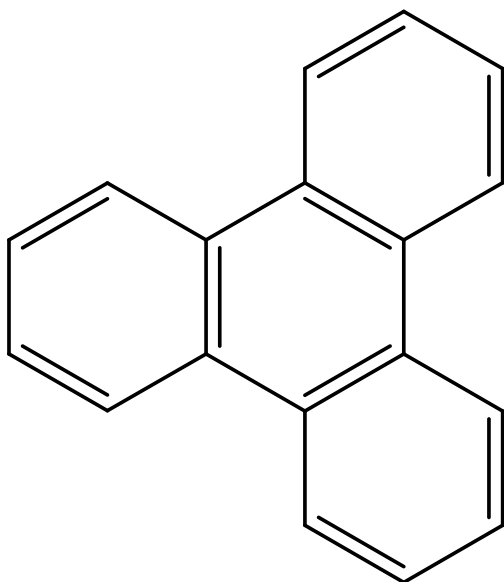


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ І СПОРТУ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»
КАФЕДРА ФІЗИЧНОЇ І ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

Органічна хімія

Посібник до виконання
лабораторних робіт

Бєляєва О.О., Мисик Д.Д.



Розглянуто:
на засіданні кафедри
фізичної і органічної хімії
протокол №1 від 21.08.2012

Затверджено:
на засіданні навчально-видавничої
ради ДонНТУ
протокол № 5 від 22.11.2012

УДК 547.03

Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з органічної хімії.
Укладачі: Д.Д. Мисик, О.О. Беляєва. – Донецьк: ДонНТУ, 2012. – 52 с.

Укладачі: О.О. Беляєва, доц.
Д.Д. Мисик, доц.

Рецензент: Л.І. Рубльова, доц.

Відповідальний
за випуск: Ю.Б. Висоцький, проф.

ЗМІСТ

Вступ.....	4
1. Синтез ненасичених сполук на основі реакцій елімінування.....	5
1.1 Синтез циклогексену.....	7
Контрольні питання.....	9
2. Синтези на основі реакцій нуклеофільного заміщення у sp^3 -Карбону.....	10
2.1 Синтез брометану.....	14
2.2 Синтез 1-бромбутану.....	15
2.3 Синтез 2-хлор-2-метилпропану.....	16
Контрольні питання.....	16
3. Синтези на основі реакцій нуклеофільного заміщення у sp^2 -атому карбону оксосполук, карбонових кислот та їх похідних з нуклеофільними реагентами.....	18
3.1 Синтез бутилацетату ацилуванням 1-бутанолу оцтовою кислотою.....	22
3.2 Синтез ізо-амілового спирту лужним гідролізом ізо-амілацетату.....	24
3.3 Синтез ацетоноксиму конденсацією ацетону з гідроксиламіном.....	25
Контрольні питання.....	26
4. Синтези на основі реакцій окиснення та відновлення.....	27
4.1 Синтез бензойної кислоти окисненням толуєну.....	34
4.2 Синтез адипінової кислоти окисненням циклогексанолу.....	36
4.3 Синтез сульфату аніліну відновленням нітробензену.....	37
Контрольні питання.....	39
5. Синтези на основі реакцій електрофільного заміщення в ароматичному ядрі.....	40
5.1 Синтез сульфанілової кислоти сульфуванням сульфату аніліну.....	44
5.2 Синтез β -нафталенсульфонату натрію сульфуванням нафталену.....	45
5.3 Синтез пара-толуенсульфо кислоти сульфуванням толуєну з азеотропною відгонкою води.....	46
5.4 Синтез пара-нітроацетаніліду нітруванням ацетаніліду.....	47
5.5 Синтез пара-нітроаніліну кислотним гідролізом пара-нітроацетаніліду.....	48
Контрольні питання.....	48
6. Синтези на основі реакцій діазотування та азосполучення.....	49
6.1 Синтез β -нафтолоранжу реакцією азосполучення.....	51
Контрольні питання.....	52
Список рекомендованої літератури.....	52

ВСТУП

Органічна хімія вивчає будову і хімічні властивості важливих класів органічних сполук, груп природних біологічно активних сполук, а також біополімерів і їх структурних компонентів.

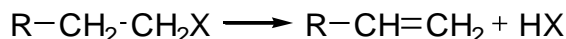
Курс органічної хімії побудовано на єдиній теоретично основі, що базується на уявленнях про електронну і просторову будову органічних сполук і механізмах їх хімічних перетворень, що дозволяє заложити у студентів основи хімічного мислення і сприятиме розвитку орієнтації у проблемі «структура-властивості».

Мета курсу «Органічна хімія» - формування на основі сучасних наукових досягнень про закономірності хімічних перетворень органічних сполук в взаємозв'язку з їх будовою; формування вміння оперувати хімічними формулами органічних сполук, виділяти в молекулах реакційних центрів і визначати їх потенційну реакційну здатність, що проявляється в різних умовах і середовищах, а також пропонувати шляхи установлення їх будови на базі хімічних і фізико-хімічних методів.

1. СИНТЕЗ НЕНАСИЧЕНИХ СПЛУК НА ОСНОВІ РЕАКЦІЙ ЕЛІМІНУВАННЯ

Елімінування – це хімічне перетворення, що супроводжується вилученням з молекули іншої частинки і утворенням органічних сполук з кратними подвійними та потрійними зв'язками або циклами. В разі перебігу реакції елімінування від органічної сполуки відщеплюються прості або складні речовини і в більшості випадків утворюються ненасичені сполуки.

Схема 1.1

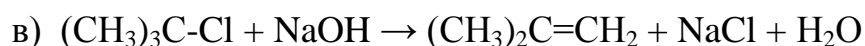
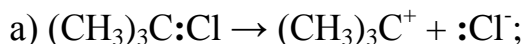


За природою сполук, що вилучаються, реакції елімінування діляться на дегідрування, дегідратацію, дегідрогалогенування, дегалогенування та інші.

Реакції елімінування можуть перебігати як постадійно (механізм E1), так і в одну стадію (механізм E2).

В реакціях мономолекулярного елімінування (E1), що перебігають через окремі елементарні реакції, швидкість реакції визначається найбільш повільною стадією і залежить тільки від концентрації вихідної сполуки (субстрату А) в першому ступені (швидкість реакції визначається залежністю $V=k[A]^1$). Так, при дегідрохлоруванні 2-хлор-2-метилпропану у повільній стадії дисоціації, що супроводжується гетеролітичним розривом ковалентного зв'язку C:Cl, утворюється карбокатион (реакція а). Наступна реакція відокремлення протону (б) від триметилкарбокатиону є швидкою.

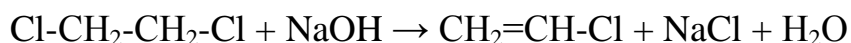
Схема 1.2



Сумарне рівняння реакції утворення 2-метилпропену за участю гідроксиду натрію відображає рівняння (в) схеми 1.2.

У випадку елімінування по механізму E2, яке має місце при дегідрохлоруванні 1,2-дихлоретану під дією спиртового розчину гідроксиду натрію, швидкість реакції залежить як від концентрації субстрату, так і реагенту (гідроксиду натрію) з сумарним показником, що дорівнює двом (швидкість реакції визначається залежністю $V=k[A]^1[B]^1$), тобто перетворення відбувається в одну стадію без попередньої стадії дисоціації (схема 1.3)

Схема 1.3

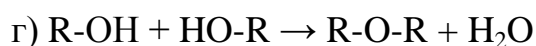
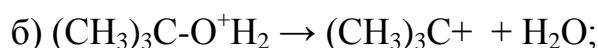


Елімінування являє собою процес зворотний приєднанню: гідруванню, гідратації, галогенуванню, гідрогалогенуванню.

Дегідратація спиртів

Одним із поширених методів синтезу ненасичених сполук є реакція дегідратації спиртів. Дегідратація спиртів відбувається під дією кислотних каталізаторів. У присутності сильних кислот можна легко відщепити воду від спиртів в рідкій фазі. Легкість елімінування води зростає при переході від первинного до третинного спирту, так як дегідратація відбувається головним чином по E1-механізму. Згідно цього механізму активація молекули спирту відбувається в результаті реакції приєднання протону з утворенням алкоксоній катіону (*трет-бутилоксоній* в реакції а). В лімітуючій стадії алкоксоній катіон розкладається на карбокатион і воду (реакція б). Завершується перетворення, як уже відзначалося вище, швидким розпадом карбокатиону (реакція в).

Схема 1.4



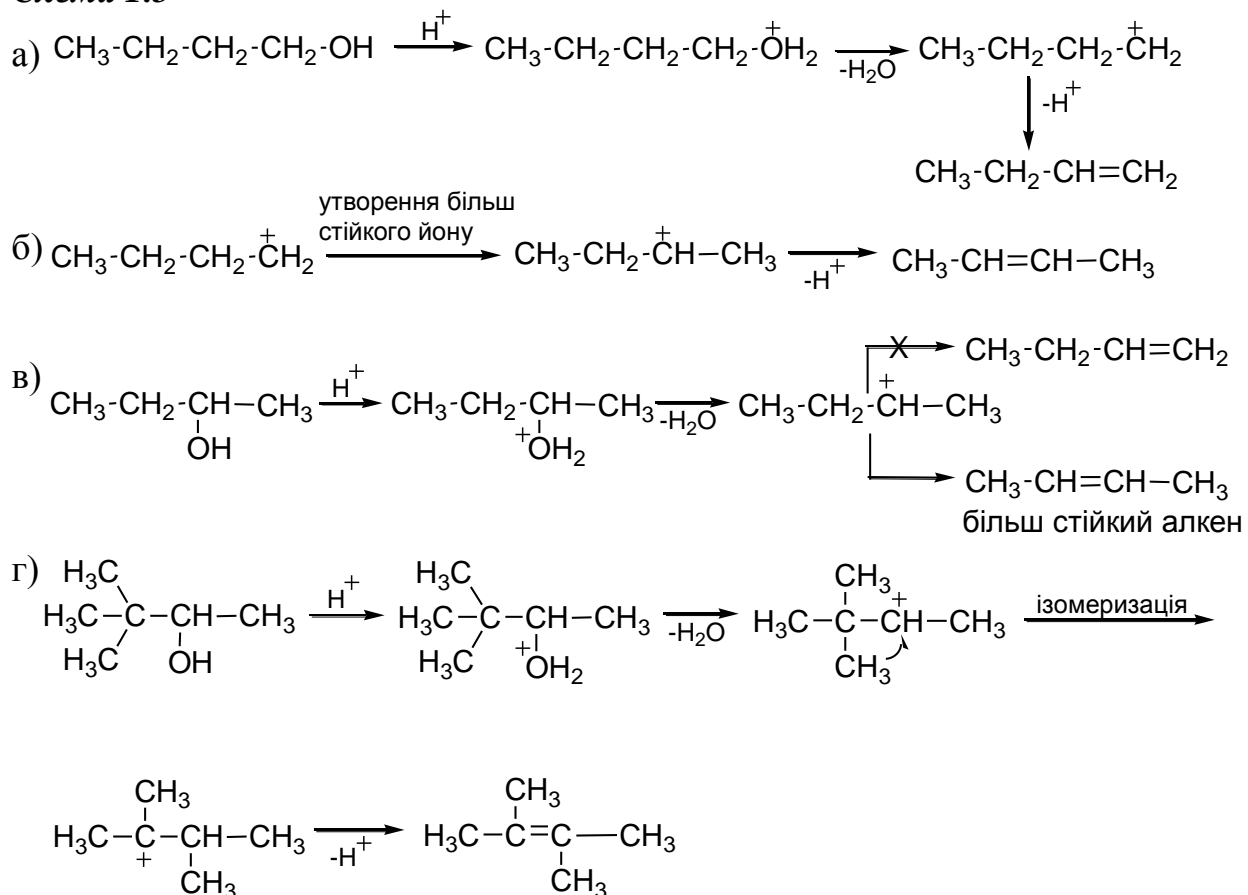
При дегідратації спиртів в наслідок перебігу міжмолекулярної дегідратації в якості побічних сполук можуть утворюватися етери (реакція г) *схеми 1.4*.

Щоб змістити співвідношення продуктів реакції заміщення (утворення етерів або естерів) та реакції елімінування в бік елімінування, необхідно використовувати у випадку первинних спиртів високі температури (180-200°C), а для досягнення достатньої швидкості реакції – високі концентрації сильних кислот (H₂SO₄, H₃PO₄).

Вторинні спирти реагують дуже легко при температурі біля 140°C у присутності фосфатної кислоти. У випадку третинних спиртів елімінування води здійснюється за допомогою щавлевої або фосфатної кислот при температурі біля 100°C. Внаслідок E1-характеру реакції звичайно мають місце перегрупування проміжного карбокатиону, які можуть приводити до утворення енергетично більш вигідного йону. Вони обумовлюють утворення ізомерних алкенів з різним положенням подвійного зв'язку, а при більш жорстких умовах можуть викликати перегрупування вуглецевого скелету (перегрупування Вагнера-Мейєрвейна).

Тому в цих випадках не вдається за допомогою кислотної дегідратації спиртів здійснити одержання якого-небудь одного алкену:

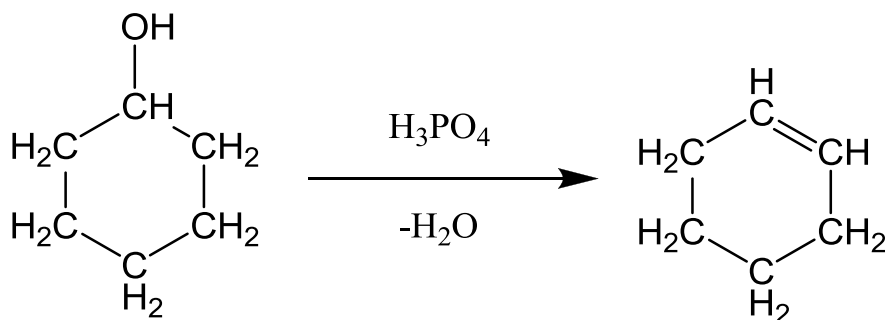
Схема 1.5



В наведеній схемі перегрупування Вагнера-Мейервейна відбувається при дегідратації 3,3-диметилбутан-2-олу по реакції г), коли в результаті зміщення метилу із вторинного карбокатиону виникає третинний.

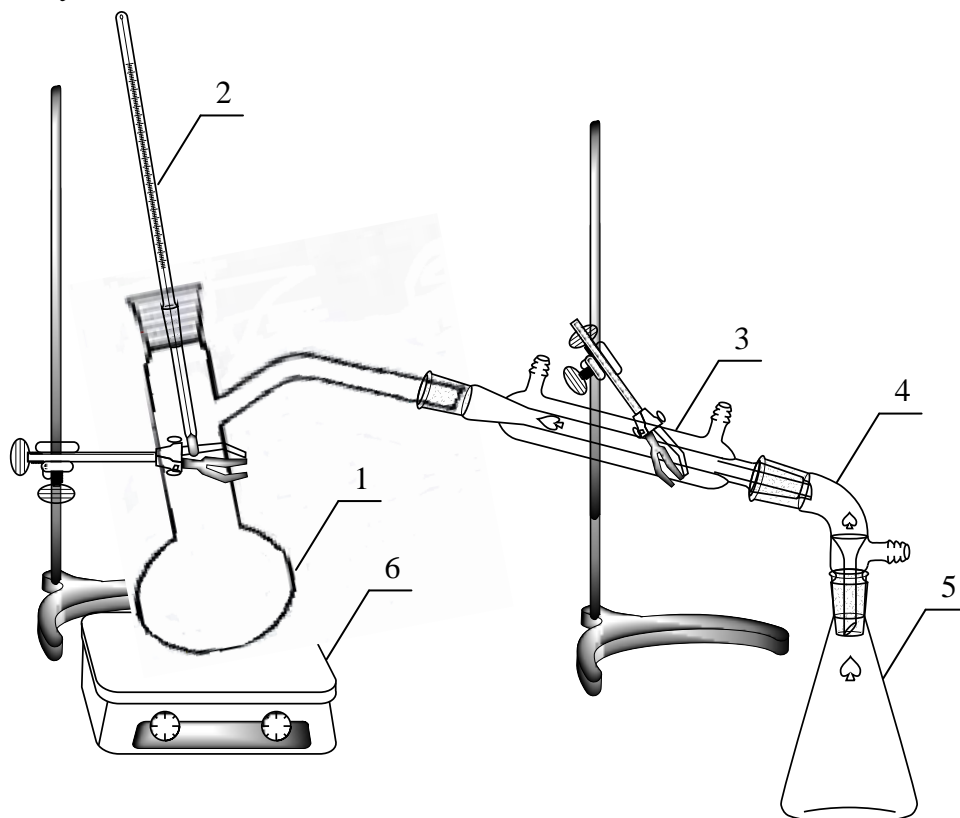
1.1 СИНТЕЗ ЦИКЛОГЕКСЕНУ

Рівняння реакції:

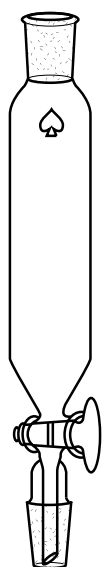


Реактиви:

1. Циклогексанол..... 13 мл.
2. Фосфатна кислота..... 5 мл.

Устаткування:**Рисунок 1.1. Схема приладу для синтезу циклогексану:**

1. Колба Вюрца з реакційною сумішшю і кипілками;
2. Термометр;
3. Прямий холодильник;
4. Алонж;
5. Конічна колба-приймач;
6. Електрична плита з закритою спіраллю.

**Рисунок 1.2.
Ділильна воронка**

Циклогексен синтезують дегідратацією циклогексанолу. Для його виконання збирають прилад для простої перегонки, що складається з колби Вюрца*) ємністю 100 мл, термометра, прямого (низхідного) холодильника, алонжа і приймальної конічної плоскодонної колби. В колбу Вюрца вносять циклогексанол, фосфатну кислоту і шматочки пористого камінцю (кипілки) для створення рівномірного кипіння. Реакційну суміш нагрівають на колбонагрівачі. При температурі 95 °С починається відганятися циклогексен і вода. Температура пари, що поступає в холодильник повинна підтримуватися в межах 95-105 °С. Перегонку закінчують, коли температури пари понизяться до 80 °С, а в колбі Вюрца утвориться рідина з двох шарів. Це явище вказує на початок полімеризації циклогексену.

Отриманий дистилат, що складається з двох шарів,

розділяють за допомогою ділильної воронки (рисунок 1.2). Нижчий шар складається з води, верхній – з циклогексену, невеликої кількості циклогексанолу і води. Відокремлений циклогексен сушать додаванням декількох гранул хлориду кальцію і витримуванням маси протягом 20-30 хвилин. Сухий циклогексен переливають в колбу Вюрца на 50 мл і переганяють (рисунок 1.1), збираючи фракцію, що відганяється в межах 81-86 °С. Визначають вихід циклогексену.

З отриманим циклогексеном проводять якісні реакції на наявність подвійного зв'язку. Для цього в окремі пробірки вносять приблизно по одному мл бромної води та 0,5%-го розчину перманганату калію і додають по краплі циклогексену. Вміст пробірок струшують і відзначають зміни. Записують рівняння реакцій, перебігом яких обумовлені ці зміни.

Примітка:*) Для більш ефективного розділення циклогексену і циклогексанолу в процесі перегонки замість колби Вюрца краще використати колбу з дефлегматором.

Контрольні питання

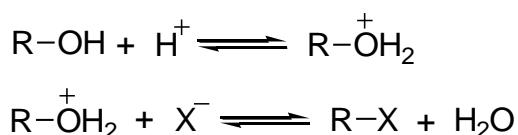
1. Яким вимогам повинні задовольняти хімічні речовини, що використовуються в якості осушувачів. Чи можна висушувати циклогексен сульфатною кислотою?
2. Які сполуки утворюються при дії на пропілен таких реагентів: хлор (температура 500 °С); бром (за нормальних умов); бромистоводнева кислота; вода; водень на паладієвому каталізаторі.
3. В результаті дегідратації двох ізомерних спиртів складу $C_8H_{18}O$ можна отримати етиленовий вуглеводень. При енергійному окисненні останнього утворюється суміш ацетона і валеріанової кислоти. Напишіть структурні формули ізомерів і відповідні рівняння реакцій.
4. Напишіть схеми реакції Кучерова для запропонованих сполук: пропілацетилен; метилацетилен; диметилацетилен; метил-етилацетилен.
5. За допомогою яких хімічних реакцій можна розрізнити наступні сполуки: а) етан, етен, етін; б) 1-бутен, 1-бутін, 2-бутін?

