d$ , г/мл	Концентрация		$d$ , г/мл	Концентрация		$d$ , г/мл	Концентрация	
	%	г/л		%	г/л		%	г/л
1,01	1,731	17,49	1,30	39,68	515,8	1,60	69,09	1105
1,02	3,242	33,07	1,32	41,95	553,8	1,62	70,82	1148
1,03	4,746	48,87	1,34	44,17	591,9	1,64	72,52	1190
1,04	6,237	64,86	1,36	46,33	630,1	1,66	74,22	1232
1,05	7,704	80,92	1,38	48,45	668,6	1,68	75,92	1275
1,10	14,73	162,0	1,40	50,50	707,0	1,70	77,63	1320
1,12	17,43	195,2	1,42	52,51	745,7	1,72	79,37	1365
1,135	19,42	220,4	1,44	54,49	784,6	1,74	81,16	1412
1,17	23,95	280,2	1,46	56,41	823,6	1,76	83,06	1461
1,19	26,47	314,9	1,48	58,31	863,0	1,78	85,16	1516
1,20	27,72	332,6	1,50	60,17	902,5	1,80	87,69	1578
1,22	30,18	368,2	1,52	62,00	942,4	1,82	91,11	1659
1,24	32,61	404,4	1,54	63,81	982,8	1,825	92,25	1684
1,26	35,01	441,2	1,56	65,59	1023	1,830	93,64	1713
1,28	37,36	478,2	1,58	67,35	1064	1,835	95,72	1757



**Таблица 2 .** Плотности и концентрации растворов азотной и соляной кислот при 20 °С [6].

Азотная кислота						Соляная кислота		
$d$ , г/см <sup>3</sup>	Концентрация		$d$ , г/см <sup>3</sup>	Концентрация		$d$ , г/см <sup>3</sup>	Концентрация	
	%	г/л		%	г/л		%	г/л
1,01	2,164	21,85	1,26	42,14	530,9	1,01	2,364	23,87
1,02	3,982	40,61	1,28	45,27	579,4	1,02	4,388	44,74
1,03	5,784	59,57	1,30	48,42	629,5	1,03	6,433	66,25
1,04	7,530	78,32	1,32	51,71	682,4	1,04	8,490	88,27
1,05	9,259	97,22	1,34	55,13	738,5	1,05	10,52	110,4
1,10	17,58	193,3	1,36	58,78	799,0	1,10	20,39	224,2
1,12	20,79	232,9	1,38	62,70	865,1	1,12	34,25	271,6
1,135	23,16	262,8	1,40	66,97	937,6	1,135	27,18	308,4
1,17	28,51	333,5	1,42	71,63	1017	1,17	34,18	399,9
1,19	31,47	374,5	1,44	76,71	1105	1,19	38,32	455,8
1,20	32,94	395,3	1,46	82,39	1203			
1,22	35,93	438,3	1,48	89,07	1318			
1,24	39,02	483,8	1,50	96,73	1450			

**Таблица 3.** Плотности и концентрации водных растворов гидроксидов натрия и калия при 20 °С [6].

$d$ , г/см <sup>3</sup>	NaOH		KOH	
	%	г/л	%	г/л
1,005	0,602	6,040	0,743	7,463
1,025	2,39	24,44	2,93	30,07
1,050	4,65	48,88	5,66	59,48
1,075	6,93	74,48	8,36	89,78
1,100	9,19	101,1	11,03	121,2
1,125	11,46	129,0	13,66	153,7
1,150	13,73	157,9	16,26	186,8
1,175	15,99	187,9	18,84	221,1
1,200	18,25	219,0	21,38	256,4
1,225	20,53	251,4	23,87	292,3
1,250	22,82	285,2	26,34	329,4
1,275	25,10	320,0	28,77	367,0
1,300	27,41	356,2	31,15	405,1
1,325	29,73	393,9	33,50	443,8
1,350	32,10	433,2	35,82	483,7
1,375	34,52	474,4	38,10	524,1
1,400	36,99	518,0	40,37	565,0
1,425	39,49	562,8	42,60	607,1
1,450	42,07	610,0	44,79	649,7
1,475	44,69	659,2	46,96	693,0
1,500	47,33	710,0	49,10	736,7
1,525	49,97	762,0	51,22	781,1

**Таблица 4.** Характеристические частоты в инфракрасных спектрах

Группа	Интервал частот, см <sup>-1</sup>	Примечание
Валентные колебания С-Н		
-С-Н	2985 – 285 с	Алканы
-С-Н	3100 – 3000	Циклоалканы
=СН <sub>2</sub>	3095 – 3075 ср	Алкены
=СR-Н	3040 – 3010 ср	Алкены
-С-Н	3030 пер	Ароматические соединения
≡ С-Н	3300 с	Алкины
-СОН	2900 – 2820 ср 2775 – 2700 сл	Альдегиды
О-СН <sub>3</sub>	2820 – 2810	Эфиры
Н-СН <sub>3</sub>	2820 – 2780	Амины и амиды
Деформационные колебания СН		
-СН <sub>3</sub>	1470 – 1430 с	Антисимметричные
	1380 – 1370 с	Симметричные
-С(СН <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	1385 – 1380 с	
	1370 – 1365 с	
	1395 – 1385	
-С(СН <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1365 с	
	1485 – 1445	Ножничное
=СН <sub>2</sub>	1305	Верное
	1250	Крутильное
	720	Маятниковое
≡ С-Н	1340 сл	
	1420-1410 с	
-СН=СН <sub>2</sub>	1390-1300 пер	Плоскостное
	995-985 с	Внеплоскостное
	995-905 с	Внеплоскостное
	915-905	Внеплоскостное
С=СН <sub>2</sub>	1420-1410 сл	Плоскостное
	895-885 с	Внеплоскостное

