

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«Харківський Політехнічний Інститут»

Навчально-науковий інститут хімічних технологій та інженерії

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до лабораторних робіт з курсу
«Хімія і технологія основного органічного синтезу»

для студентів спеціальності
161 «Хімічні технології та інженерія»

Харків
2021

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«Харківський політехнічний інститут»

Навчально-науковий інститут хімічних технологій та інженерії

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до лабораторних робіт з курсу

«Хімія і технологія основного органічного синтезу»

для студентів спеціальності
161 «Хімічні технології та інженерія»

Затверджено
вченою радою
навчально-наукового інституту
хімічних технологій та інженерії
НТУ «ХПІ»,
протокол № 1 від 21.09.2021

Харків
НТУ «ХПІ»
2021

Методичні вказівки до лабораторних робіт з курсу «Хімія і технологія основного органічного синтезу» для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» / Укладачі: С.В. Жирнова, Т.О. Овсяннікова, О.М. Чаплигіна – Харків: НТУ «ХП», 2021. – 58 с.

Укладачі: С.В. Жирнова
 Т.О. Овсяннікова
 О.М. Чаплигіна

Рецензент Завідувач кафедри органічної хімії, біохімії,
 лакофарбових матеріалів та покриттів
 Національного технічного університету
 «Харківський політехнічний інститут»,
 доктор хімічних наук,
 професор Циганков О.В.

Кафедра органічного синтезу та нанотехнологій

ВСТУП

Хімія і технологія основного органічного синтезу як наукова дисципліна включає комплекс дисциплін по хімії і технології виробництва різноманітних органічних продуктів та виробів з них. Виробництво органічних продуктів засновано на переробці нафтової та газової сировини, в основному нафтопереробними та хімічними підприємствами. Синтез органічних речовин ґрунтується на переробці нафти, газу, вугілля та інших корисних копалин і саме сюди входять: походження, основний склад, експлуатаційні характеристики та промислові методи переробки нафти і газу.

В методичних вказівках представлені лабораторні роботи і контрольні питання з найважливіших розділів лекційного курсу «Хімія і технологія основного органічного синтезу».

Для виконання експериментальної роботи для студента перед кожним розділом методичних вказівок надається коротке теоретичне введення. Конкретна додаткова інформація також міститься на початку опису лабораторних робіт. Питання, запропоновані в кінці розділу, повинні сприяти більш глибокому засвоєнню теоретичного курсу, допомагати грамотно виконувати і обробляти експеримент.

Перед початком кожної лабораторної роботи перевіряється готовність студента до її виконання: розуміння суті процесів, що протікають в реакторі; володіння методикою проведення роботи; знання токсикологічних і вогнебезпечних властивостей речовин, використаних в роботі; володіння безпечними прийомами роботи на установці. Перевіряється правильність оформлення лабораторного журналу, в якому фіксується допуск студента до роботи.

Виконання лабораторного практикуму завершується здачею заліку з обов'язковою перевіркою лабораторного журналу.

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ ПРОВЕДЕННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

1.1 Загальні положення

Роботи з хімічними речовинами дозволяється проводити тільки у витяжній шафі, з увімкненою вентиляцією. Забороняється залишати без нагляду прилади, що працюють, увімкнені електроприлади, газові пальники, а також залишати хімічні речовини в посуді без етикеток.

При роботі в лабораторному залі необхідно мати: халат, гумові рукавиці, захисні окуляри, фартух.

З метою упередження бурхливого закипання та викидання рідини, яка нагріта до кипіння, необхідно додавати в ємкість декілька капілярів, один кінець яких запаяний.

У лабораторії ні в якому разі не куштувати речовини на смак, визначати запах хімічних речовин з обережністю, не роблячи при цьому глибокого вдихання, направляючи до себе пари або газу, помахуючи рукою.

Забороняється приймати їжу в хімічній лабораторії.

1.2 Правила безпечної роботи з їдкими речовинами

До їдких речовин належать кислоти: сірчана, соляна, азотна; твердий луг: їдкий натр, їдкий калій, їх концентровані розчини, розчин аміаку, формальдегіду. Якщо їдка речовина попадає на шкіру, утворюється термічний опік.

Для приготуванні розчину сірчаної кислоти її необхідно приливати тонким струменем до води при постійному перемішуванні, щоб не було місцевого перегріву та викиду кислоти на людей.

Відпрацьовані кислоти та луги треба збирати в окремий посуд і після нейтралізації зливати в каналізацію.