2. СИНТЕЗИ НА ОСНОВІ РЕАКЦІЙ НУКЛЕОФІЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ У sp^3 -АТОМУ КАРБОНУ

Нуклеофільне заміщення в спиртах

Нуклеофільне заміщення OH^- або OR^- групи можливе тільки після попередньої протонізації з утворенням алкоксоній йону. Це призводить до активації зв'язку C-O в реакції гетеролітичного заміщення з утворенням термодинамічно стійкої відхідної молекули води. По цій причині всі реакції нуклеофільного заміщення в спиртах відбуваються за участю кислотних каталізаторів. (схема 2.1).

Схема 2.1

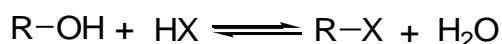


(HX – гідроген галогенідна кислота, сульфатна чи фосфотна кислота).

Заміщення гідроксильної групи в спиртах на галоген

Найбільш простий метод утворення алкілгалогенідів з спиртів полягає у взаємодії спиртів з гідроген галогенідними кислотами.

Схема 2.2

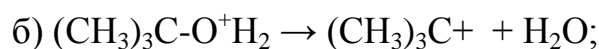


Реакційна здатність кислот зменшується в ряді $HI > HBr > HCl > HF$. HI та HBr реагують в більшості випадків легко, тоді як HCl вже настільки малоактивна, що з водним розчином HCl без труднощів в реакцію вступають тільки найбільш реакційноздатні спирти (третинні, бензильні). Активність хлоридної кислоти може бути підвищена додаванням хлориду цинку (реакція Лукаса).

Реакційна здатність спиртів знижується зі збільшенням довжини ланцюгу.

Первинні спирти реагують з $HNIg$ бімолекулярно (реакція S_N2 -типу), утворюючи алкілгалогеніди, третинні – мономолекулярно (реакція S_N1 -типу). При механізмі S_N1 лімітуючою стадією є реакція розкладу алкоксоній йону з утворенням карбокатиону (б), як це показано нижче на прикладі перетворення 2-метилпропан-2-олу в 2-хлор-2-метилпропан:

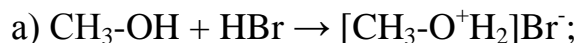
Схема 2.3



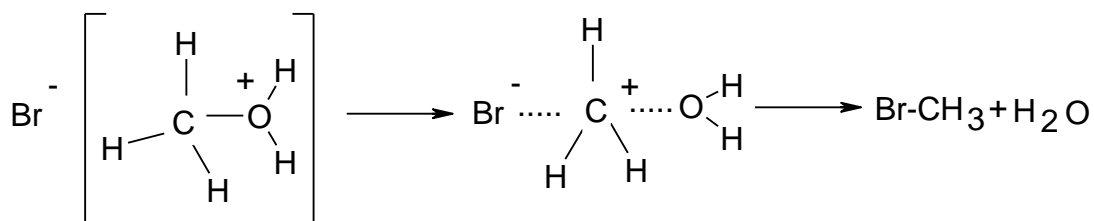
Реакція взаємодії карбокатиону з галогенід йоном з утворенням ковалентного зв'язку (в), як і реакція (а), є швидкою.

У випадку бімолекулярного заміщення відокремлення відхідної термодинамічно стабільної молекули води від алкоксоній катиону відбувається узгоджено з утворенням зв'язку C-Hlg, тобто не має місця попереднього утворення карбокатиону. Такому перебігу реакції відповідає наведений в схемі 2.4 перехідний стан реакції б).

Схема 2.4



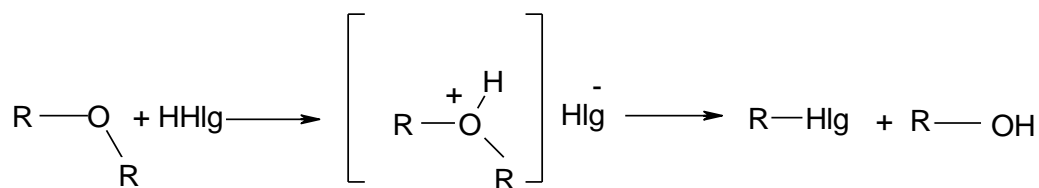
б)



перехідний стан

Слід звернути увагу на те, що витіснення гідроксид йону із молекули спирту нуклеофільним галогенід йоном не має місця. Гідроксид йон є термодинамічно менш стійкий, ніж молекула води, і тому є поганою відхідною групою. Отже, щоб відхідною групою була молекула води, необхідне попереднє приєднання до гідроксигрупи протону кислоти. По тій же причині розщеплення етерів під дією HNg ($\text{Ng}=\text{Cl}, \text{Br}$) з утворенням галогеналканів також потребує попереднього утворення діалкоксоній катиону (схема 2.5).

Схема 2.5

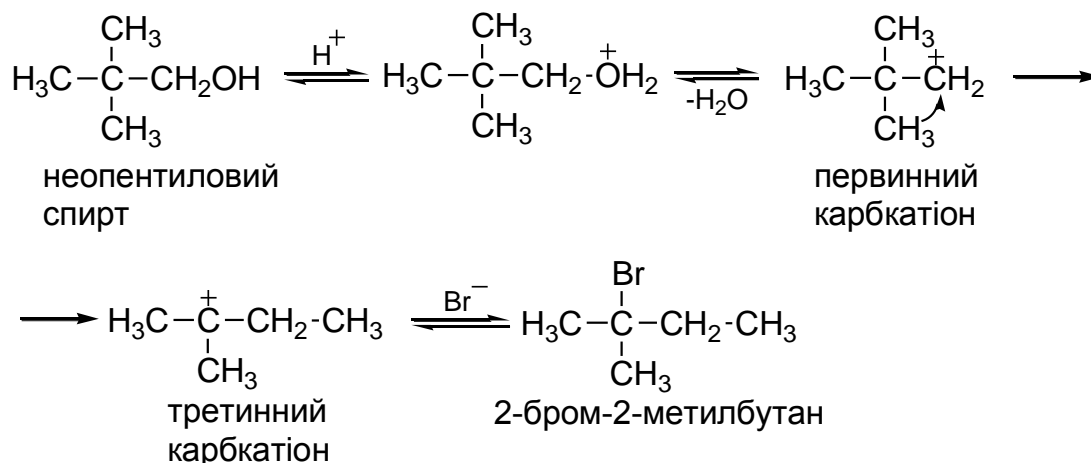


діалкоксоній катіон

В наведеному рівнянні розщеплення етерів відхідною групою є термодинамічно стійка молекула спирту. Таким чином, галогеналкани можна синтезувати використовуючи в якості субстратів етери.

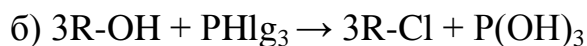
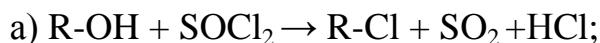
Якщо структура спирту обумовлює проходження реакції головним чином по $\text{S}_{\text{N}}1$ механізму, то поряд з утворенням алкену особливо слід чекати перегрупувань як побічних реакцій. Якраз так відбувається справа у вторинних спиртів. Для розгалужених в α -положенні первинних та вторинних спиртів перегрупування Вагнера-Мейєрвейна стає основною реакцією, так, що утворюється третинний алкілгалогенід:

Схема 2.6



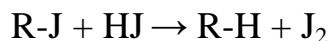
Крім галогеноводневих кислот нуклеофільне заміщення гідроксигрупи в спиртах з утворенням галогеналканів може відбуватися і під дією інших неорганічних галогенідів. Серед них найчастіше використовуються тіоніл хлорид (SOCl_2) та галогеніди фосфору (PHlg_3 , PHlg_5):

Схема 2.7



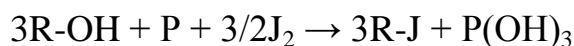
Перевагою в використанні тіоніл хлориду у синтезі хлоралканів порівняно з іншими реагентами є те, що в результаті перебігу реакції а) утворюються SO_2 та HCl у вигляді газів, які легко вилучаються з сфери реакції, що дозволяє інколи уникнути утворення побічних продуктів, наприклад, як в наведеній вище реакції. Із галогенідів фосфору особливо слід відзначити використання триїодиду фосфору в синтезі йодалканів. Справа в тому, що йодоводнева кислота при дії на спирти проявляє також властивості відновника. Взаємодіючи з йодалканами, вона викликає їх перетворення в алкани (схема 2.8).

Схема 2.8



Реакції відновлення можна уникнути, якщо в якості реагента використовувати триїодид фосфору. Слід зазначити, що триїодид фосфору необов'язково готувати заздалегідь. Реакція відбувається при слабкому нагріванні фосфору і йоду в спирті (схема 2.9)

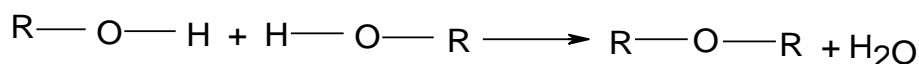
Схема 2.9



Заміщення гідроксильної групи в спиртах на алкоксигрупи

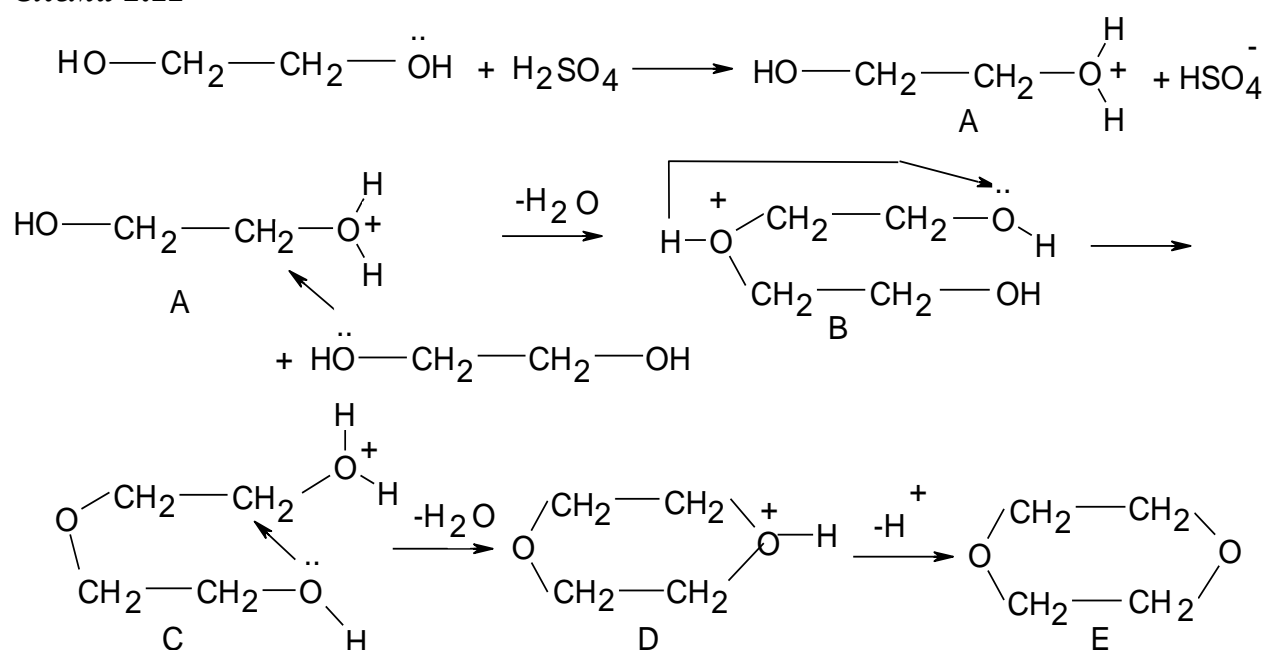
Заміщення гідроксильної групи в спиртах на алкоксигрупу має місце при міжмолекулярній дегідратації з утворенням етерів (схема 2.10).

Схема 2.10



Це перетворення відбувається за участю кислотних каталізаторів і належить до реакцій нуклеофільного заміщення. Окрім міжмолекулярної дегідратації можлива і внутрішньо молекулярна з утворенням циклічних етерів, якщо спирт є двохатомним. Так перебігає перетворення етан-1,2-діолу в діоксан.

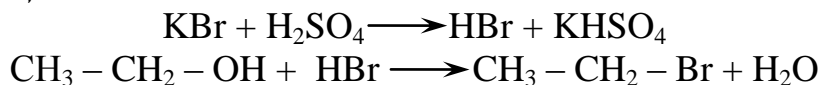
Схема 2.11



Утворення заміщеного діалкоксоній йону **B** відбувається внаслідок нуклеофільної атаки етан-1,2-діолу на атом Карбону йону **A**, що зв'язаний з оксонієвою групою. Діалкоксоній йон **B** при переносі протону перетворюється в ізомерний діалкоксоній йон **C**. Останній (**C**) в результаті нуклеофільного внутрішньо молекулярного заміщення молекули води перетворюється в 1,4-діоксан (**E**).

2.1 СИНТЕЗ БРОМЕТАНУ**)

Рівняння реакцій:



Реактиви:

1. Етиловий спирт (~94%)..... 8 мл.
2. Бромистий калій..... 0,1 моль
3. Сульфатна кислота (93-94%)..... 15 мл.

Устаткування: див. рис. 1.1.

Брометан отримують взаємодією етанолу з бромисто-водневою кислотою у приладі для простої перегонки що складається з колби Вюрца*) ємністю 100 мл, термометра, низхідного холодильника, алонжу, кінець якого занурений у крижану воду, що знаходиться у приймальній колбі (рисунок 1.1). У колбу вливають спирт і 6 мл води, яка додається з метою запобігання утворення піни в реакційній суміші. Потім при постійному перемішуванні вмісту колби скляною паличкою по ній окремими порціями доливають сульфатну кислоту. Суміш охолоджують до кімнатної температури. В отриману суміш додають шматочок пористого камінцю та по можливості швидше подрібнений бромід калію.

Реакційну суміш нагрівають на колбонагрівачі, уникаючи бурхливого кипіння. При утворенні піни в реакційній суміш слід зменшити інтенсивність нагрівання. При цьому слід спостерігати, щоб рідину через холодильник не засмоктало в реакційну колбу. Перегонку призупиняють, коли в приймач не стануть поступати маслянисті краплі, що важчі за воду.

Брометан відділяють від води за допомогою ділильної воронки (рисунок 1.2). Його зливають у невелику плоскодонну колбу, додають декілька гранул хлориду кальцію. Висушування ведуть 20-30 хвилин.

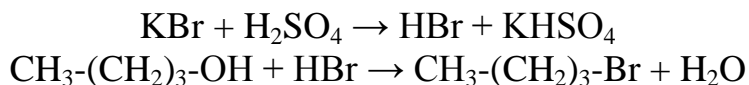
Очистку брометану виконують простою перегонкою (рисунок 1.1)**). Збирають фракцію що кипить за температури 35°C-40°C. Після цього зважують отриману речовину і розраховують вихід від теоретичного.

Примітка: *) Відокремити домішок діетилового етеру, що утворюється в якості побічної сполуки, в брометані можна тільки за допомогою сульфатної кислоти. Для цього в ділильну воронку поміщають сухий продукт і добавляють по краплях приблизно 5 мл концентрованої сульфатної кислоти, в якій розчиняється тільки етер. Нижній шар кислоти відокремлюють. В воронці залишається брометан, який після промивання водою та висушування піддають перегонці.

***) За наведеною методикою можна виконати синтез 1-бромпропану та 2-бромпропану з відповідних спиртів.

2.2 СИНТЕЗ 1-БРОМБУТАНУ

Рівняння реакцій:



Реактиви:

1. 1-Бутанол.....15 мл
2. Бромистий калій32 г
3. Сульфатна кислота.....24 мл
4. Сульфід натрію, бікарбонат натрію, хлористий кальцій.

Устаткування:

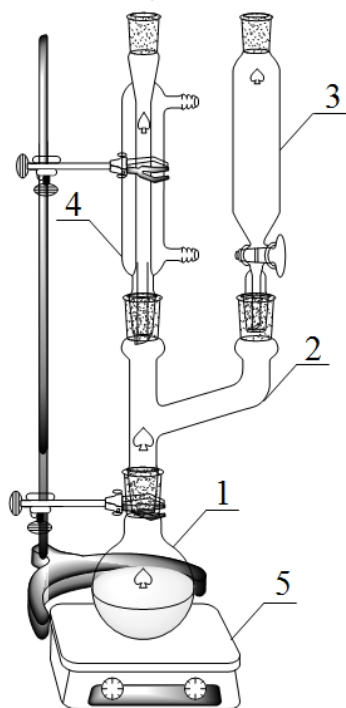


Рисунок 2.1. Схема приладу для синтезу бромистого бутилу:

1. Круглодона колба-реактор;
2. Дворогий форштос;
3. Краплинна воронка;
4. Зворотній холодильник;
5. Електрична плита з закритою спіраллю.

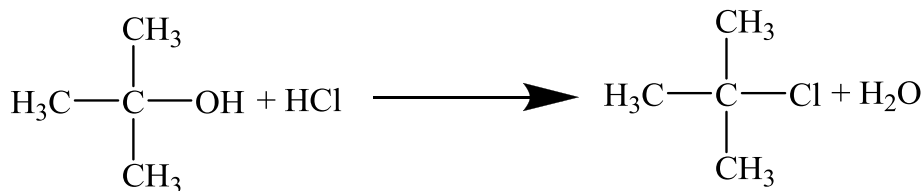
В круглодонну колбу ємністю 0.5 л вливають 75 мл води, додають тонко розтертий бромистий калій калій, надлишок якого беруть для найбільш повного використання бутилового спирту, та декілька шматочків пористого камінцю. Приєднують дворогий форштос, зворотній холодильник і через краплинну воронку приливають невеликими порціями концентровану сульфату кислоту, при кожному додаванні кислоти суміш добре змішують покачуванням колби. Нагрівають суміш до кипіння на закритій електроплиті. Кип'ятіння продовжують протягом двох годин.

Потім зворотній холодильник замінюють на низхідний за допомогою зігнутої пробки з корками (прилад набуває вигляду подібного до рисунку 1.1) і відганяють 1-бромбутан. Сирий продукт містить залишки води, бутилового спирту, дибутилового етеру і сліди бром. Для видалення слідів бром відгін спочатку промивають в ділильній воронці (рисунок 1.2) 20 мл води, що містить трохи сульфід натрію, а потім такою ж кількістю води. Після відділення водного шару 1-бромбутан переливають в суху ділильну воронку. Для видалення естеру і спирту його промивають 5 мл холодної сульфатної кислоти. Кислоту

відокремлюють, промивають 1-бромбутан послідовно чистою водою, 5 % розчином бікарбонату натрію, знов чистою водою і сушать хлоридом кальцієм. Сухий продукт переносять в колбу Вюрца і переганяють (рисунок 1.1), збираючи фракцію з температурою перегонки 98 – 103 °С. Отриману речовину зважують і визначають вихід.

2.3 СИНТЕЗ 2-ХЛОР-2-МЕТИЛПРОПАНОУ

Рівняння реакцій:



Реактиви:

1. Третинний бутиловий спирт..... 25 мл
2. Хлоридна кислота (конц.).....125 мл
3. Хлорид кальцію (безводний, плавлений)

Устаткування: див. рис. 1.1.

В ділильну воронку (див. рис. 1.2) наливають хлоридну кислоту і третинний бутиловий спирт. Закривають пробкою і перемішують шляхом перевертання воронки декілька раз, притримуючи пальцем пробку. Оскільки при цьому тиск в воронці дещо підвищується його урівнюють з атмосферним, зорієнтувавши її вверх краном і обережно відкривши його. Кран знову закривають. Після цього реакційну суміш енергійно струшують 10–15 хвилин, періодично урівнюючи тиск з атмосферним як у попередньому випадку. Емульсії дають можливість розшаруватися. Нижній шар хлоридної кислоти відокремлюють в конічну плоскодонну колбу. Верхній шар продукту реакції зливають у суху плоскодонну колбу, додають 2-3 гранули хлориду кальцію і витримують 20-30 хвилин. Висушений 2-хлор-2-метилпропан очищують фракційною перегонкою. Для цього зливають його з хлориду кальцію в колбу Вюрца приладу, який зображено на рис. 1.1. Перегонку ведуть на водяній бані. Збирають фракцію, що відганяється в інтервалі температур 48–53 °С. Температура кипіння чистої речовини 51 °С. Визначають вихід речовини.