Группа	Интервал частот, см <sup>-1</sup>	Примечание
HC=CH <sub>2</sub>	1310 – 1295	Плоскостное
	970 – 960 с	Внеплоскостное
CH=CH-	840 – 790 с	
Внеплоскостные колебания ароматических связей С-Н		
	750 пер, с; 700 пер	Пять атомов водорода
	770 – 735 с	Четыре атома Н <i>o</i> -изомер
	900 – 860 ср; 810 – 750	Четыре атома Н <i>m</i> -изомер
	860 – 800 с	Четыре атома Н <i>n</i> -изомер
	810 – 750 с	Три соседних атома Н
	860 – 800 с	Два соседних атома Н
	900 – 860	Один атом Н
Валентные колебания Х-Н		
О-Н	3650 – 3590 с	Мономерные спирты и фенолы
	3550 – 3200 ш, с	Ассоциированные спирты и фенолы
О-Н...О	3200 – 2500 ш	Внутримолек. 5- и 6-членные циклы
	2700 – 2500 ш	Карбоновые кислоты димерные
	3500	Карбоновые кислоты мономерные
NH <sub>2</sub>	3400	Свободная
NH <sub>2</sub> ...N	3350, 3180	
-NH-	3500-3300	Свободная
>NH...N	3320-3140	
S-H	2600-2500 сл	
Деформационные колебания N-H		
-NH <sub>2</sub>	1650-1590 с	Вторичные амиды, у аминов очень слаба
-NH-	1570-1510	

Группа	Интервал частот, см <sup>-1</sup>	Примечание
Валентные колебания С-Х		
C-O	1200-1100 с	
C-N	1360-1250 с	Ароматические амины
C-F	1400-1000 с	
C-Cl	800-600 с	
C-Br	600-500 с	
C-I	< 500 с	
Валентные колебания двойных связей		
C=C	1670-1640	Изолированная
C=C	1640-1600 с	Сопряженная
C=C	1900-1780	В циклопропенах
C=C	1790-1730	В метиленциклопропанах
C=C=C	1950	
	1060	
C=O	1750-1700 с	Насыщенные альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и сложные эфиры
	1705-1660 с	Ароматические карбонильные соединения
	1700-1630 с	Амиды
	1870-1740 с	Ангидриды кислот. Две полосы с разностью частот 65 см <sup>-1</sup>
C=N	1690-1630 пер	
N=N	1630-1575 пер	
O-N=O	1680-1610	
C-N=O	1600-1500 с	
N-N=O	1500-1430 с	
S=O	1070-1036	Сульфоксиды
Валентные колебания бензольного кольца		
	1600 пер	
	1580	
	1500 пер	
	1450	

Группа	Интервал частот, см <sup>-1</sup>	Примечание
Валентные колебания тройных связей		
C≡C	2140-2100	Концевая
C≡C	2260-2190	Неконцевая
C≡N	2260-2220	
C≡N <sup>+</sup>	2300-2230	Ароматические соли диазония
Валентные колебания групп XY <sub>2</sub>		
-NO <sub>2</sub>	1570-1500 с	Ароматические нитросоединения
	1370-1300 с	
-SO <sub>2</sub> -	1400-1350 с	Ароматические сульфоны
	1160-1140 с	
-CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1610-1550 с	Анионы карбоновых кислот
	1400-1300 с	

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шабаров, Ю. С. Органическая химия / Ю. С. Шабаров. — 5-е изд. стер. — СПб.: Лань, 2011. — 848 с.
2. Березин, Б. Д. Органическая химия / Б. Д. Березин, Д. Б. Березин. — 2-е изд. — М.: Юрайт, 2012. — 768 с.
3. Петров, А. А. Органическая химия / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Г. Трощенко; под ред. М. Д. Стадничука. — 5 изд., перераб. и доп. — СПб.: Иван Федоров, 2002. — 662 с.
4. Справочник химика. В 5 т. Т. I. — 3 изд., испр. — Л.: Химия, 1971. — 1071 с.
5. Справочник химика. В 5 т. — Т. II. — 3 изд., испр. — Л.: Химия, 1971. — 1168 с.
6. Справочник химика. В 5 т. — Т. III. — 3 изд., испр. — М.-Л.: Госхимиздат, 1964. — 1006 с.
7. Свойства органических соединений. Справочник / Под ред. А. А. Потехина. — Л.: Химия, 1984. — 520 с.
8. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник. / Под ред. А. А. Потехина и А. И. Ефимова. — 3 изд. перераб. и доп. — Л.: Химия, 1991. — 432 с.
9. Органикум. Пер. с нем. Т. I. — М.: Мир, 1992. 487 с.
10. Органикум. Пер. с нем. Т. II. — М.: Мир, 1992. 472 с.
11. Беллами, Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. / Л. Беллами — М.: Мир, 1971.
12. Количественная оценка реакционной способности сопряженных и ароматических углеводородов с применением метода ВМО: Методические указания / Сост. Б. Г. Гнедин, И. А. Попкова. Ивановский хим.-технол. институт. Иваново. 1990. — 36 с.

Учебное издание

Голубчиков Олег Александрович

Органический практикум

Учебное пособие

Редактор О. А. Соловьева

Подписано в печать 3.12.2014. Формат 60x84 1/16.

Бумага писчая. Усл. печ. л. 13,95.

Тираж 150 экз. Заказ 2014.

ФББОУ ВПО «Ивановский государственный химико-  
технологический университет»

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры эконо-  
номики и финансов ФББОУ ВПО «ИГХТУ»  
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7