Розчиняти луги треба додаванням до води невеликих шматків при постійному помішуванні. При розчині концентрованих кислот, змішуванні їх між собою та при змішуванні речовин, що супроводжується виділенням тепла, необхідно використовувати тільки тонкостінний хімічний або порцеляновий посуд.

1.3 Правила безпечної роботи з електроприводами

Хімічна лабораторія за ступенем небезпеки враження людей електричним струмом належить до приміщень підвищеної небезпеки, а нерідко – до дуже небезпечних. Небезпека обумовлена можливістю взаємодії на електрообладнання хімічно активної середовища, а при роботі у витяжній шафі зростає можливість одночасного притискання до металевих корпусів електрообладнання та заземлених водопроводів та газових комунікацій. Напруга живлення обладнання в навчальній лабораторії 220 В.

У разі зникнення напруги обладнання необхідно вимкнути від електромережі.

Роботи повинні проводитись на справному електрообладнанні, з обов'язковим зануленням його корпусів. Забороняється використовувати електроплити з відкритою спіраллю, вмикати і вимикати електроприлади поблизу легкозаймистої рідини.

Студент, який виявив несправність, що може бути небезпечною для людей, повинен доповісти викладачеві, який проводить лабораторні заняття.

1.4 Вимоги після закінчення роботи

Необхідно перевірити вимкнення газу, води, електропостачання, вимити використаний хімічний посуд, усі легкозаймісті рідини здати інженеру кафедри, перевірити герметичність закриття посуду з хімічними речовинами.

У приміщенні після закінчення роботи повинно бути чисто і на робочому місці не повинно бути зайвого обладнання.

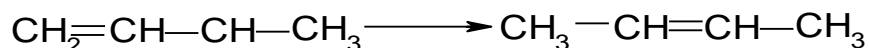
1.5 Надання першої допомоги

При хімічних опіках необхідно одразу промити уражену ділянку водою та обробити 2 %-м розчином соди при опіках кислотою та 1-25 %-м розчином оцтової кислоти при опіках лугом. При теплових опіках шкіри уражене місце обробити етиловим спиртом і негайно звернутися до лікаря.

I. ПРОЦЕСИ ІЗОМЕРИЗАЦІЇ

Ізомеризація – це хімічні перетворення ізомерів один в одного, тобто перерозподіл зв'язків або груп всередині молекули. Розрізняють декілька типів реакцій ізомеризації: позиційна, геометрична і скелетна.

Позиційна ізомеризація полягає в переміщенні кратних зв'язків в молекулах ненасичених сполук без зміни вуглецевого скелету:

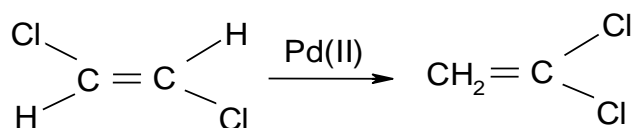


Реакції позиційної ізомеризації відбуваються в присутності каталізаторів. У їх якості використовують карбоніли і гідрокарбоніли металів $[\text{Co}_2(\text{CO})_8, \text{HCo}(\text{CO})_4]$, комплекси металів з фосфіновими лігандами $[\text{RhCO}(\text{PPh}_3)_3]$, π -алільні комплекси перехідних металів, каталізатори Циглера – Натта. Однак більшість гетерогенних каталізаторів позиційної ізомеризації вимагає застосування високих температур, при яких неминучий піроліз вуглеводнів.

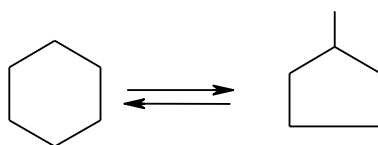
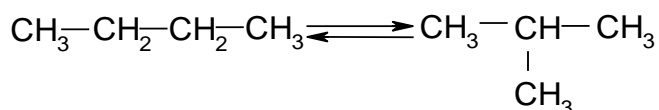
Швидкість ізомеризації алкенів залежить від їх структури. Реакція протікає неселективно, так як з будь-якого ізомерного алкена утворюється суміш і встановлюється термодинамічна рівновага.

В результаті геометричної ізомеризації відбувається перетворення цис-алкенів в транс-алкени і навпаки. Цис-транс-ізомеризація алкенів і різних ненасичених з'єднань відбувається в присутності комплексів Pd (II), Cu (I), Co (I) та інших металокомплексів.