Контрольні питання

1. Яким вимогам повинні задовольняти хімічні речовини, що використовуються в якості осушувачів галогеналканів. Чи можна висушувати галогеналкани лужними металами?
2. Навести схеми синтезу 2-бромбутану з бутану, 1-бутену, 1-бутанолу, 2-бутанолу.
3. Наведіть схеми взаємодії 1-хлорпентана з гідроксидом калію в водному середовищі, з гідроксидом калію в середовищі етилового спирту.

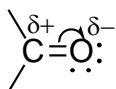
4. Запропонуйте схеми синтезу лабораторних синтезів сполук, що наведені нижче, із бензену та інших необхідних сполук: п-бромбензилхлорид; трифенілхлорметан; 1,2-дихлор-1-фенілетан.

5. Які хімічні методи дозволяють виявити галоген в органічних сполуках?

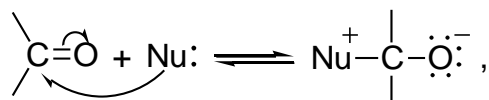
6. На чому базується використання хлориду кальцію безводного в якості осушника?

3. СИНТЕЗИ НА ОСНОВІ РЕАКЦІЙ НУКЛЕОФІЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ У sp^2 -АТОМУ КАРБОНУ ОКСОСПОЛУК, КАРБОНОВИХ КИСЛОТ ТА ЇХ ПОХІДНИХ З НУКЛЕОФІЛЬНИМИ РЕАГЕНТАМИ

Функціональна група, у якій атом Карбону утворює подвійний зв'язок з Оксигеном, носить назву карбонільної. Карбонільна група може утворювати з іншими угрупованнями більш складні функціональні групи: карбоксильна ($O=C-OH$), алкоксикарбонільна ($O=C-OR$), галогенкарбонільна ($O=C-Hlg$), амінокарбонільна ($O=C-N$). В них атом Карбону знаходиться у sp^2 -гібридному стані. Реакційна здатність $C=O$ групи ґрунтується на її полярності, яка є наслідком легкої поляризованості групи та $-I$ -ефекта Оксигену.



Отже, атом Карбону карбонільної групи має електрофільний характер, а атом Оксигену – нуклеофільний. Електрофільність Карбону карбонільної групи залежить від природи інших угруповань при ньому. При дії нуклеофільних реагентів на атом Карбону карбонільної групи відбувається перетворення, що призводить до виникнення проміжних сполук:



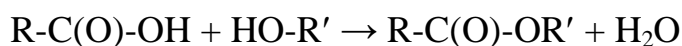
де Nu: - негативно заряджений або нейтральний нуклеофільний агент.

Продукт приєднання в результаті подальших стадій реакції стабілізується з утворенням кінцевого продукту реакції.

Швидкість реакції буде тим більшою, чим більше густина електронів в нуклеофільному реагенті і чим сильніше електрофільний атом Карбону карбонільної групи відтягує на себе електрони від нього.

Угруповання, які підвищують електронну густина на карбонільному атомі Карбону, повинні зменшувати його реакційну здатність по відношенню до нуклеофільної атаки (Nu:). Оскільки, однак, π -електронна система $C=O$ -зв'язку легко поляризується в подовжньому напрямку, то частина електронної густини, що передається $+M$ або $+I$ -замісниками, перейде з карбонільного атому Карбону на Оксиген та підвищує на останньому електронну густина. В результаті зменшення електронної густини на атомі карбону підвищиться його реакційна здатність по відношенню до нуклеофільної атаки (Nu:). З іншої сторони, атом Оксигену стає чутливим до електрофільних реагентів, наприклад до приєднання протону. З цим явищем зв'язаний каталітичний ефект сильних кислот при реакціях нуклеофільного заміщення у карбоксильної групи. До них належить реакція етерифікації (схема 3.1).

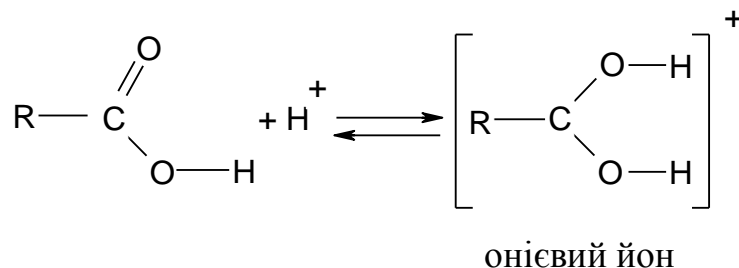
Схема 3.1



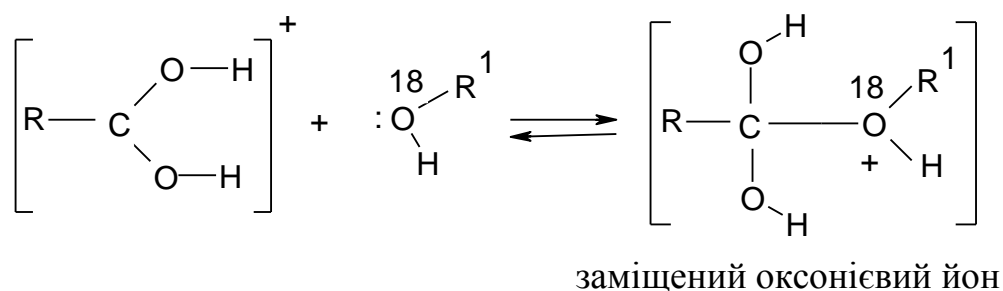
Ця реакція перебігає за наступним механізмом (схема 3.2).

Схема 3.2

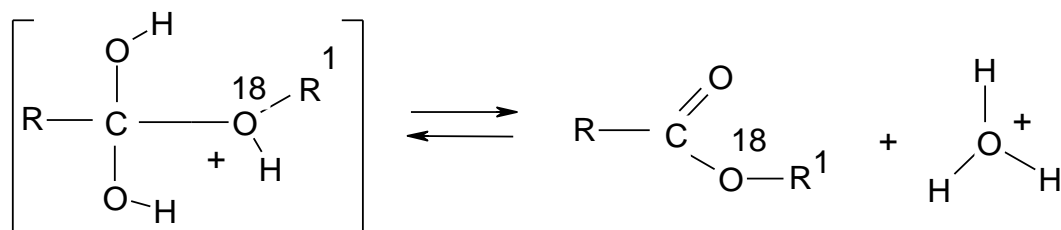
а)



б)



в)



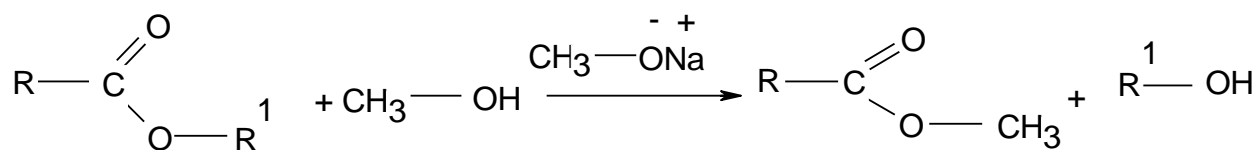
На стадії а) відбувається приєднання до карбонової кислоти протону каталізатору, наприклад сульфатної кислоти, з утворенням онієвого йону. Таким чином підвищується електрофільність Карбону карбонільної групи і він здатний приєднати нуклеофільний реагент, в якості якого виступає спирт. При цьому утворюється йон заміщеного оксонію (реакція б). Останній розкладається на естер і оксоній йон (реакція в), який відновлює перебіг реакції а). Всі реакції (а, б, в) є зворотними. Зворотна послідовність реакцій відображає механізм кислотного гідролізу естерів з утворенням карбонової кислоти і спирту.

Швидкість реакції естерифікації залежить як від будови кислоти, так і спирту. Чим більшими і розгалуженими є радикали R та R¹, тим менша швидкість реакції.

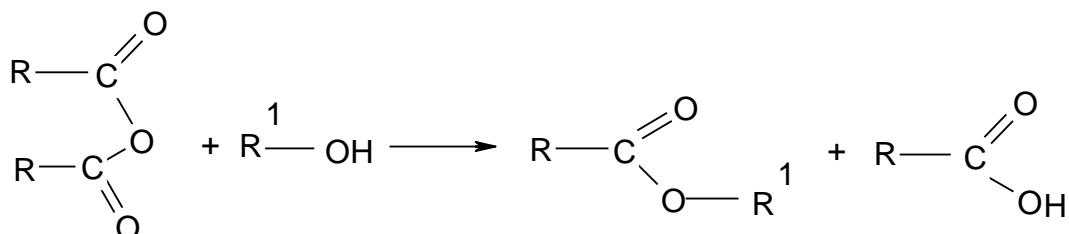
З наведеного механізму естерифікації можна зробити висновок, що дана реакція перебігає з заміщенням гідроксигрупи у кислоті, а не спирті. Доказом цього є перехід ізоотопу кисню 18 молекули спирту в молекулу естеру. Якби відбувалося заміщення гідроксигрупи в молекулі спирта, то ізоотоп кисню 18 знаходився б в молекулі води. Однак естерифікацію можна також розглядати як реакцію заміщення водню гідроксигрупи на залишок кислоти – ацил (R-C(O)), тобто як реакцію ацилування спирту карбоною кислотою. Ацилування спиртів можна виконати, окрім карбонових кислот, естерами (реакція а), ангідридами кислот (R-C(O)-O-(O)C-R) (реакція б), галогенангідридами кислот (R-C(O)-Hlg) (реакція в) (схема 3.3).

Схема 3.3

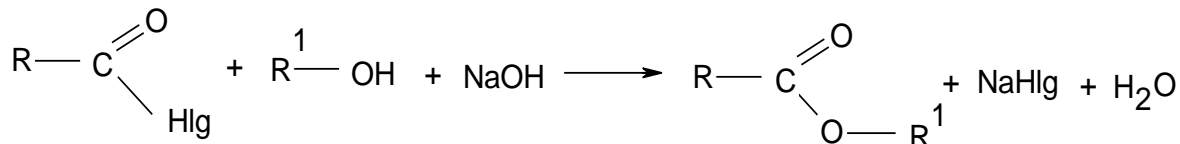
а)



б)



в)



Наведені реакції ацилування широко застосовуються в синтезі естерів. Слід зазначити, що переестерифікація (перетворення одного естера в інший) легше відбувається не при використанні кислотного каталізу, а основного (нуклеофільного), де каталізаторами виступають алкоголяти лужних металів відповідних спиртів (реакція а).

Ацилування ангідридами та галогенангідридами кислот спиртів може відбуватися без участі каталізаторів, а для зв'язування кислот, що є продуктами реакції, створюють лужне середовище (реакція в).

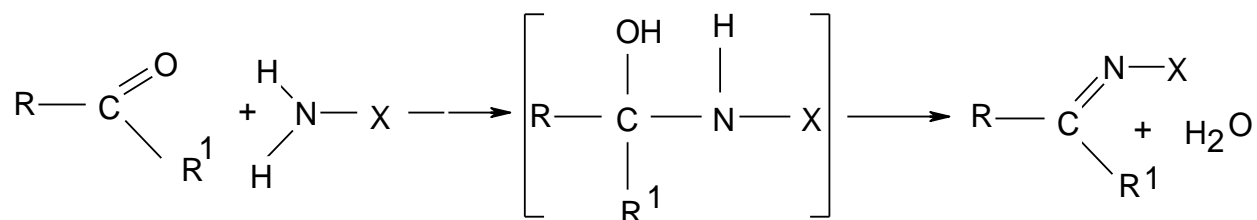
Ацилування малоактивних гідроксисполук (феноли) переважно проводиться з використанням ангідридів та галогенангідридів кислот.

По реакційній здатності ацилюючі реагенти розташовуються в ряд:



В наведеній послідовності за рахунок зменшення індуктивного впливу (-I) відхідних груп знижується електрофільність карбонільного Карбону і здатність до приєднання нуклеофільного реагенту, результатом якого є уповільнення реакції.

Якщо у карбонільній групі знаходяться дуже важко відхідні групи на відміну від кислот і їх похідних (у кетонів алкіл аніон, у альдегідів гідрид йон), то приєднання нуклеофільних реагентів завершується часто реакцією елімінування води. Прикладом таких реакцій є взаємодія карбонільних сполук з амоніаком і його похідними (схема 3.4).

Схема 3.4

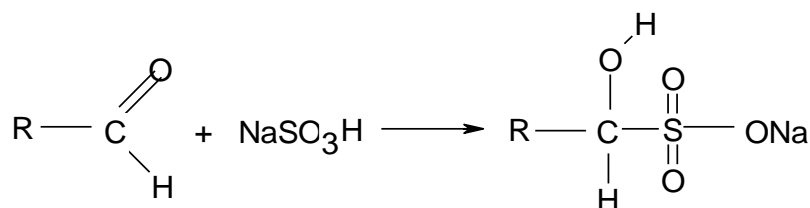
де $\text{X}=\text{H}, \text{OH}, \text{NH}_2, \text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$.

Таким чином карбонільні сполуки перетворюються в іміни ($\text{X}=\text{H}, \text{R}$), оксими ($\text{X}=\text{OH}$), гідразони ($\text{X}=\text{NH}_2$), семікарбазиди ($\text{X}=\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$).

Прикладами реакцій приєднання до альдегідів і кетонів без елімінування води є утворення гідросульфїтів та α -оксинїтрїлів (схема 3.5).

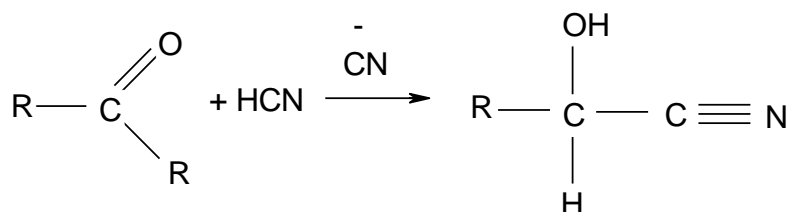
Схема 3.5

а)



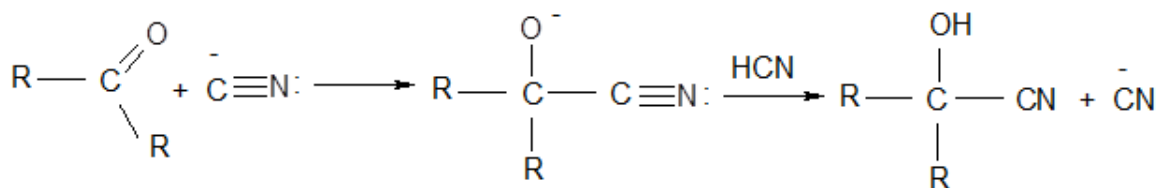
гідросульфїтна сполука

б)



α -гїдроксинїтрїл

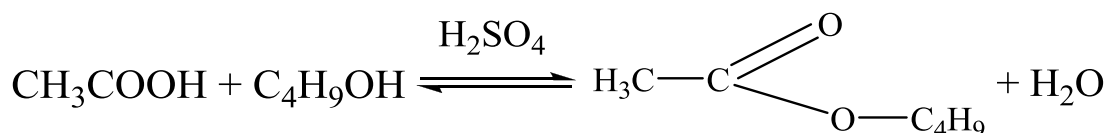
В реакціях а) та б) в якості нуклеофїльних реагентів виступають аніони SO_3H^- та CN^- , причому у гідросульфїтного йону нуклеофїльним центром є атом Сульфуру, а у ціанїду - атом Карбону. Визначальною (лімітуючою) стадією цих реакцій є приєднання аніону.

Схема 3.6

Оскільки сама синильна кислота є слабкою, то для прискорення реакції утворення α -гідроксинітрілів в якості каталізаторів використовують солі синильної кислоти, які є джерелом ціанід йону (схема 3.6).

3.1 СИНТЕЗ БУТИЛАЦЕТАТУ АЦИЛУВАННЯМ 1-БУТАНОЛУ ОЦТОВОЮ КИСЛОТОЮ*)

Рівняння реакції:



Реактиви:

1. Оцтова кислота..... 10 мл.
2. 1-Бутанол..... 15 мл.
3. Сульфатна кислота ($d=1,84 \text{ г/см}^3$)..... 2 краплі.

Устаткування:

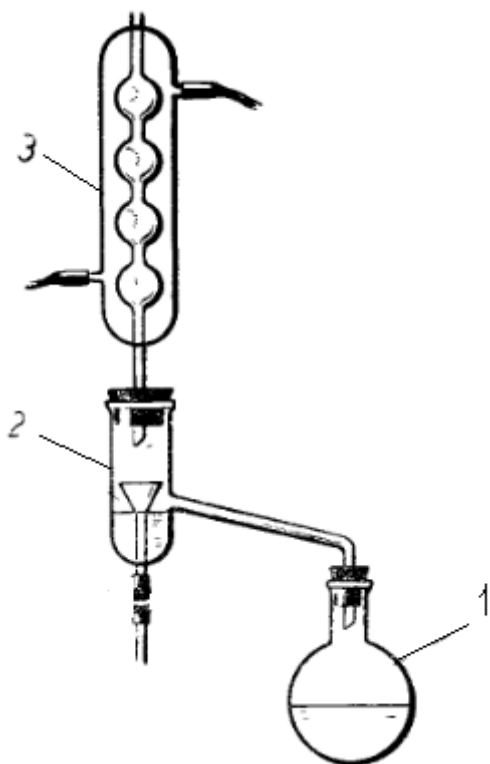


Рисунок 3.1. Схема приладу для ацилування 1-бутанолу:

1. Круглодона колба-реактор;
2. Уловлювач Діна-Старка;
3. Зворотний холодильник.

У круглодонну колбу об'ємом 50–100 мл вливають оцтову кислоту, н-бутиловий спирт і додають дві краплі сульфатної кислоти та шматочок пористого камінцю. Колбу-реактор з'єднують з насадкою Діна-Старка для уловлювання води і зворотним холодильником. Реакційну суміш нагрівають на електричному нагрівачі з закритою спіраллю. Пара, що утворюється, поступає в холодильник і перетворюється в рідину, яка стікає в уловлювач. В ньому відбувається розшарування рідини. Верхній шар, що містить складний естер а також вихідні бутанол і оцтову кислоту, після заповнення уловлювача повертається в колбу, де відбувається подальший перебіг реакції. В нижньому шарі відбувається накопичення води. Реакцію вважають закінченою, коли об'єм води перестає збільшуватися в уловлювачі.

Після завершення реакції нагрівання припиняють. Дають реакційній суміші охолонути. Рідину в уловлювачі переливають в колбу, що містить продукти реакції, і додають приблизно 20 мл води. Рідину з

колби переливають в ділильну лійку (рисунок 1.2) і відокремлюють нижній шар води. До залишку в ділильній лійці додають приблизно такий же об'єм 5%-го водного розчину гідрокарбонату натрію для вилучення домішок кислот. Операцію промивання повторюють з водою, уникаючи інтенсивного струшування, оскільки складні естери при струшуванні утворюють емульсії, які дуже повільно розшаровуються.

Відокремлений естер переливають в плоскодонну колбу, додають безводний сульфат натрію і витримують при кімнатній температурі декілька годин, щоб досягти повного висушування. Процес висушування можна прискорити слабким нагріванням з розмішуванням.

Очистку сухого естеру проводять фракційною перегонкою, використовуючи прилад, який зображено на рис. 1.1. Збирають фракцію, що відганяється в інтервалі температур 125 – 127 °С. Вимірюванням коефіцієнту заломлення і порівнянням його з літературними даними додатково переконуються в достовірності отриманої сполуки.

Примітка: *) За наведеною методикою можна синтезувати інші складні естери первинних спиртів складу C_4H_9OH – $C_5H_{11}OH$.

3.2 СИНТЕЗ ізо-АМІЛОВОГО СПИРТУ ЛУЖНИМ ГІДРОЛІЗОМ ізо-АМІЛАЦЕТАТУ

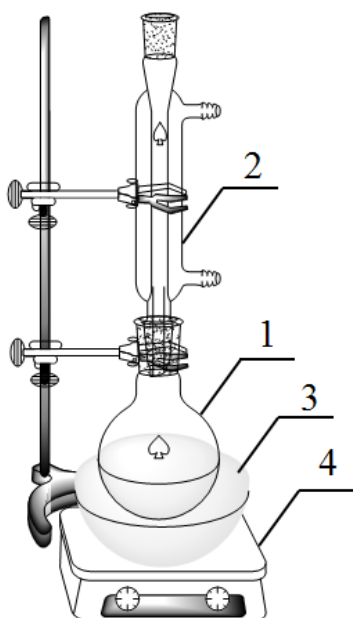
Рівняння реакції:



Реактиви:

1. Ізоамілацетат	15 мл (0,1 моль)
2. Гідроксид натрію	8 г
3. Вода	8 мл
4. Етиленгліколь	5 мл

Устаткування:



1. Круглодонна колба-реактор;
2. Прямий холодильник;
3. Колбонагрівач

Гідроліз ізоамілацетату проводять в присутності етиленгліколю. Оскільки ізоамілацетат не розчиняється в водному розчині гідроксиду натрію, утворюючи з ним двофазну систему, то реакція гідролізу перебігає занадто повільно. Навпаки, в присутності етиленгліколю розчинність ізоамілацетату збільшується, що сприяє прискореному перебігу гідролізу*).

В круглодонну колбу об'ємом 100 мл, що оснащена зворотним холодильником, вносять воду і окремими порціями при розмішуванні гідроксид натрію. Після його розчинення додають шматочок пористого камінця, етиленгліколь та ізоамілацетат. Реакційну суміш нагрівають при кипінні на колбонагрівачі протягом двох годин. Після охолодження додають 15 мл води. Масу переливають в колбу Вюрца приладу для простої перегонки (рисунок 1.1).

Перегонку ведуть доти, доки в колбі Вюрца не зникне верхній органічний шар.

Ізоаміловий спирт утворює з водою азеотропну суміш, і тому відганяється з нею за температури значно нижчої його температури кипіння, яка близька до 100°C. До відігнаної рідини при розмішуванні періодично додають окремими малими порціями хлорид натрію до припинення його розчинності. Насичення водного шару хлоридом натрію запобігає втраті частки ізоамілового спирту за рахунок зменшення його розчинності у воді.

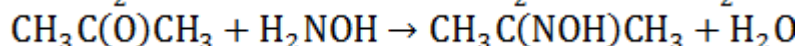
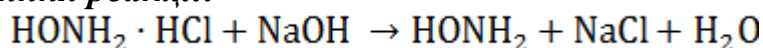
Рідину переливають в ділильну воронку. Відокремлюють нижній водний шар, а верхній шар ізоамілового спирту зливають у суху плоскодонну колбу. Сушать ізоаміловий спирт додаванням менше третини чайної ложки сульфату натрію і

витримуванням протягом деякого часу. Сухий ізоаміловий спирт переносять в прилад для фракційної перегонки (рисунок 1.1). В процесі перегонки відбирають фракцію, що кипить в межах 129 – 13 °С. Визначають вихід, коефіцієнт заломлення і порівнюють його з літературними даними.

Примітка: *) Замість етиленгліколю в якості каталізатору міжфазного переносу можна використати 0,5 г хлориду бензил-триметиламонію.

3.3 СИНТЕЗ АЦЕТОНОКСИМУ КОНДЕСАЦІЄЮ АЦЕТОНУ З ГІДРОКСИЛАМІНОМ

Рівняння реакції:



Реактиви:

- | | |
|------------------------------------|-----------|
| 1. Солянокислий гідроксиламін..... | 24 г. |
| 2. Ацетон..... | 25 мл. |
| 3. Вода..... | 55 мл. |
| 4. Гідроксид натрію..... | 13,5 г. |
| 5. Дихлорметан..... | 25 мл. *) |

Устаткування:

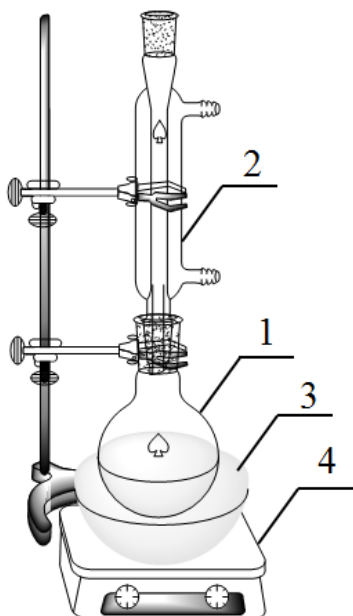


Рисунок 3.2. Схема приладу для синтезу ацетоноксиму:

- 1.Круглодонна колба-реактор;
- 2.Зворотній холодильник;
- 3.Водяна баня;
- 4.Електрична плита з закритою спіраллю.

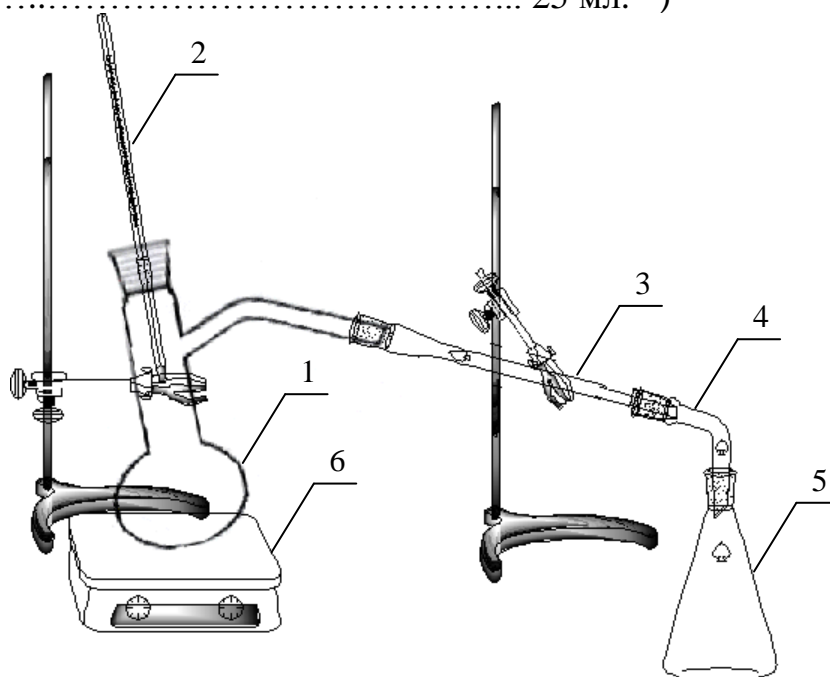


Рисунок 3.4. Схема приладу для перегонки з повітряним холодильником:

1. Колба Вюрца;
2. Термометр;
3. Прямий повітряний холодильник;
4. Алонж;
5. Конічна колба-приймач;
6. Електрична плита з закритою спіраллю.

У круглодону колбу місткістю 100 мл поміщують солянокислий гідроксиламін, 40 мл води. Після розчинення солянокислого гідроксиламіну

доливають ацетон. Колбу приєднують до зворотного холодильника і нагрівають на водяній бані за температури 50 °С протягом 30 хвилин. Колбу з реакційною сумішшю охолоджують до кімнатної температури. Додають розчин 13,5 г їдкого натру і 15 мл води. Масу розмішують, переносять до ділильної воронки (рисунок 1.2), додають 15 мл дихлорметану, струшують 1 – 2 рази. Нижній шар зливають в конічну колбу, а до верхнього додають ще 10 мл дихлорметану і струшують. Так відбувається екстракція ацетоноксиму із водного розчину. Після розшаровування нижній шар відокремлюють у колбу з розчином від попередньої екстракції. Розчин переносять в прилад для фракційної розгонки, що складається з колби Вюрца ємністю 100 мл, і прямого водяного холодильника. На водяній бані відганяють дихлорметан. Потім водяний холодильник заміняють на повітряний і переганяють залишок ацетоноксиму на електричній плитці закритого типу (рисунок 3.4). Перегонка відбувається за температури 133-137 °С. Щоб уникнути кристалізації ацетоноксиму у повітряному холодильнику, перегонку слід проводити якомога швидше, але так, щоб пара ацетоноксиму встигала конденсуватися.

Визначають вихід і температуру плавлення отриманої сполуки.

Примітка: *) У випадку відсутності дихлорметану в якості екстрагенту можна використати діетиловий етер або трихлорметан і тільки в крайньому випадку бензен.

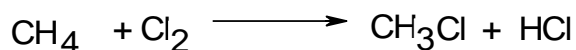
Контрольні питання

1. Яким чином можна досягнути зміщення реакції естерифікації в сторону утворення естеру? Чому гідроліз естерів доцільно проводити в лужному середовищі?
2. Напишіть рівняння реакції гідролізу пропілпропіонату в присутності сульфатної кислоти і гідроксиду калію.
3. Використовуючи реакцію Тищенко, напишіть перетворення етанолу в етанову кислоту і етанол.
4. Наведіть схему переестерифікації пропілацетату метанолом. Який каталізатор необхідно використати в цій реакції?
5. Запропонуйте методи синтезу диметилфталату з нафталену та метанолу.

4. СИНТЕЗИ НА ОСНОВІ РЕАКЦІЙ ОКИСНЕННЯ ТА ВІДНОВЛЕННЯ

Більшість реакцій перетворення органічних сполук належать до окисно-відновних. На відміну від окисно-відновних реакцій неорганічних сполук, перетворення органічних сполук не завжди супроводжується зміною валентності задіяних в процесі елементів. Одним із прикладів окисно-відновного перетворення, яке відбувається без зміни валентності Карбону, є галогенування алканів:

Схема 4.1

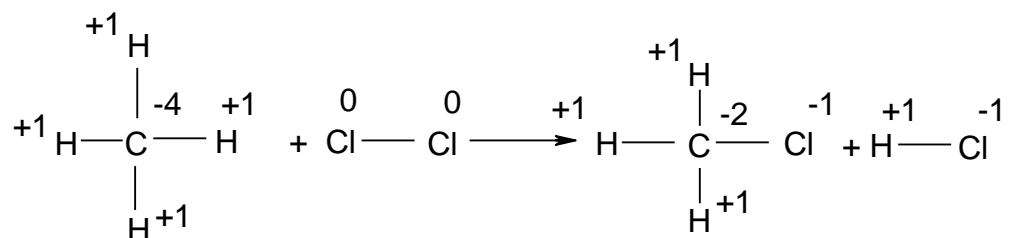


Для визначення елементів, які в результаті перебігу реакції змінюють *відносний* ступінь окиснення, необхідно скористуватися рядом відносної електронегативності по Полінгу:

Mg	Si	H	P	C	S	I	Br	Cl	N	O	F
1,2	1,8	2,1	2,2	2,5	2,6	2,6	2,8	3,0	3,1	3,5	4

Той атом елемента, що утворює з іншим зв'язок і знаходиться в ряді негативності по Полінгу з лівої сторони є окисненим, а той що з правої сторони – відновленим, причому зв'язки не обов'язково повинні бути йонними (в органічних сполуках переважають ковалентні зв'язки). Загальний *відносний* ступінь окиснення визначається сумою позитивних і негативних ступенів окиснення. Розглянемо, як змінюється ступінь окиснення елементів в наведеній вище реакції хлорування метану (*схема 4.2*).

Схема 4.2

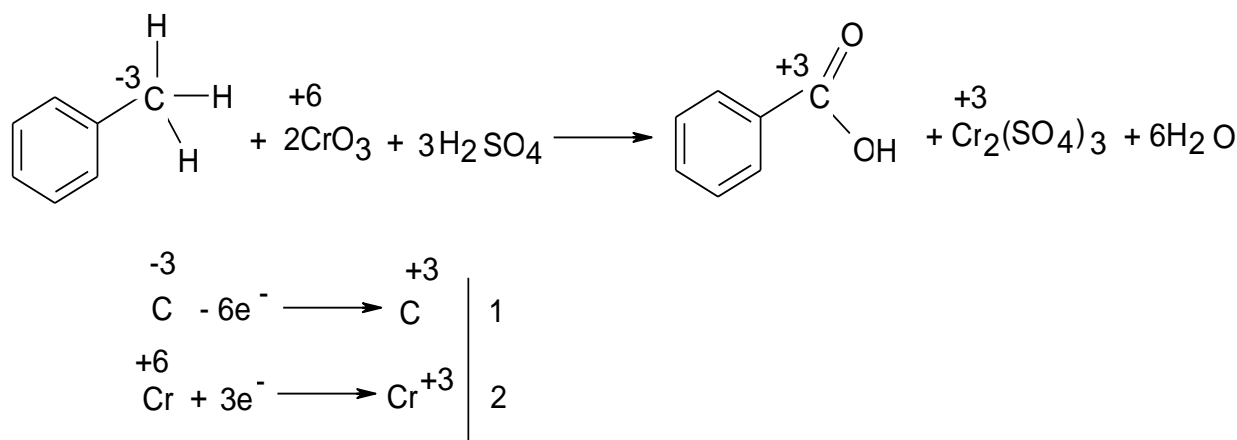


Оскільки Гідроген в ряді Полінга знаходиться лівіше Карбону, то відносно нього він має ступінь окиснення +1, а загальна *відносна* ступінь окиснення Карбону дорівнює -4. В хлорметані *відносна* ступінь окиснення Карбону зменшилася до -2, оскільки по відношенню до нього Хлор має *відносну* ступінь окиснення -1. Загальна ж сума ступенів окиснення всіх атомів в молекулі повинна дорівнювати нулю. Таким чином хлорування метану супроводжується збільшенням ступеню окиснення Карбону вихідної сполуки, а тому дану реакцію слід вважати окисненням.

При складанні стереохімічних розрахунків коефіцієнтів окисно-відновних реакцій зручно користуватися *відносними* ступенями окиснення елементів, які задіяні в таких перетвореннях. Розглянемо деякі приклади.

Бензойну кислоту можна синтезувати окисненням толуєну різними окисниками. От який вигляд має рівняння реакції, коли окисником виступає триоксид Хрому (схема 4.3).

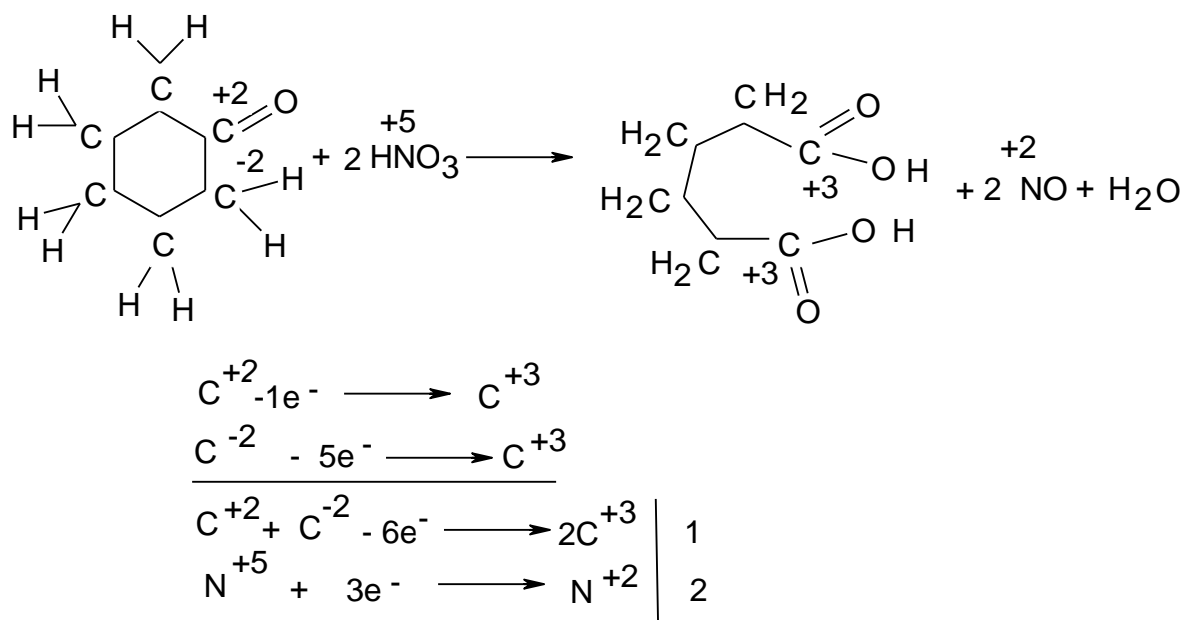
Схема 4.3



У наведеному рівнянні коефіцієнти розставлені згідно електронного балансу окисно-відновного процесу. Алкіларени відносно легко окиснюються до ароматичних кислот. Незалежно від довжини бокового ланцюга при окисненні завжди утворюється ароматична кислота, де карбоксильна група безпосередньо з'єднана з ароматичним кільцем.

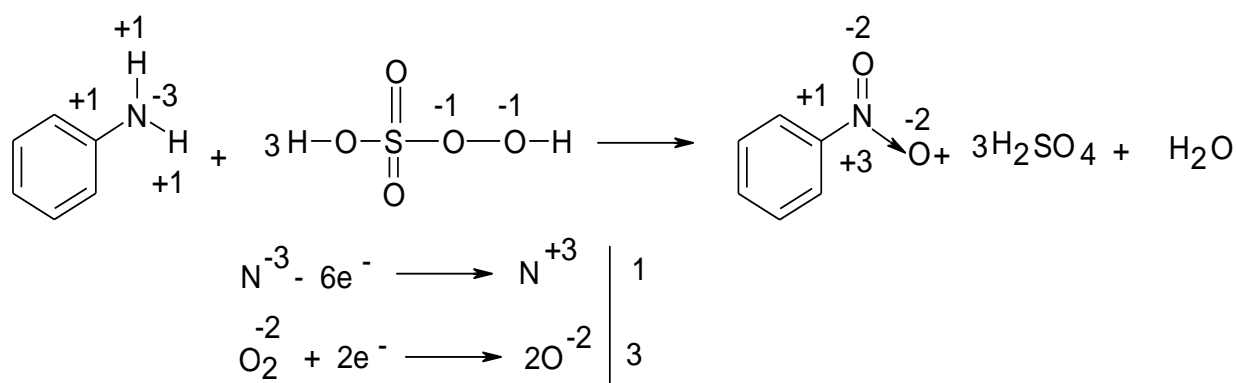
В процесі окиснення можуть приймати участь не тільки зв'язки С-Н. В цьому можна переконатися розглянувши окиснення циклогексанону нітратною кислотою до адипінової кислоти (схема 4.4).