Реакції цис-транс-ізомеризації можуть супроводжуватися перегрупуванням функціональних груп:



Скелетну ізомеризацію лінійних насичених вуглеводнів і циклів C_5 - C_6 проводять в присутності кислотних ($\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HCl}, \text{AlCl}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$) або біфункціональних ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) каталізаторів:



Хід роботи

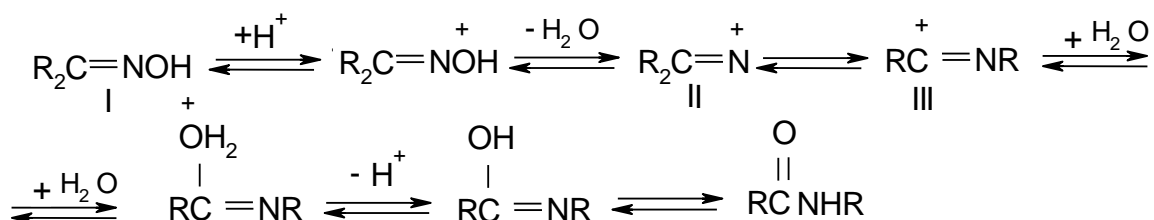
У колбу, закріплену на водяній бані, вносять 84 г (1 моль) циклогексану ($t_{\text{кип}} = 80,8 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho^{20} = 778,6 \text{ кг/м}^3$, $n_d^{20} = 1,4262$), 25 г AlCl_3 і 2 мл води. Суміш нагрівають на киплячій водяній бані протягом 4-6 год. при безперервному перемішуванні і інтенсивному охолодженні холодильника. До охолодженого вмісту колби додають при збовтуванні холодну воду з шматочками льоду і суміш підкисляють соляною кислотою.

Верхній вуглеводневий шар відокремлюють в ділительній воронці, промивають водою, содою, знову водою, сушать прожареним хлористим кальцієм і переганяють в колонці. Виділяють початкову фракцію з кінцевим кипіння 65°C (якщо вона утворюється) і основну фракцію – залишок каталізата.

Лабораторна робота 2 ОТРИМАННЯ ϵ -КАПРОЛАКТАМУ

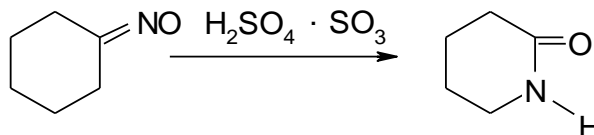
Мета роботи: провести реакцію Бекманівського перегрупування.

При обробці оксима I протонними кислотами або кислотами Льюїса (сірчана кислота, олеум, пентахлорид фосфору) в якості кінцевого продукту утворюється амід карбонової кислоти (*перегрупування Бекмана*):

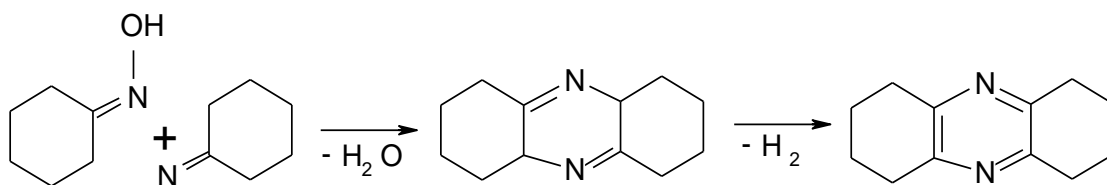


Катіон II не з'являється як вільна частинка: відщеплення протонної гідроксильної групи і перегрупування залишку R відбуваються одночасно. Проміжне з'єднання III існує у вигляді іонної пари.

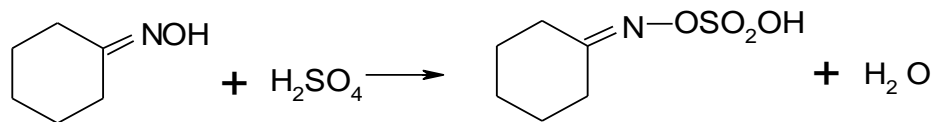
Перегрупування Бекмана має велике практичне значення для отримання ϵ -капролактаму з циклогексаноксима:



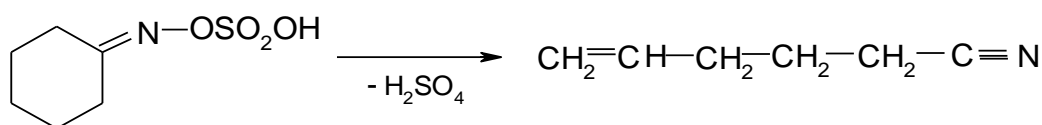
При промисловій реалізації процесу слід враховувати, що молекули оксима можуть брати участь в побічних реакціях з утворенням, наприклад, декагідрофеназину і октагідрофеназину:



При підвищених температурах утворюється ефір оксима:



може також утворюватися гексенітрил:



Зазначені речовини як домішки погіршують якість товарного капролактаму, тому його після вилучення з реакційної маси піддають багатоступеневому очищенню.