Схема 4.4



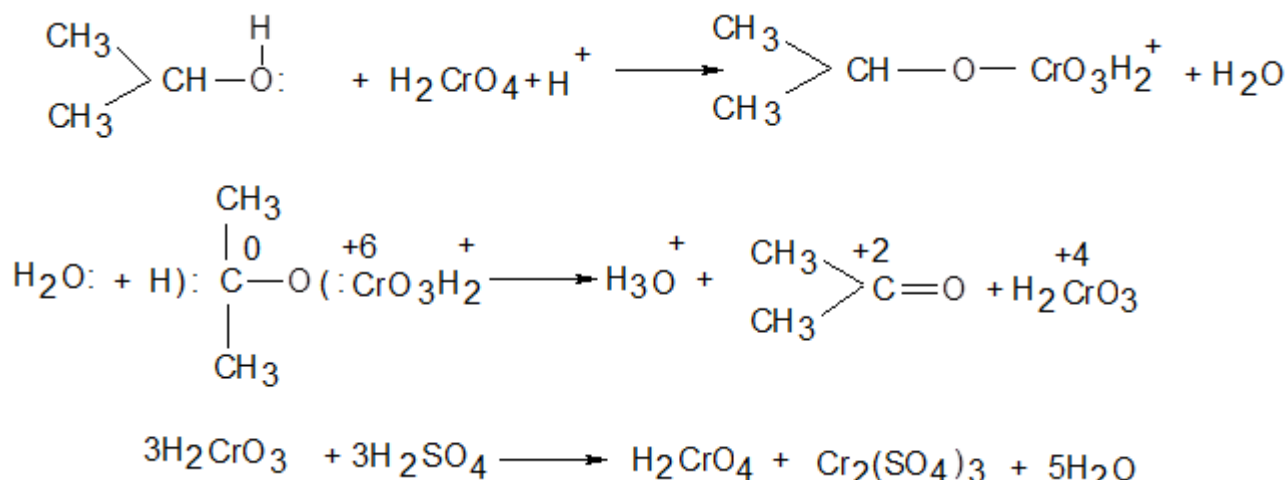
Розкритання шестичленного циклу відбувається внаслідок окиснення зв'язку С-С. В процес окиснення можуть залучатися різноманітні функціональні групи. Так аміногрупа ароматичних амінів під дією персульфатної кислоти перетворюється в нітрогрупу:

Схема 4.5



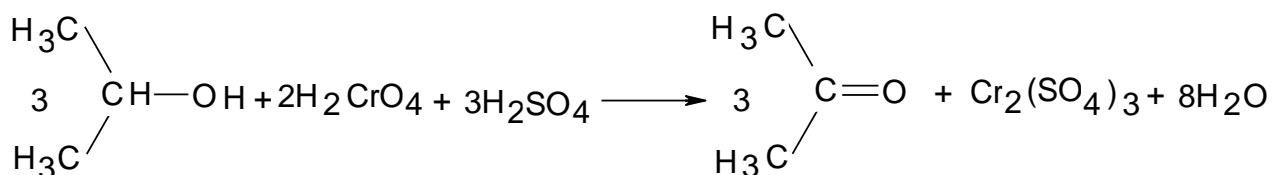
Окиснення широко використовується для одержання карбонових кислот, кетонів, альдегідів і інших класів органічних сполук. Крім наведених окисників використовують перманганат калію, хромова суміш, хроматна кислота в сульфатній кислоті, Кисень в присутності солей кобальту і Мангану. У випадку окиснення спиртів реакція часто починається з електрофільної атаки на неподілену електронну пару кисню спирту з утворенням естеру, наприклад при використанні хромової суміші (схема 4.6)

Схема 4.6



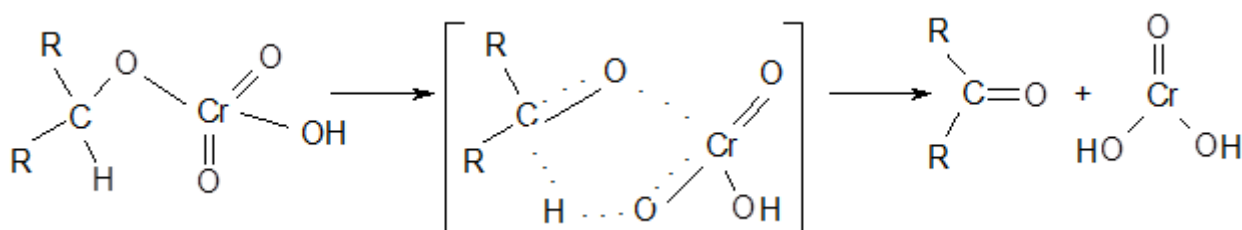
Після цього під впливом основи, наприклад води, елімінується протон з утворенням продукту окиснення (ацетон). Сполука чотирьохвалентного Хрому нестійка, і в кислому середовищі розкладається з утворенням хроматної кислоти і солі трьохвалентного Хрому. Процес окиснення хроматною кислотою поновлюється і в загальному вигляді описується схемою 3.4.

Схема 4.7



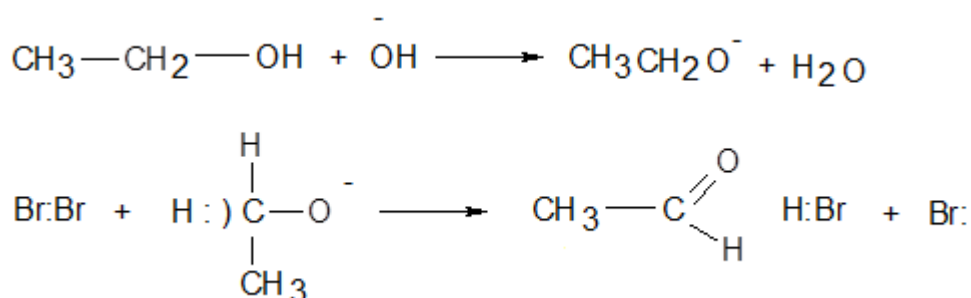
Утворення кетону з вторинного спирту і хроматної кислоти може перебігати при певних умовах і по іншому механізмі. α -атом Водню може відокремитися від Карбону і внутрішньо молекулярним шляхом за участю за участю Оксигену, що зв'язаний з хромом, через циклічний перехідний стан, в якому відбувається перерозподіл електронів між Вуглецем і Хромом (схема 4.8).

Схема 4.8



Окиснення може перебігати шляхом електрофільної атаки зв'язку С-Н. Воно має місце при окисненні спиртів бромом в лужному середовищі:

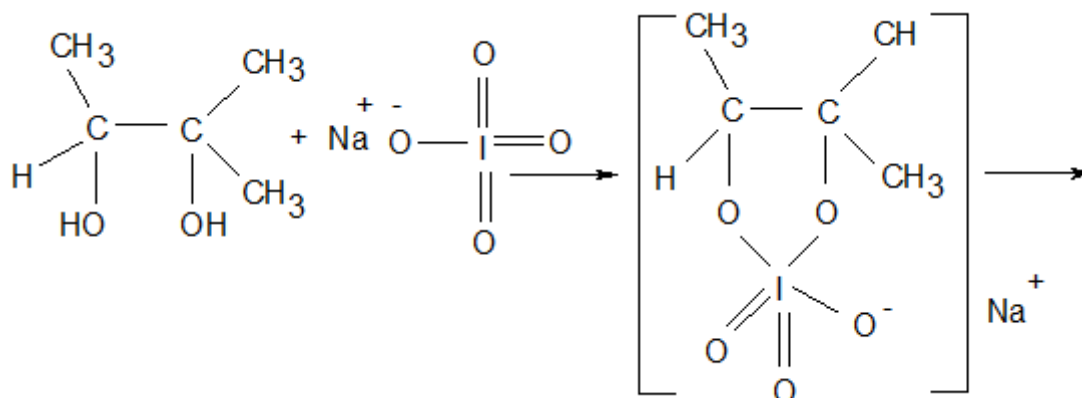
Схема 4.9

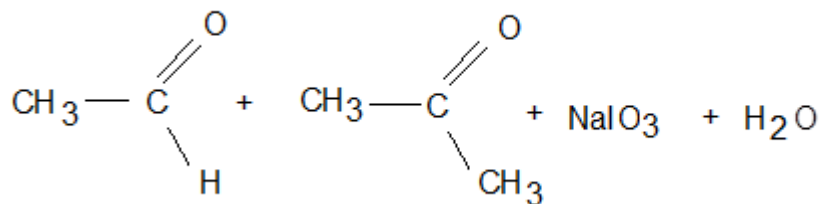


При електрофільній атаці бромом зв'язку С-Н від алкоголят йону відокремлюється Водень у вигляді гідрид йону. Такі реакції відбуваються досить легко за звичайних умов.

Серед окисників, що здатні вибірково діяти на зв'язки вуглець-вуглець, слід відзначити перйодат калію. Він вибірково окиснює віцинальні гліколі з розчепленням вуглецевого ланцюга до карбонільних сполук (схема 4.10).

Схема 4.10



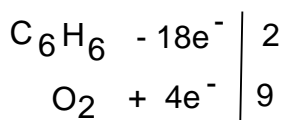
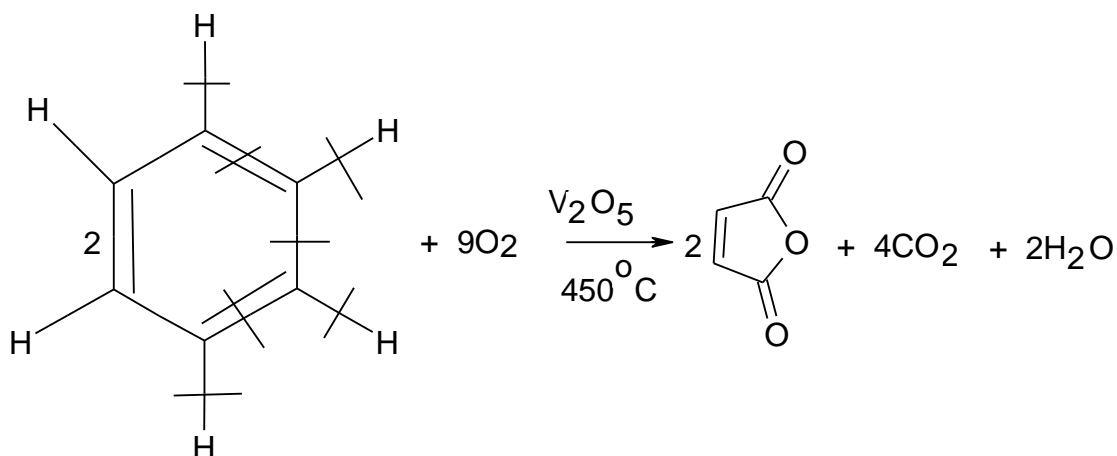


Це дозволяє встановити будову гліколів. Так, при окисненні 2-метил-бутан-2,3-діолу утворюється оцтовий альдегід і ацетон (схема 4.9). Реакція перебігає через утворення проміжного вкрай нестійкого естеру, який розкладається з окисненням вуглецевого ланцюга і відновленням періодату до йодату.

Окиснення часто супроводжується більш значною деструкцією. Так, окисна деструкція аренів широко застосовується в промисловості, оскільки дає можливість синтезувати сполуки, що мають високе значення в органічному синтезі – малеїновий і фталевий ангідриди.

Для складання стехіометричних рівнянь можна скористуватися і іншим від наведеного вище підходом. Попередньо необхідно порівняти будову вихідної і кінцевої сполук і виявити, які зв'язки зачіпаються в окисно-відновному перетворенні. В окисненні бензену Киснем до малеїнового ангідриду зачіпаються чотири зв'язки С-Н та п'ять зв'язків С-С (в рівнянні реакції вони перекреслені). В утворенні ковалентного зв'язку приймає участь поділена електронна пара. Отже при окисненні молекула бензена віддає вісімнадцять електронів ($2 \cdot 9 = 18$). Молекула кисню приєднує чотири електрони. Відповідно до цього розставлені коефіцієнти в рівнянні реакції (схема 4.11).

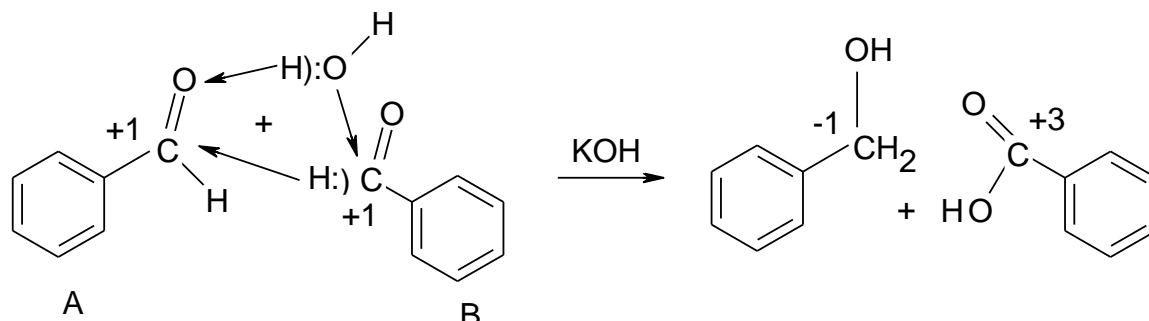
Схема 4.11



Використовуючи цей підхід можна розставити коефіцієнти і в наведених вище рівняннях.

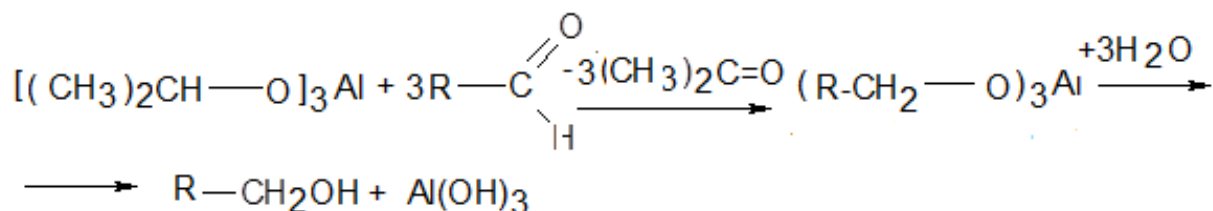
Зустрічаються випадки окисно-відновних перетворень, коли сполука сама відносно себе виступає як окисник, так і відновник. Яскравим прикладом є реакція Канніццаро (схема 4.12).

Схема 4.12



Під дією гідроксиду калію бензальдегід перетворюється в бензиловий спирт та бензойну кислоту. Молекула А безальдегіду відновлюється, приєднуючи атом водню разом з електронною парою (гідрид йон) від молекули В, яка в свою чергу окиснюється. Слід завжди мати на увазі те, що окиснення однієї сполуки невід'ємно зв'язане з відновленням іншої і навпаки. Це додатково ілюструє реакція відновлення альдегідів та кетонів ізопропілатом алюмінію (реакція Мервейна-Понндорфа-Верлея).

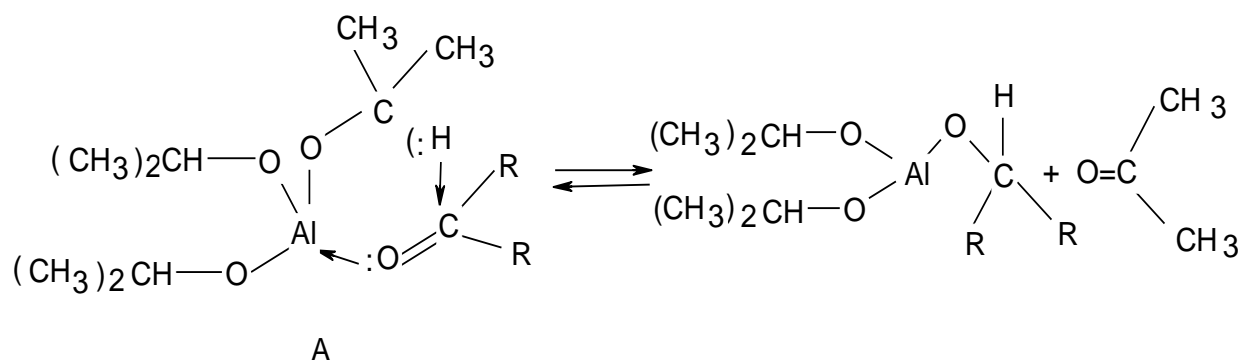
Схема 4.13



Ізопропілат окиснюється до легкого ацетону, а карбонільна сполука відновлюється з утворенням алкоголяту алюмінію, який після завершення реакції гідролізується до спирту (схема 4.12).

Реакція перебігає через проміжне утворення донор-акцепторного комплексу А, де акцептором електронної пари кисню карбонільної групи виступає алюміній ізопропілату. Внаслідок зміщення електронної густини до атому Кисню підвищується електрофільність атому Карбону карбонільної групи і здатність до відщеплення гідрид йону від ізопропілату. Ізопропілат йон при цьому окиснюється до ацетону, а карбонільна група, приєднавши гідрид йон, відновлюється (схема 4.14).

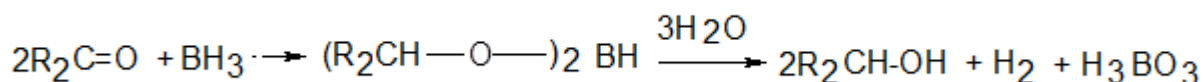
Схема 4.14



Ця реакція є зворотною. Зворотна реакція – окиснення алкохолат йону до карбонільної сполуки.

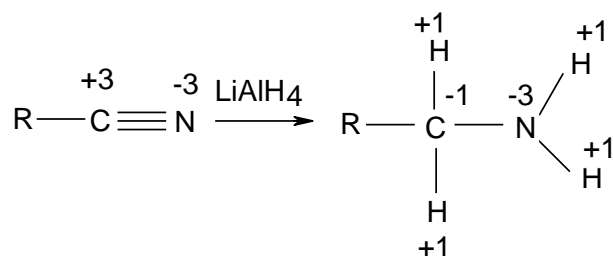
Реакції відновлення, як і окиснення, мають дуже велике значення в синтезі різних класів органічних сполук. Вони перебігають за участю різноманітних відновників. В тонкому органічному синтезі знайшли застосування в якості сильних відновників гідриди бору (BH_3 , *схема 4.15*), і алюмінію ($\text{Li}[\text{AlH}_4]$).

Схема 4.15



Нітрили відновлюються до первинних амінів як гідридом бору, так і алюмогідридом літію. При цьому *відносна* ступінь окиснення атома Вуглецю зменшується від +3 до -1 (*схема 4.16*).

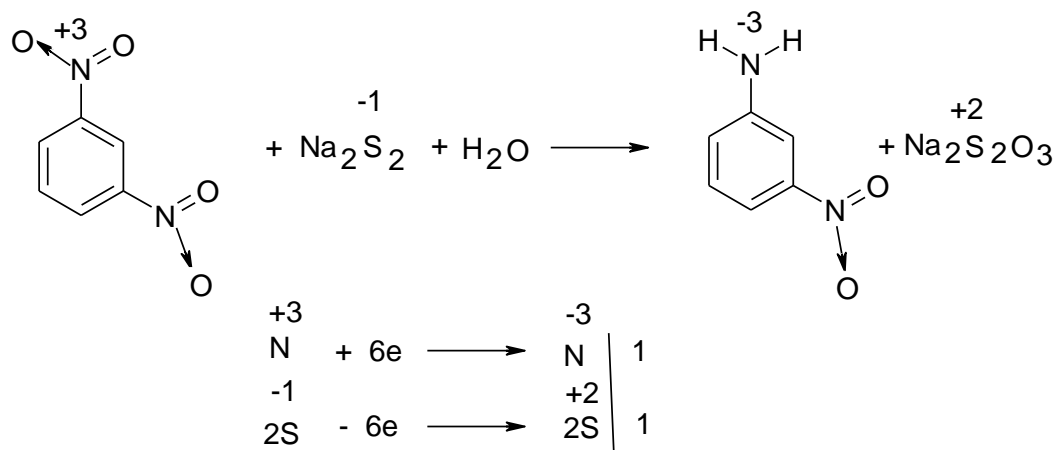
Схема 4.16



Широко застосовуються як відновники метали літій, натрій, амальгама натрію з ртуттю, магній, цинк, олово, залізо і інші. Використання того чи іншого металу визначається природою речовини, що відновлюється.

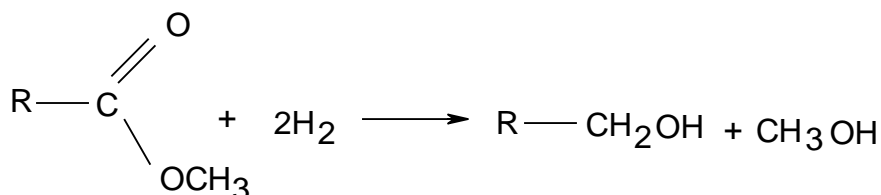
Крім перерахованих, в якості відновників широко використовуються сполуки сірки. Так, для відновлення ароматичних нітросполук широко застосовуються сульфіді і полісульфіді. Вперше нітробензен було відновлено до аніліну Зініним М.М (1842 рік) з використанням таких сполук. Важливо відзначити, що за допомогою сульфідів можна виконати вибіркоче відновлення однієї з двох нітрогруп мета-динітробензену (*схема 4.17*).

Схема 4.17



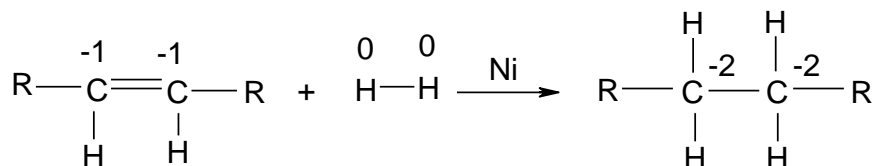
Найбільш важливим відновником виступає Водень. Але він як відновник він є малоактивним. Тому реакції відновлення за його участю виконують в присутності каталізаторів (Pt, Pd, Ni). В промисловості гідруванням естерів вищих карбонових кислот отримують вищі спирти (схема 4.18).

Схема 4.18



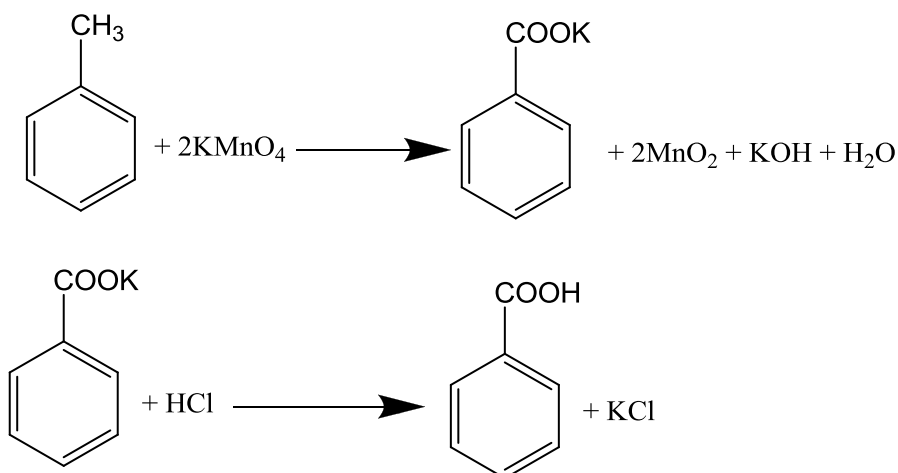
Цікаво, що реакція гідрування ненасичених вуглеводнів теж належить до відновлення (схема 4.19).

Схема 4.19



4.1. СИНТЕЗ БЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ ОКИСНЕННЯМ ТОЛУЄНУ

Рівняння реакцій:



Реактиви:

- | | | |
|----|------------------------|---------|
| 1. | Толуєн..... | 2 мл. |
| 2. | Перманганат калію..... | 6 г. |
| 3. | Хлоридна кислота..... | 2,5 мл. |
| 4. | Вода..... | 50 мл |

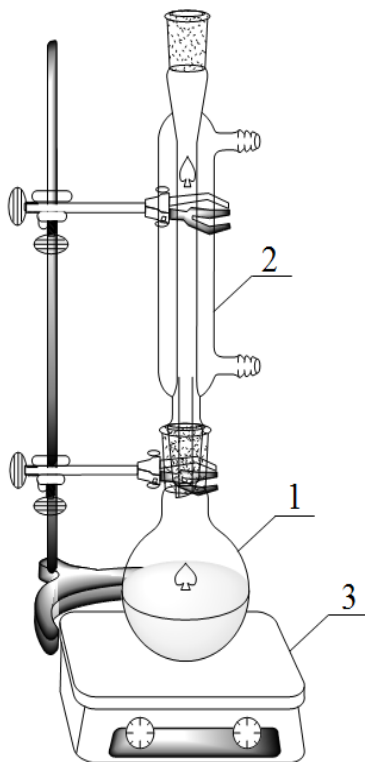
Устаткування

Рисунок 4.1. Прилад для окиснення толуєну:

1. Круглодонна колба-реактор;
2. Зворотній холодильник;
3. Електрична плита з закритою спіраллю.

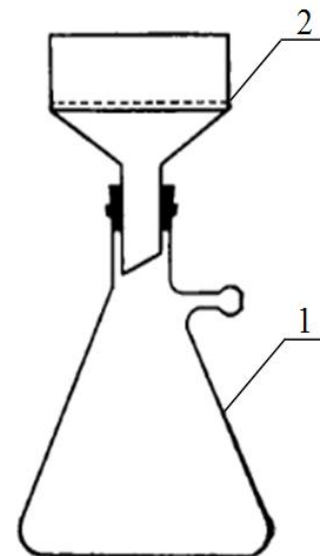


Рисунок 4.2. Прилад для вакуумного фільтрування:

1. Колба Бунзена;
2. Лійка Бюхнера.

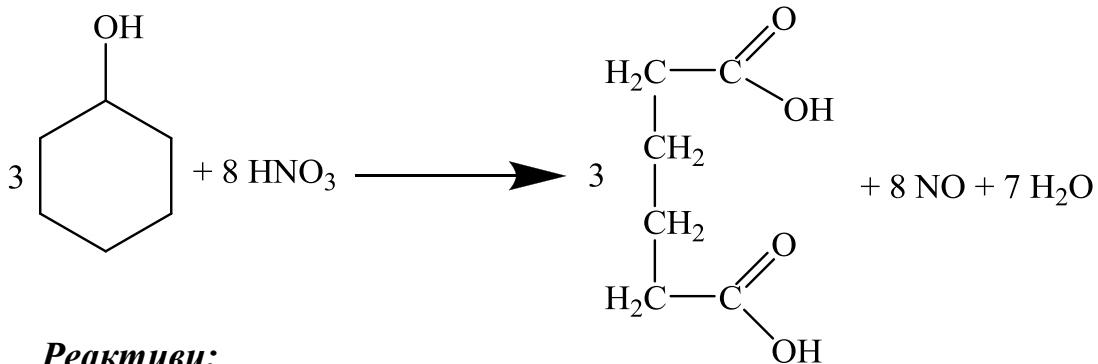
В круглодонній колбі місткістю 250 мл, яку обладнано зворотним холодильником, при кипінні впродовж 10 хвилин розчиняють перманганат калію в 50 мл води. Потім через холодильник до розчину окисника додають толуєн і продовжують нагрівання при кипінні суміші протягом 2 – 3 годин. Якщо після цього розчин не знебарвлюється, до нього додають через холодильник 1 мл етанолу. Після знебарвлення розчину, зворотний холодильник змінюють на прямий, відганяють 50 - 60 мл води разом із толуєном, що не прореагував. Суміш охолоджують до 80 – 60 °С. На лійці Бюхнера відфільтровують MnO_2 і промивають його 2 рази гарячою водою (по 5 мл).

В разі потреби для знебарвлення одержаного фільтрату бензоату калію додають 0,3 г активованого вугілля, масу розмішують при слабкому нагріванні і фільтрують на складчастому фільтрі. Отриманий фільтрат нагрівають до кипіння.

Після припинення нагрівання до розчину додають ~2,5 мл соляної кислоти до отримання кислої реакції (рН=1) і поступово охолоджують. При цьому відбувається кристалізація бензойної кислоти. Її відокремлюють фільтруванням на лійці Бюхнера (рис. 4.2). Після висушування при температурі не вище 50°C визначають вихід і температуру плавлення.

4.2 СИНТЕЗ АДИПІНОВОЇ КИСЛОТИ ОКИСНЕННЯМ ЦИКЛОГЕКСАНОЛУ*)

Рівняння реакції:



Реактиви:

1. Циклогексанол..... 2 мл
2. Нітратна кислота (d=1,35 г/мл, ~57 %)..... 10 мл

Устаткування:

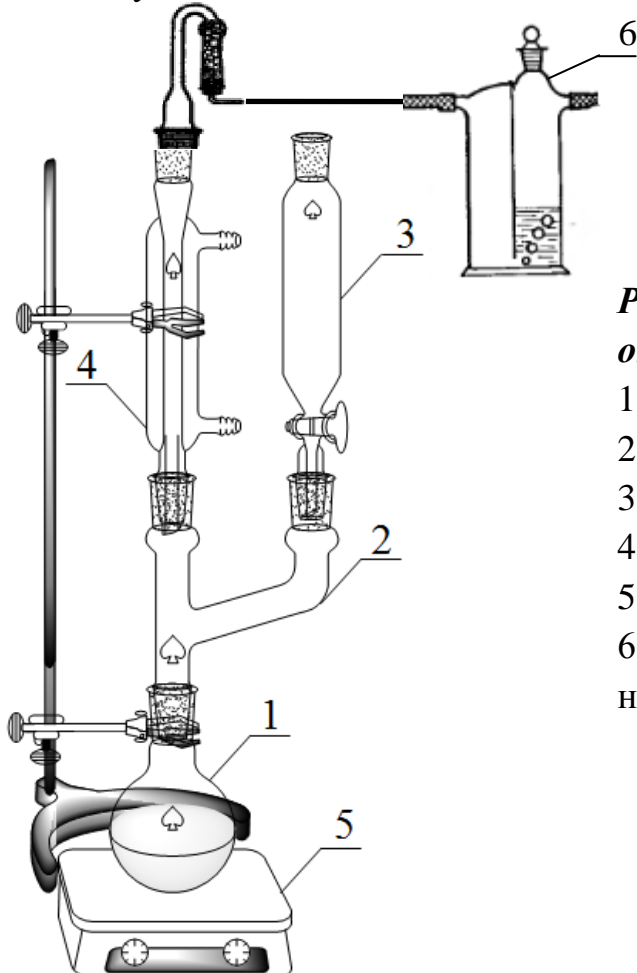


Рисунок 4.3. Схема приладу для окиснення циклогексанолу:

1. Круглодона колба-реактор;
2. Дворогий форштос;
3. Краплинна воронка;
4. Зворотній холодильник;
5. Електрична плита з закритою спіраллю;
6. Склянка Тищенко з розчином гідроксиду натрію для уловлювання оксидів азоту

Адипінова кислота утворюється при деструктивному окисненні циклогексанолу. В якості окисника використовують нітратну кислоту. Розрив кільця відбувається біля того атома Вулицю, до якого приєднана гідроксильна група.

Для виконання синтезу збирають прилад з посуду на шліфах (рисунок 4.3). В колбу об'ємом 250 мл через дворогий форштос наливають 10 мл нітратної кислоти. До дворогого форштосу приєднують краплинну воронку. В воронку поміщують циклогексаном. Нітратну кислоту нагрівають до кипіння і, підтримуючи постійне кипіння, додають спочатку 1-2 краплі циклогексанолу. Після початку реакції, що відзначається енергійним утворенням бурого оксиду азоту, зі швидкістю 8 – 10 краплин за хвилину відновлюють додавання циклогексанолу **). Після додавання всього циклогексанолу розчин кип'ятять ще 10 – 15 хвилин. Нагрівання призупиняють і після охолодження до кімнатної температури колбу занурюють в крижану баню для повнити кристалізації адипінової кислоти. Осад кислоти відокремлюють фільтруванням на фільтрі Шотта (рисунок 4.2). Залишки кислоти в колбі переносять на фільтр Шотта змиванням фільтратом.

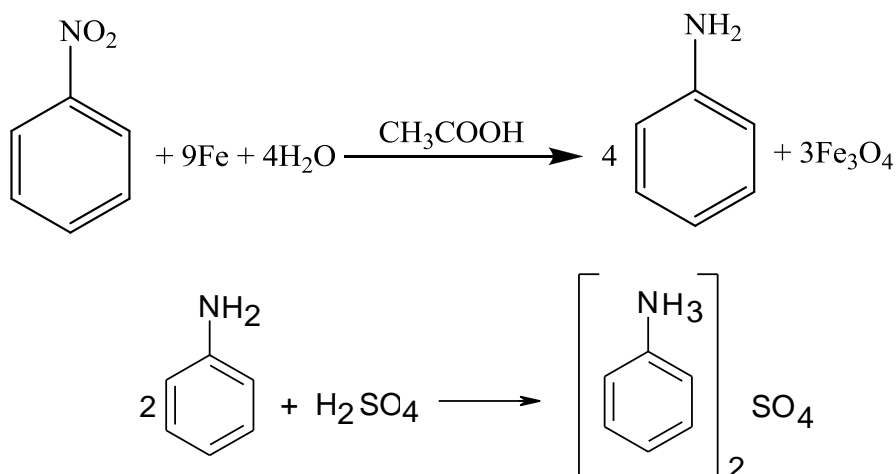
Висушену на повітрі адипінову кислоту при необхідності кристалізують із води, використовуючи на 0,5 г кислоти 3 мл води. Визначають вихід речовини.

ПРИМІТКА: *) За наведеною методикою можна синтезувати адипінову кислоту окисненням циклогексанолу.

***) Слід уникати накопичення циклогексанолу, оскільки реакція може набути вибухового характеру.

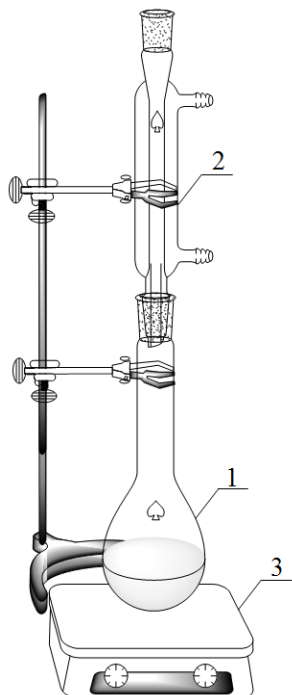
4.3 СИНТЕЗ СУЛЬФАТУ АНІЛІНУ ВІДНОВЛЕННЯМ НІТРОБЕНЗЕНУ*)

Рівняння реакції:

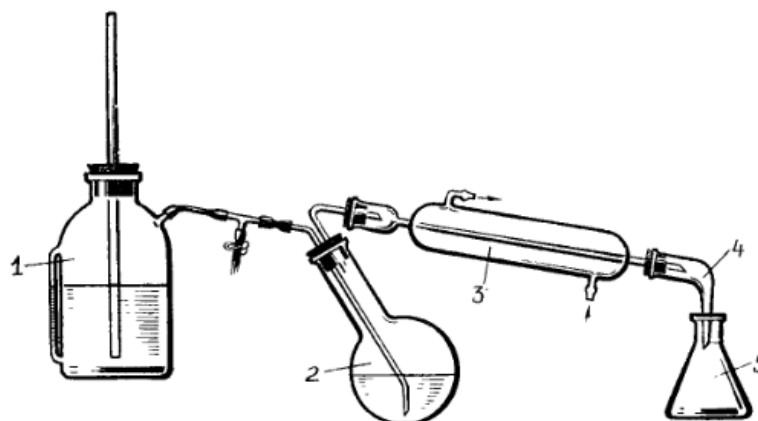


Реактиви:

- | | | |
|----|-----------------------|--------|
| 1. | Нітробензен..... | 5 мл. |
| 2. | Оцтова кислота..... | 3 мл. |
| 3. | Стружки чавуну..... | 9 г. |
| 4. | Вода | 20 мл. |
| 5. | Гідроксид натрію..... | 6 г. |

Устаткування:**Рисунок 4.4. Схема приладу для відновлення нітробензола:**

1. Колба з довгою шийкою об'ємом 250 мл;
2. Зворотний холодильник;
3. Електрична плита з закритою спіраллю.

**Рисунок 4.5 Прилад для перегонки з водяною парою.**

1. Пароутворювач;
2. Колба з речовиною;
3. Прямий холодильник;
4. Алонж;
5. Конічна колба-приймач.

В колбу з довгою шийкою, що в подальшому використовується для перегонки з водяною парою, і місткістю 250-300 мл поміщають реактиви у наступній послідовності: стружки чавуну, воду, нітробензол, оцтову кислоту. Після додавання всіх означених реактивів колбу швидко з'єднують зі зворотним холодильником (рисунок 4.4).

Реакційну масу обережно нагрівають до початку енергійної реакції (поява інтенсивного утворення бульбашок), в той же час нагрівання припиняють, відсторонивши нагрівач. Нагрівання відновлюють після припинення енергійної реакції.

Кінець відновлення нітробензену визначають по кольору конденсату, що стікає зі зворотного холодильника (він має змінити колір зі світло-жовтого на безбарвний).

Після охолодження реакційної суміші додають до неї розчин 5 г гідроксиду натрію в 20 мл води і збирають прилад для перегонки з водяною парою (рисунок 4.5). В колбу-приймач збирають приблизно 200 мл рідини**). Анілін, що утворює нижній шар, переводять в сульфат шляхом додавання при перемішуванні до відігнаної рідини сульфатної кислоти. Її кількість розраховують виходячи зі 100%-

го виходу аніліну. Якщо при цьому утворюється осад сульфату аніліну, то вміст приймача потрібно обережно нагріти до розчинення осаду.

Видний розчин сульфату аніліну переносять до стакану і випаровують до появи кристалів, уникаючи при цьому енергійного кипіння***). Розчин з кристалами охолоджують до кімнатної температури, потім крижаною водою і фільтрують на лійці Бюхнера. Сульфат аніліну сушать за температури, що не перевищують 100 °С. Визначають вихід і виконують якісні реакції на анілін.

Для проведення якісних реакцій по 1-2 кристали сульфату аніліну вносять до двох пробірок і розчиняють у воді. До однієї додають декілька крапель бромної води. Відзначають зміни і наводять рівняння реакції, якою обумовлені зміни. До розчину в іншій додають декілька крапель побутового відбілювача і відзначають забарвлення розчину у відповідний колір, яке обумовлене утворенням феназинового барвника внаслідок перебігу реакції окисної конденсації.

Примітки: *) За наведеною методикою можна синтезувати гомологи аніліну відновленням нітротолуєнів, анізидинів відновленням нітроанізолів, нафтиламінів відновленням нітронафталєнів.

***) У випадку, коли аміни за звичайних умов є твердими речовинами, необхідно уникати можливого утворення осаду в холодильнику. Цього досягають пропусканням через сорочку холодильника води, що має температуру приблизно на десять градусів вище, а ніж температура плавлення аміну.

****) Випаровування краще виконувати в фарфоровій чашці на водяній бані до утворення кристалічної маси.

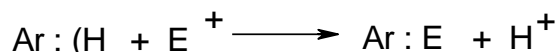
Контрольні питання

1. Запропонуйте метод масляної і бензойної кислот, виходячи з відповідних спиртів, альдегідів, нітралів, магнійорганічних сполук.
2. Запропонуйте схеми синтеза м-хлорбензойної кислоти, п-нітробензойної кислоти, виходячи з бензола.
3. За допомогою яких реакцій можна розрізнити: діметіламін і триметіламін; етіламін і триетіламін.
4. Напишіть схеми реакцій відповідних амінів з мінеральними кислотами, що призводять до утворення: метіламонійгідросульфата; діетіламонійброміда; анілініюхлориду.
5. Які якісні реакції використовуються для ідентифікації амінів? Напишіть відповідні реакції.
6. Чому на відміну від бензолу анілін хлорується без каталізатора?

5. СИНТЕЗИ НА ОСНОВІ РЕАКЦІЇ ЕЛЕКТРОФІЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ В АРОМАТИЧНИХ СПОЛУКАХ

Реакції електрофільного заміщення (S_E), як і нуклеофільного заміщення (S_N), супроводжуються гетеролітичним розривом ковалентного зв'язку. Але на відміну від останніх електронна пара зберігається у атому вуглецю (*схема 5.1*).

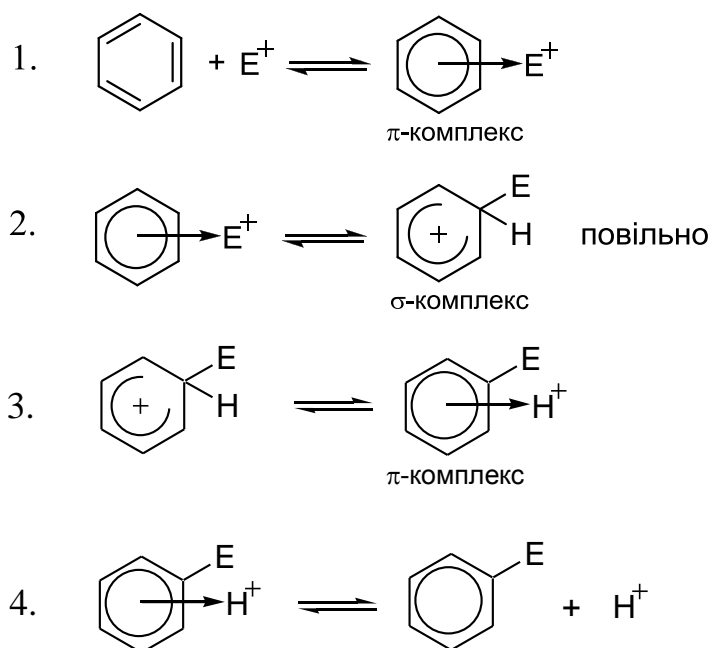
Схема 5.1



В якості електрофільних реагентів виступають катіони (E^+) або кислоти Льюїса, що володіють високою здатністю до утворення ковалентних зв'язків (Hg_2^+ , Hg^+ , O_2N^+ , Alk^+ , HO_3S^+). Серед S_E реакцій найбільше значення мають реакції заміщення в ароматичних сполуках: алкілування, галогенування, ацилування, нітрування, сульфонування, азосполучення і інші.