Полімеризацією капролактаму отримують поліамідні волокна (капрон) і синтетичні матеріали.

Прилади та обладнання: тригорла колба ємністю 500 мл, крапельна воронка, мішалка механічна, термометр 0-50° С, електроплитка; ділильна воронка, стакан на 1000 мл; апарат для атмосферної перегонки, апарат для вакуумної перегонки.

Устаткування, реактиви і матеріали: циклогексаноксим, H₂SO₄ (конц.), КОН (тв), хлороформ, бензол, лід.

Хід роботи

В літровий стакан розмішують 10 г оксима і 20 мл 85 %-ої сірчаної кислоти ($\rho = 1,783 \text{ г/см}^3$). Стакан обережно нагрівають на електроплитці і вміст його перемішують обертальним рухом. З появою пухирців склянку негайно знімають і дають пройти бурхливій реакції, яка триває кілька секунд (роботу слід виконувати під тягою з опущеним склом). Кислий розчин ϵ -капролактаму переносять в півлітрову круглодонну колбу, забезпечену механічною мішалкою і крапельною лійкою, які вміщені в охолоджувальну суміш. Розчин охолоджують до 0 °С і обережно додають луг на лакмус холодним 24 %-м розчином гідроксиду калію, який додають дуже повільно. Зазвичай витрачається близько 150-170 мл лужного розчину. Щоб уникнути гідролізу на цій стадії роботи, температуру підтримують нижче 10 °С.

Осад, який випав в сірчаноокислий калій відфільтровують і промивають два рази хлороформом порціями по 10 мл. Слаболужний розчин екстрагують близько п'яти разів хлороформом порціями по 20 мл і з'єднані хлороформні

розчини промивають один раз 5 мл води для видалення луку. Хлороформ відганяють і залишок переганяють у вакуумі.

Вихід ϵ -капролактаму з $t_{\text{кип}} = 127-133 \text{ }^\circ\text{C}/7 \text{ мм}$ ($139-140 \text{ }^\circ\text{C}/12 \text{ мм}$) і $t_{\text{пл}}=65-68 \text{ }^\circ\text{C}$ складає 7,0-7,8 г (59-65 % від теоретичного).

Питання до захисту лабораторних робіт

1. Що таке ізомеризація?
2. Які типи реакцій ізомеризації розрізняють?
3. Умови ізомеризації циклогексану.
4. Які параметри використовують для оцінки ефективності ізомеризації циклогексану?
5. Механізм ізомеризації оксима в амід.
6. Які побічні продукти утворюються в процесі перегрупування оксима?

II. ПРОЦЕСИ ОКИСЛЕННЯ

Окислення – найбільш поширений метод отримання кисневмісних сполук з вуглеводневої сировини і деяких функціональних похідних вуглеводнів різних класів. Шляхом неповного окислення вуглеводнів отримують гідропероксид, спирти, карбонільні з'єднання, кислоти, складні ефіри, які знаходять найширше використання в якості мономерів, розчинників, проміжних продуктів і т. п.

Процеси окислення проводять в рідкій або газовій фазах з використанням ініціаторів (ультрафіолетове світло, органічні гідропероксида та ін.) або каталізаторів: металів (Ag, Cu), оксидів металів та їх сумішей (CuO, V₂O₆), солей металів змінної валентності (Co, Mn, Cu, Pd).

У промисловості найчастіше застосовують більш доступні окислювачі – це кисень і повітря, в деяких випадках використовують азотну кислоту, NO₂ та інші оксиди азоту, озон, водяну пару. Якщо застосування перелічених окислювачів не є можливим, використовують пероксидні сполуки, перманганат калію, з'єднання заліза (III) і т. д.

Спосіб виділення продуктів реакції окислення визначається їх агрегатним станом: рідкі речовини екстрагують з реакційної маси відповідним розчинником, тверді – відокремлюють фільтруванням. Кислоти, які одержані окисленням в лужному середовищі, виділяють підкисленням реакційного розчину.