При електрофільному заміщенні бензенове кільце атакується електрофілом, який може бути катіоном чи полярною молекулою. Загальний механізм електрофільного заміщення в ароматичних сполуках передає *схема 5.2*.

Схема 5.2

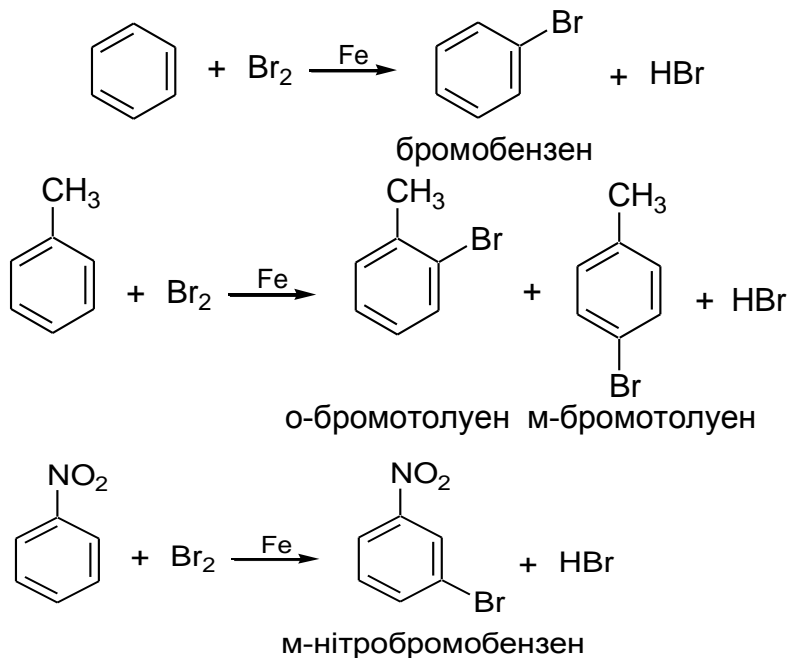


На першій стадії реакції як проміжний продукт утворюється донорно-акцепторний комплекс (π -комплекс). В π -комплексі ароматична система ще зберігається. На другій стадії реакції π -комплекс переходить в σ -комплекс. В цьому випадку вже має місце утворення аренонієвого йону (порушується ароматична система), в якого електрофільна частинка зв'язана σ зв'язком (звідси походить назва комплексу). В цьому комплексі 4- π -електрони делокалізовані на п'яти атомах Карбону, забезпечуючи перерозподіл позитивного заряду. σ -Комплекс (аренонієвий йон) легко перетворюється в стабільну систему бензену з відщепленням E^+ або H^+ . В більшості випадків більш легко відбувається відщеплення протону, і утворюється заміщений бензен. Як проміжна частинка утворюється інший π -комплекс, в якому

електрофільною частинкою є протон. В загальному випадку стадією, що визначає швидкість реакції, є утворення або розклад σ -комплексу.

Розглянемо, наприклад, галогенування бензену, толуену, нітробензену (схема 5.3).

Схема 5.3



Толуен бромуються швидше і в більш м'яких умовах, ніж бензен (причому утворюється два продукту реакції). Нітробензен бромуються важче ніж бензен.

Будь-яка група, що зв'язана з бензеновим кільцем, впливає на реакційну здатність кільця і визначає орієнтацію заміщення.

Коли електрофільний реагент атакує ароматичне кільце, саме природа групи, що знаходиться в кільці, визначає наскільки легко відбувається атака та її напрямом. Група, під впливом якої бензинове кільце стає більш активним, називають активуючою групою, а група, яка знижує реакційну здатність кільця в порівнянні з бензеном, називається дезактивуючою групою. Група, яка спрямовує атаку в орто- і пара-положення, називається орто-, пара-орієнтантом. Група, яка спрямовує атаку в мета-положення, називається мета-орієнтантом. Усі замісники поділяються на дві групи: замісники першого і другого роду.

Замісники першого роду. Вони активують бензенове ядро і полегшують вторинне електрофільне заміщення; при цьому наявний замісник спрямовує новий замісник в орто- і пара-положення. До замісників першого роду відносяться атоми та групи атомів, які виявляють +M, або, як алкільні групи, +I-ефекти:

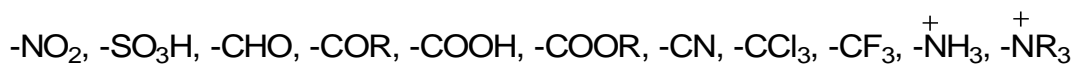
сильноактивуючі замісники: $-\dot{\text{N}}\text{H}_2$ ($-\dot{\text{N}}\text{HR}$, $-\dot{\text{N}}\text{R}_2$), $-\dot{\text{O}}\text{H}$, $-\ddot{\text{O}}^-$;

помірноактивуючі замісники: $-\ddot{\text{O}}\text{CH}_3$, $-\ddot{\text{O}}\text{C}_2\text{H}_5$, $-\dot{\text{N}}\text{HCCH}_3$;

слабоактивуючі замісники: $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$.

Особливе положення займають галогени, які хоч і орієнтують, завдяки своєму +М-ефекту, в орто- і пара-положення, однак, із-за -І-ефекту ускладнюють процес заміщення (дезактивують кільце).

Замісники другого роду. Вони дезактивують бензенове ядро та ускладнюють вторинне електрофільне заміщення і при цьому новий замісник вступає в мета-положення. До замісників другого роду відносяться атоми або групи атомів, які володіють -І-ефектом, і які не виявляють +М-ефект, а також які володіють -М-ефектом:

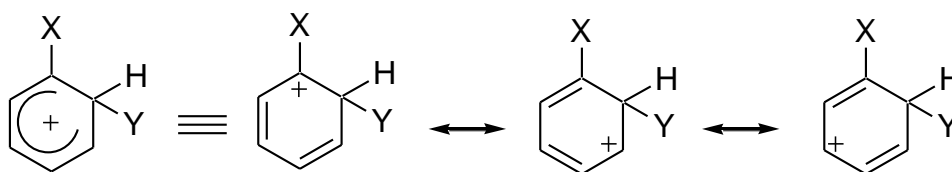


Різниця в дії орієтантів першого та другого роду виявляється внаслідок їх впливу на стабільність аренового йону. Розглянемо, наприклад, толуєн, фенол, нітробензен: (X= CH₃, OH, NO₂).

Резонансні структури σ -комплексу при орто-, пара- і мета-заміщенні мають вигляд, наведений в *схемах 5.4, 5.5, 5.6.*

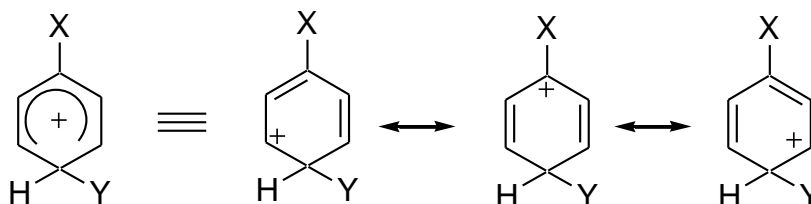
σ -Комплекс при *o*-заміщенні:

Схема 5.4



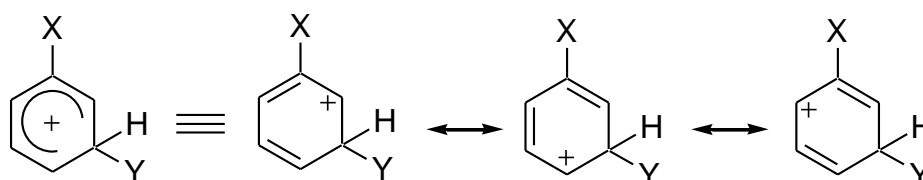
σ -Комплекс при *p*-заміщенні:

Схема 5.5

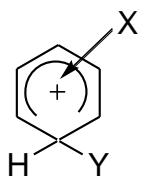


σ -Комплекс при *m*-заміщенні:

Схема 5.6

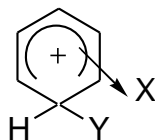


Так як σ -комплекс несе позитивний заряд, то електронодонорні замісники стабілізують σ -комплекс, що прискорює реакції:



позитивний заряд
зменшується

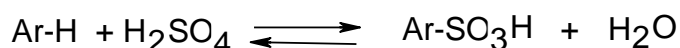
Електроноакцепторні замісники дестабілізують σ -комплекс, що веде до зменшення реакційної здатності (позитивний заряд збільшується):



позитивний заряд
збільшується

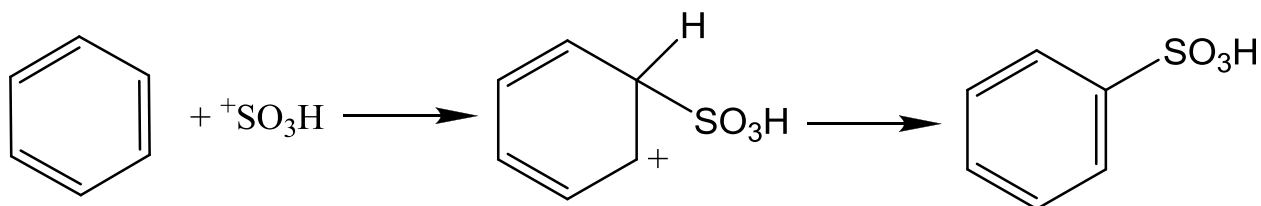
Сульфування відрізняється від більшості інших реакцій заміщення тим, що воно є зворотнім процесом. Тому для отримання високого виходу продуктів сульфування необхідно зв'язувати воду, як правило, надлишком сульфатної кислоти (схема 5.7).

Схема 5.7



Сульфування ароматичних сполук майже завжди відбувається за участю продуктів приєднання трьохокису Сульфуру, найбільш активний з таких агентів – димер трьохокису Сульфуру – S_2O_6 . Відповідно до механізму сульфування сірчаною кислотою агентом, що атакує є іон SO_3H^+ :

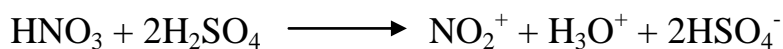
Схема 5.8



Сульфування відрізняється від більшості інших реакцій заміщення тим, що воно є зворотнім процесом. Тому для отримання високого виходу продуктів сульфування необхідно зв'язувати воду, як правило, надлишком сульфатної кислоти.

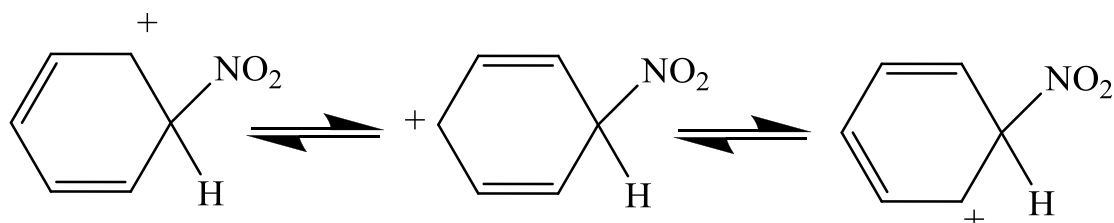
Нітрування ароматичних сполук виконується частіше за все з використанням суміш концентрованих сульфатної і нітратної кислот (нітруюча суміш). Нітруючим агентом цієї суміші є нітроній-іон (схема 5.9).

Схема 5.9



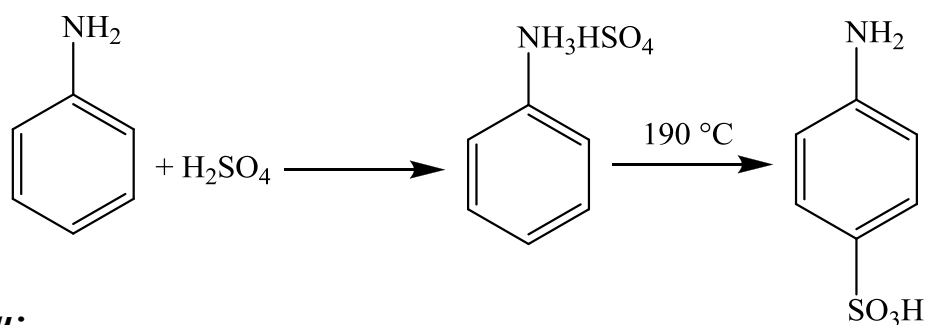
Будову проміжного аренонієвого йону передають резонансні структури *схеми 5.10*.

Схема 5.10



5.1 СИНТЕЗ СУЛЬФАНІЛОВОЇ КИСЛОТИ СУЛЬФУВАННЯМ СУЛЬФАТУ АНІЛІНУ

Рівняння реакції:



Реактиви:

1. Сульфат аніліну.....4 г.
2. Сульфатна кислота ($d=1,84 \text{ г/см}^3$).....2 мл.

Устаткування:

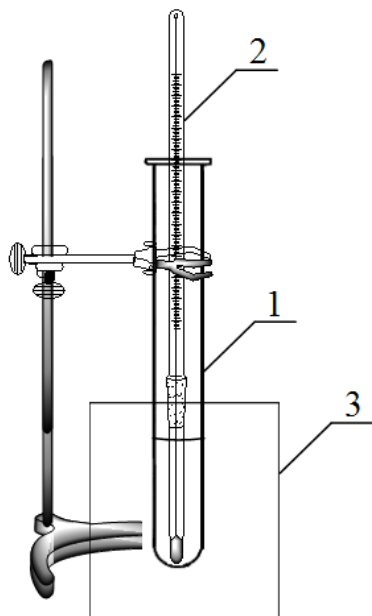


Рисунок 5.1. Схема приладу для синтезу сульфанілової кислоти:

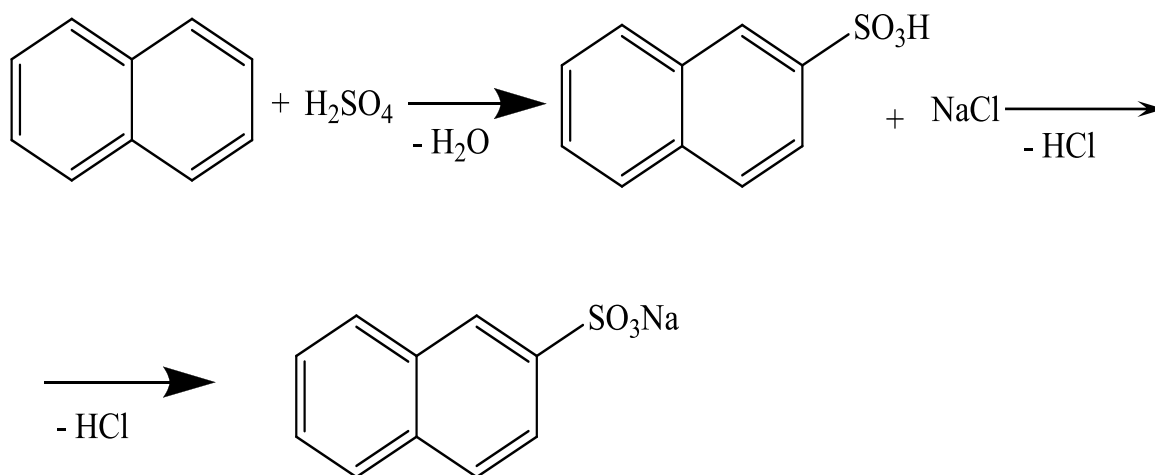
1. Пробірка з розплавом;
2. Термометр;
3. Колбонагрівач.

У широку термостійку пробірку вміщують сульфат аніліну, який виготовлено відновленням нітробензену, і додають сульфатну кислоту. Пробірку закріплюють на штативі, зануривши її у колбонагрівач. Нагрівання проводять до розплавлення маси в пробірці, обережно занурюють в неї термометр з азбестовою кришкою і довгою ніжкою, кінець якої доторкується її дна. Температуру реакційної суміші підвищують до $200\text{ }^\circ\text{C}$ і витримують її в межах $200\text{-}205\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 3-х годин. Потім нагрівання припиняють і обережно виймають термометр до того моменту, коли рідина починає твердіти. До холодної твердої маси додають 20 мл води. Обережно розмішують скляною паличкою до утворення суспензії. Суспензію фільтрують на воронці Бюхнера (рисунок 4.2), осад промивають 20 мл води.

Отриману сульфанілову кислоту піддають очищенню. Для чого осад переносять в стакан і додають розчин 1 г гідроксиду натрію у 30 мл води. Масу розмішують до повного розчинення осаду при розмішуванні і слабкому нагріванні. Якщо отриманий розчин є забарвленим, то до нього додають невелику кількість (пів чайної ложки) активованого вугілля. Ретельно розмішують при нагріванні і відокремлюють вугілля фільтруванням на воронці Бюхнера. Розчин підкислюють хлоридною кислотою до $\text{pH} \sim 1$. При цьому відбувається утворення осаду сульфанілової кислоти. Її виділяють фільтруванням. Висушують за температурою, що не перевищує 100°C . Визначають вихід.

5.2 СИНТЕЗ β -НАФТАЛЕНСУЛЬФОНАТУ НАТРІЮ СУЛЬФУВАННЯМ НАФТАЛЕНУ

Рівняння реакції:



Реактиви:

1. Нафтаген.....5 г
2. Сульфатна кислота (конц. 93-94%).....2,5 мл

Устаткування: див. рис. 6.1.

Сульфування нафталену в залежності від умов відбувається або в α - або в β -положення. β -Нафтагенсульфо кислота утворюється при сульфуванні нафталену за температур $160 - 170^\circ\text{C}$.

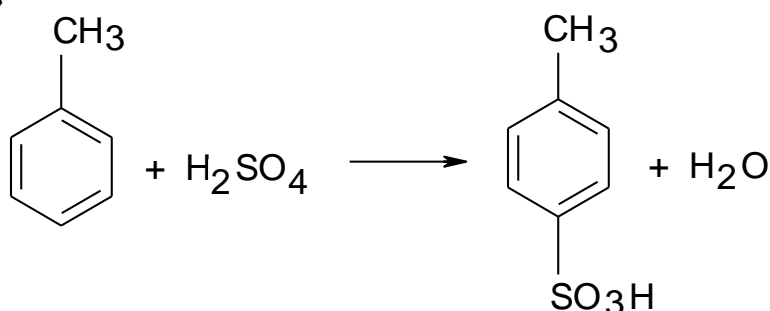
В широку пробірку вміщують нафтаген і сульфатну кислоту (рисунок 5.1). Масу нагрівають на колбонагрівачі до розплавлення нафталену. В розплавлену масу занурюють термометр і обережно розмішуючи ним масу підвищують температуру до 160°C . Витримують реакційну суміш при температурі $160 - 170^\circ\text{C}$ протягом чотирьох годин. Після охолодження додають окремими порціями при розмішуванні воду і зливають розчин в стакан. Загальний об'єм води не повинен перевищувати 90 мл. Розчин нейтралізують додаванням окремими порціями при розмішуванні

скляною паличкою 10 г бікарбонату натрію. До нього додають активоване вугілля, нагрівають до 50 °С і фільтрують на воронці Бюхнера (рисунок 4.2).

Фільтрат нагрівають до кипіння і додають 10 г хлориду натрію для зменшення розчинності β-нафталенсульфонату натрію. При стоянні відбувається утворення осаду. Осад β-нафталенсульфонату натрію відфільтровують на воронці Бюхнера (рисунок 4.2) і промивають його 10 мл холодної води. Сушать сіль в сушильній шафі при 100 °С.

5.3 СИНТЕЗ ПАРА-ТОЛУЄНСУЛЬФОКИСЛОТИ СУЛЬФУВАННЯМ ТОЛУЄНУ З АЗЕОТРОПНОЮ ВІДГОНКОЮ ВОДИ

Рівняння реакції:



Реактиви:

1. Толуєн..... 50 мл
2. Сульфатна кислота (конц).....19 мл
3. Хлорид натрій
4. Хлоридна кислота (конц)

Устаткування: див. рис. 3.1.

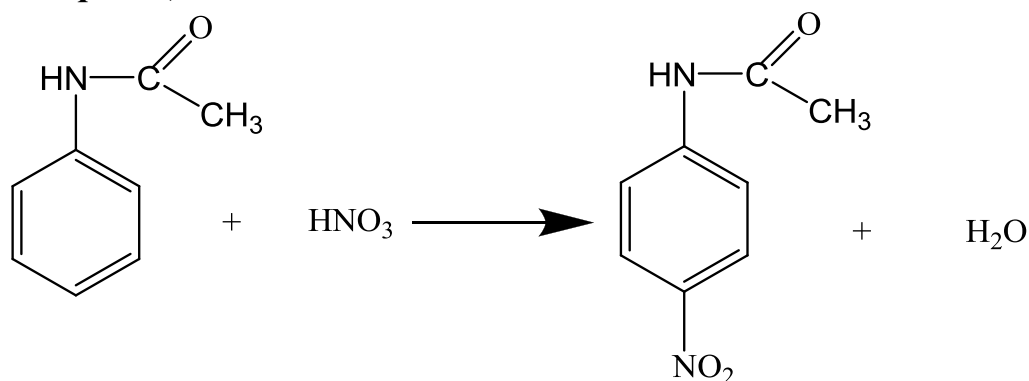
В колбу на 100 мл, що занурена в піщану баню і оснащена насадкою (уловлювачем) Діна-Старка зі зворотним холодильником (рисунок 3.1), вміщують пористий камінець, 19 мл сульфатної кислоти і толуєн. Масу нагрівають на електричній плитці закритого типу протягом години, підтримуючи слабе рівномірне кипіння. Вода, що виділяється в цьому процесі, відганяється у вигляді азеотропної суміші з толуолом і відділяється в пастці від толуола, утворюючи нижній шар. Через зазначений час нагрівання припиняють, після охолодження вміст колби виливають в 100 мл води. Толуєн, що зібрався в верхньому шарі, відокремлюють у ділильній воронці (рисунок 1.2) від розчину толуєнсульфоїкислоти у воді. Толуєн, що відокремили, об'єднують з толуєном, що міститься у пастці, промивають водою і заміряють його об'єм. По різниці з вихідною кількістю визначають витрати толуєну на сульфування.

Розчин толуєнсульфоїкислоти переносять до стакану на 100 мл, додають активоване вугілля і кип'ятять на закритій електроплитці у витяжній шафі. Розчин фільтрують, переносять в фарфорову чашу і випаровують якомога повніше. До охолодженої густої маси додають 50 мл концентрованою хлоридної кислоти. Розчин

переносять у конічну колбу і охолоджують в крижаній бані до 5 С. Толуенсульфоокислоту, що викристалізувалася, фільтрують на фільтрі Шотта (рисунок 4.2), віджимають від маточного розчину, промивають 5 мл концентрованої хлоридної кислоти і сушать в ексикаторі над сульфатною кислотою. Сухий кристалогідрат зважують і визначають температуру плавлення.

5.4 СИНТЕЗ ПАРА-НІТРОАЦЕТАНІЛІДУ НІТРУВАННЯМ АЦЕТАНІЛІДУ

Рівняння реакції:



Реактиви:

1. Ацетанілід..... 1,3 г
2. Сульфатна кислота (конц. 93-94 %).....6 мл
3. Азотна кислота (конц. ~57%) 0,9 мл

Устаткування: див. рис. 5.1.

В широку пробірку вміщують 1,3 г ацетаніліду та 5 мл концентрованої сульфатної кислоти. Розмішують скляною паличкою при кімнатній температурі до повного розчинення осаду. Пробірку з розчином занурюють у баню з мілко подрібненою кригою, яку для більш ефективного охолодження посипають сіллю. Окремо готують нітруючу суміш. Для чого в пробірку відмірюють 0,9 мл нітратної кислоти і додають до неї 1 мл сульфотної кислоти. Пробірку також занурюють в крижану баню. Коли температура розчину понизиться до 2°С, по ніжці термометра окремими краплями додають нітруючу суміш з такою швидкістю, щоб температура не підвищувалася вище 10°С.

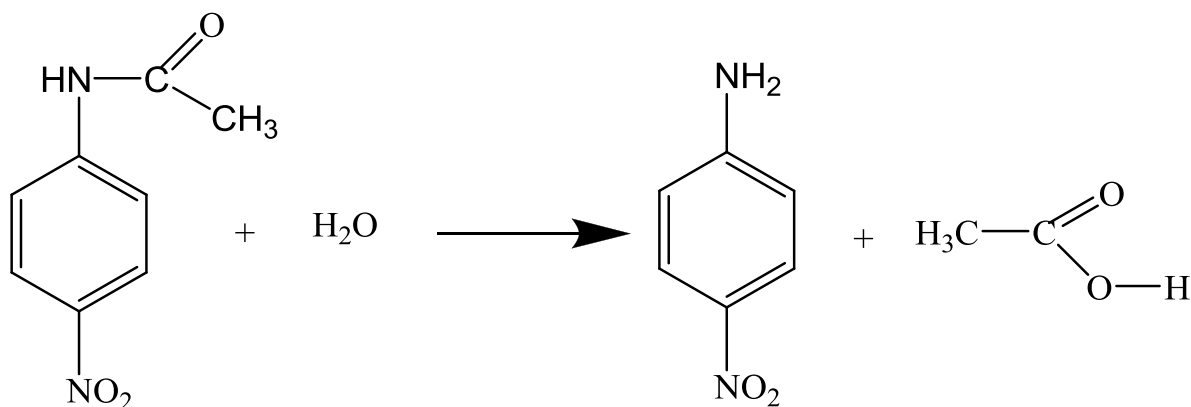
По закінченню додавання нітруючої суміші крижану баню прибирають. Розчин в пробірці залишають на дві години при кімнатній температурі і спостерігають за зміною його кольору. Густий розчин виливають при розмішуванні в стакан з 50 мл холодної води. Залишки в пробірці змивають розчином зі стакану.

Світло-жовтий осад пара-нітроацетаніліду, що випадає, відфільтровують на воронці Бюхнера (рисунок 4.2) і ретельно промивають водою до нейтральної реакції промивної води. Після висушування визначають вихід і температуру плавлення.

В подальшому препарат використовують для синтезу пара-нітроаніліну.

5.5 СИНТЕЗ ПАРА-НІТРОАНІЛІНУ КИСЛОТНИМ ГІДРОЛІЗОМ ПАРА-НІТРОАЦЕТАНІЛІДУ

Рівняння реакції:



Реактиви:

1. Пара-нітроацетанлід.....1,3 г
2. Сульфатна кислота.....3 мл
3. Карбонат нарію.....3 г

Устаткування: див. рис. 4.1.

В круглодонній колбі на 50 мл розчиняють 3 мл сульфатної кислоти в 20 мл води. До розчину додають пара-нітроацетанлід. Колбу приєднують до зворотного холодильника і нагрівають до повного розчинення осаду при кипінні. Після цього нагрівання продовжують ще 20 хвилин. Розчин охолоджують і нейтралізують поступовим додаванням при розмішуванні розчину 3 г карбонату натрію в 10 мл води.

Пара-нітроанілін, що осаджується, відокремлюють фільтруванням на фільтрі Шотта (рисунок 4.2). Висушують, визначають вихід і температуру плавлення.

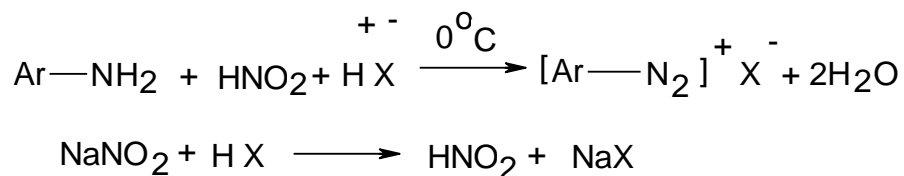
Контрольні питання

1. Чи можна перегонкою з водяною парою розділити суміш аніліну і пара-нітроаніліну?
2. Запропонуйте схему синтезу мета-нітробензенкарбонової кислоти з толуєну.
3. Які реакції слід застосувати, щоб з пара-толуєнсульфонату феніламонію отримати анілін і толуєнсульфокислоту?
4. Який прилад слід застосувати, щоб розділити суміш орто- і пара-нітрофенолів, що утворюється при нітруванні фенолу?
5. Запропонуйте схему перетворення орто-толуєнсульфокислоти в 2,4-динітротолуєн.

6. СИНТЕЗИ НА ОСНОВІ РЕАКЦІЙ ДІАЗОТУВАННЯ ТА АЗОСПОЛУЧЕННЯ

Діазотування – реакція взаємодії первинних ароматичних амінів з нітритною і мінеральними кислотами з утворенням солей діазонію $[\text{Ar-N}_2]^+\text{X}^-$ (схема 6.1).

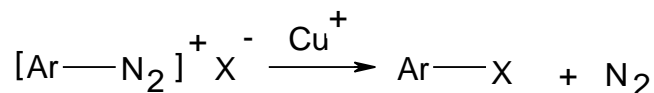
Схема 6.1



Нітритна кислота – не стійка сполука. Тому при діазотуванні використовують її солі, із яких вона утворюється в кислому середовищі. Діазотування проводиться в водних розчинах при температурі, близької до нуля градусів Цельсія. Така температура дозволяє уникнути розкладу солей діазонію. У вільно вигляді, як правило, солі діазонію не виділяють.

Солі діазонію являються важливими хімічними реагентами. Для них характерні хімічні перетворення, що перебігають з вилученням і збереженням азоту. Реакції з вилученням азоту дозволяють замінити діазонієве угруповання на інші функціональні угруповання. Розклад солей діазонію прискорюють сполуки одновалентної міді (реакція Зандмейєра) (схема 6.2).

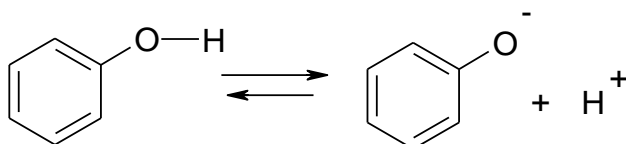
Схема 6.2



Таким чином із солей діазонію можна отримати галогеноарени, нітрили, феноли, сульфохлориди і інші.

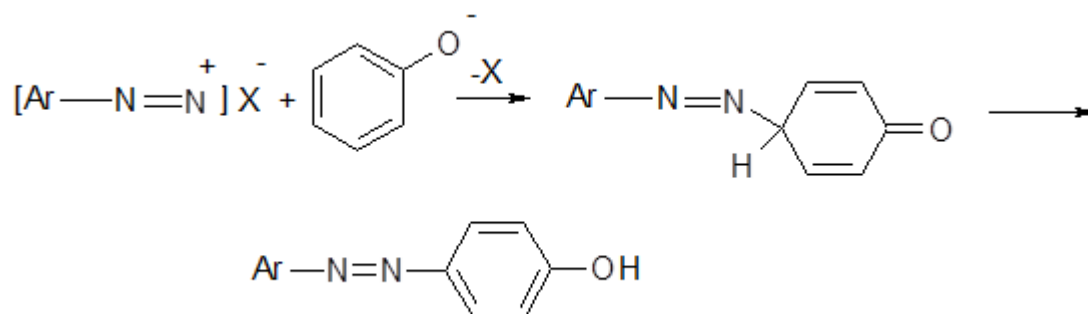
До реакцій без вилучення азоту відноситься азосполучення. Азосполученням називають реакцію взаємодії солей діазонію з ароматичними сполуками з утворенням азосполук. Азосполучення належить до реакцій електрофільного заміщення (S_E), яка перебігає з сполуками, що містять активуючі замісники. Феноли реагують досить швидко тільки в лужному середовищі. Феноли є слабкими кислотами і в водному середовищі дисоціюють в незначному ступені (схема 6.3).

Схема 6.3



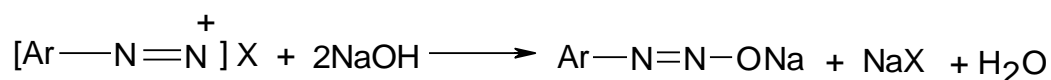
В лужному середовищі рівновага реакції дисоціації зміщується вправо, чим підвищується концентрація активних в азосполученні фенолят йонів:

Схема 6.4



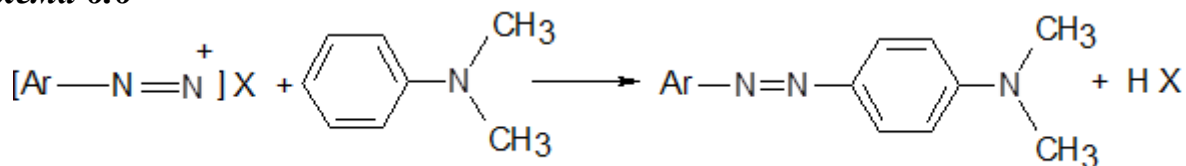
Найвища швидкість реакції азосполучення досягається при рН = 9-10. При рН менше 9 концентрація фенолят йонів незначна. При рН значно перевищуючих 10 уповільнення реакції відбувається за рахунок перетворення солей діазонію в діазотати (схема 6.5), що нездатні до азосполучення.

Схема 6.5



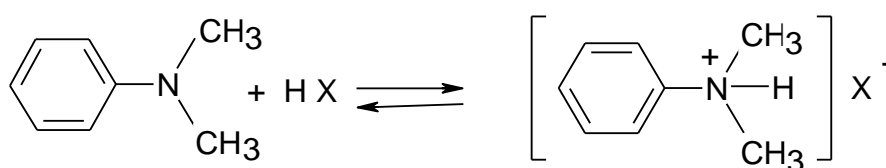
Швидкість азосполучення солей діазонія з ароматичними амінами (схема 6.6) також залежить від рН середовища.

Схема 6.6



Максимальна швидкість спостерігається при рН = 5 – 9. Взагалі використовується слабкокисле середовище, в якому підвищується розчинність амінів за рахунок утворення солі (схема 6.7).

Схема 6.7

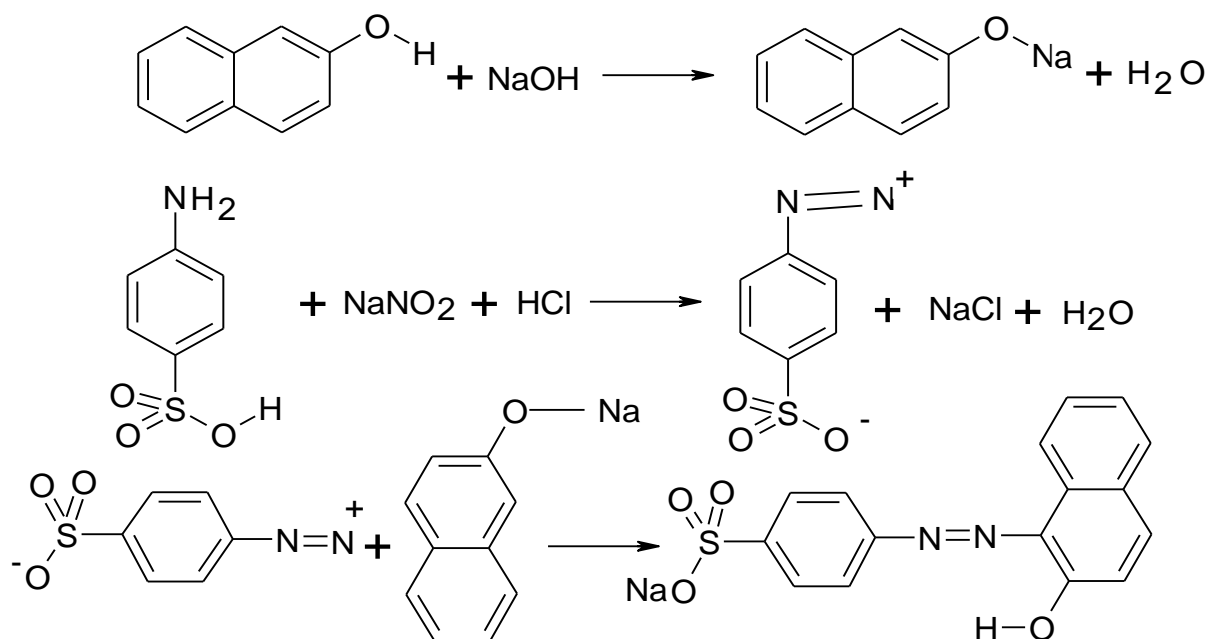


Реакції азосполучення перебігає з вільним аміном. В сильно кислих середовищах концентрація вільної основи значно зменшується в наслідок зміщення рівноваги вправо. Тому швидкість азосполучення сповільнюється.

Азосполук – забарвлені речовини. Вони використовуються в якості барвників.

6.1 СИНТЕЗ β -НАФТОЛОРАНЖУ РЕАКЦІЄЮ АЗОСПОЛУЧЕННЯ

Рівняння реакцій:



Реактиви:

- | | | |
|----|----------------------------------|--------|
| 1. | β -нафтол..... | 0,73 г |
| 2. | Сульфанілова кислота..... | 1,05 г |
| 3. | Нітрит натрію..... | 0,4 г |
| 4. | Хлористий натрій..... | 2,5 г |
| 5. | Розчин 2N гідроксиду натрію..... | 15 мл |
| 6. | Розчин 2N хлоридної кислоти..... | 10 мл |

Для утворення цього барвника діазотують сульфанілову кислоту і внутрішню сіль діазонію, що утворюється, сполучають з β -нафтолом. Азогрупа при цьому стає в α -положення.

0,73 г β -нафтолу розчиняють в стакані з 10 мл 2 N розчину гідроксиду натрію при нагріванні. В іншому стакані розчиняють 1,05 г сульфанілової кислоти в 3 мл 2N розчину гідроксиду натрію при нагріванні.

До лужного розчину сульфанілової кислоти приливають розчин 0,4 г нітриту натрію в 5 мл води. Розчин охолоджують до 8 – 10 °C і поступово приливають його при перемішуванні до 10 мл 2 N розчину хлоридної кислоти, яку попередньо охолодили льодом.

До отриманого розчину діазонійбензолсульфонату швидко, при перемішуванні, приливають охолоджений льодом розчин β -нафтолу. Перемішування продовжують протягом 30 хвилин. Потім додають 2,5 г хлориду натрію у 10 мл води, який зменшує розчинність β -нафтолоранжу у воді.

Барвник випадає у вигляді помаранчево-червоних листочків. Його відстоюють, відфільтровують (рисунок 4.2), промивають холодною водою і сушать між листами фільтрувального паперу.

Вихід 1,6 – 1,7 г.

Контрольні питання

1. Вкажіть стадії можливих лабораторних синтезів наступних речовин із бензену: азобензол; п-аміноазобензен, пара-гідроксиазобензен β .
2. Напишіть рівняння хімічних реакцій сульфату п-нітрофенілдіазонія з наступними реагентами: гаряча розбавлена сірчана кислота; хлорид міді (I), водний розчин гідроксиду натрію.
3. Як визначають закінчення реакції діазотування?
4. Як видалити надлишок нітратної кислоти в реакції діазотування?
5. Складіть рівняння відновлення нафтолоранжу, що відбувається за участю цинку і хлоридної кислоти.

Список рекомендованої літератури

1. Черних В.П., Гриценко І.С., Лозинський М.О., Коваленко З.І. Загальний практикум з органічної хімії. – Х.: Вид-во НФаУ; Золоті сторінки, 2003. – 592 с.
2. Гинзбург О.Ф. Практикум по органической химии. – М.: Высш. шк., 1974. – 286 с.
3. Глубіш П.А. Органічний синтез. – Київ, 1997.
4. Беккер Г. Органикум. Практикум по органической химии. Книга 1, 2.– М.: Мир, 1979. – 454 с.; 444 с.
5. Свойства органических веществ. Справочник. – Л.: Химия, 1984. – 520 с.