Окислення в рідкій фазі (в порівнянні з газофазним) має такі переваги:

- 1) висока швидкість окислювальних перетворень при відносно низьких температурах (100-250 °C) і велика селективність;
- 2) легше (простіше) підтримувати температурний режим процесу;
- 3) можливість використання концентрованих вуглеводневих сумішей, що знижують вибухонебезпечність процесу;

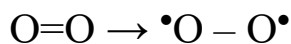
4) менше капітальних та енергетичних витрат на виробництво одиниці продукції.

При здійсненні процесів окислення вуглеводнів концентрація кисню в суміші з органічними сполуками повинна бути поза межами вибухонебезпечності. Зокрема, концентрація кисню в газах при рідкофазному окисленні органічних сполук не повинна перевищувати 4-5 % (об.).

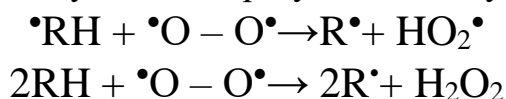
Процеси окислення є досить складними, мають автоприскорений характер, пов'язаний з розпадом проміжних продуктів (гідропероксидів, пероксидів) на вільні радикали. Взаємні перетворення молекулярних продуктів і вільних радикалів обумовлюють специфіку окисного процесу.

Згідно перекисної теорії окислення Баха-Енглера і теорії ланцюгових реакцій з виродженим розгалуженням, розробленої Н.Н. Семеновим, процес окислення відбувається за радикально-ланцюговим механізмом, що включає ряд стадій.

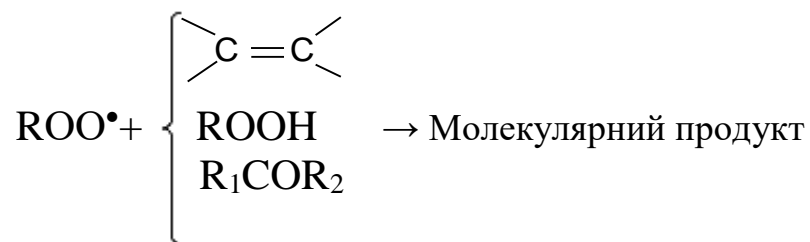
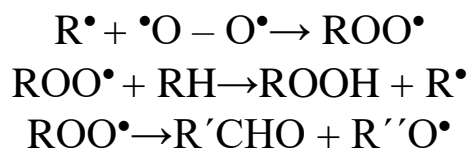
Активація молекули кисню відбувається за рахунок розриву в ній одного зв'язку:



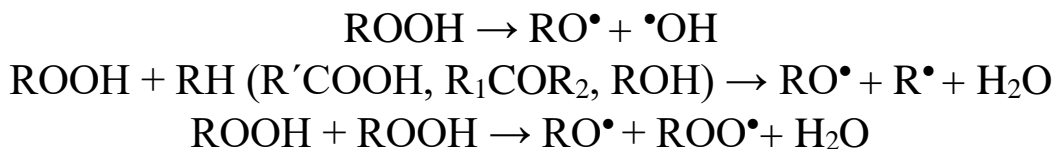
Утворення ланцюга відбувається в результаті наступних реакцій



Реакції продовження ланцюгів:



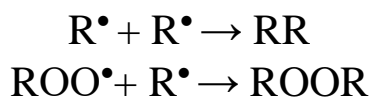
Реакції «виродженого» розгалуження ланцюгів:

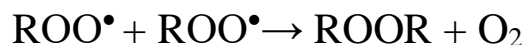


Реакція молекулярного розпаду гідропероксиду:



Реакції обриву ланцюгів:





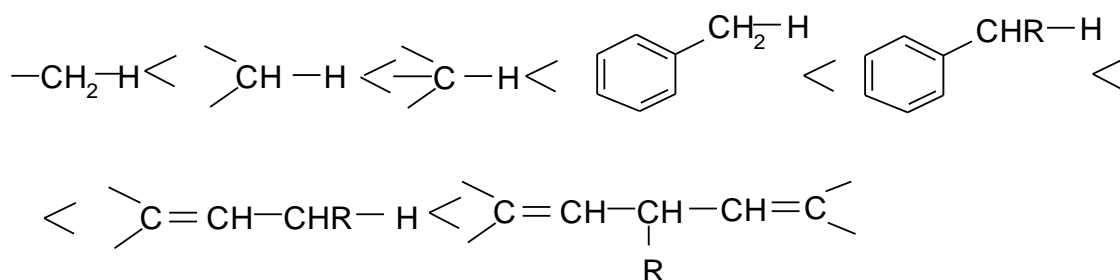
Для ненасичених вуглеводнів утворення радикалів відбувається за реакцією:



Енергія активації реакції утворення гідропероксиду (E) становить 17-50 кДж моль. Між величиною E і енергією зв'язку R-H (E_{R-H}) існує лінійна залежність:

$$E = -113 + 0,45E_{\text{R-H}}$$

Відповідно до рівняння, чим міцніше зв'язок R-H, тим повільніше відбувається реакція утворення гідропероксиду, константа швидкості якої на кілька порядків менше константи швидкості взаємодії R[•] з киснем. Тому концентрація радикалів ROO[•] в середовищі, що окиснюється, в присутності кисню значно перевищує концентрацію радикалів R[•] і швидкість реакції подовження ланцюгів визначається швидкістю реакції пероксильного радикала з вуглеводнем. Реакційна здібність C-H-зв'язку при атаці пероксильними радикалами зростає наступним чином:



Активність пероксильних радикалів виражена слабо, але залежить від структури залишку R.

Солі та комплекси перехідних металів зі змінною валентністю каталізують автоокислення вуглеводнів і розкладання відповідних гідропероксидів.

Головну роль в зародженні ланцюга окислення в присутності каталізатора відіграє активація кисню.

Деякі сполуки перехідних металів є дуже сильними окислювачами і вони можуть реагувати з вуглеводнями.

З ростом температури відмінність в швидкостях каталізованого і некаталізованого окислення зменшується. При високих температурах ланцюговий процес розвивається при відсутності каталізаторів.

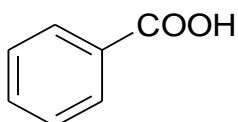
Окислення вуглеводнів в газовій фазі молекулярним киснем відбувається за радикально-ланцюговим механізмом з вираженим розгалуженням.

При газофазному окисленні вуглеводнів виділяють дві температурні межі, що розрізняються за механізмом протікання процесів. В межі температур 250-400 °С окислення відбувається як автокаталітичне з

утворенням гідропероксидів, спиртів карбонільних сполук. Окислення вуглеводнів при температурі вище 450 °С характеризується займанням вуглеводнів (режим горіння) і основними продуктами є CO₂, H₂O, CO.

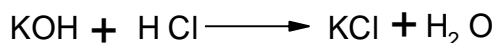
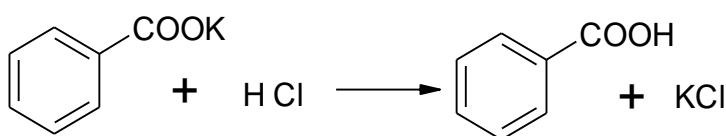
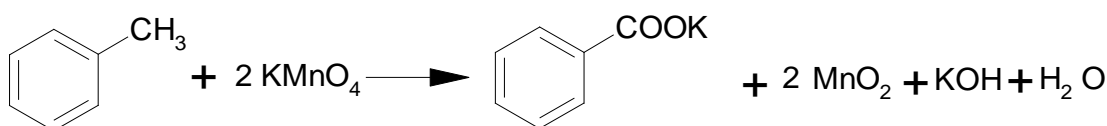
Лабораторна робота 3 СИНТЕЗ БЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ

Мета роботи: отримання бензойної кислоти.



Прилади та обладнання: круглодонна колба, зворотний холодильник, воронка Бюхнера, водяна баня, чашка фарфорова.

Матеріали: толуол, перманганат калію, щавлева кислота, соляна кислота.



Хід роботи

У круглодонну колбу поміщають 0,02 моля толуолу (обережно, вдихання пари толуолу діє на нервову систему), 0,02 моля тонко здрібненого перманганату калію і 75 мл води. Суміш колби нагрівають на піщаній бані протягом 4-5 годин при постійному перемішуванні до знебарвлення розчину. Якщо розчин після нагрівання залишається забарвленим у рожевий колір, то додають краплями етиловий спирт і невелику кількість щавлевої кислоти (ці домішки остаточно знімають залишок перманганату, і розчин знебарвлюється).

Після закінчення реакції та охолодження реакційну масу фільтрують на воронці Бюхнера, виділений осад двоокису марганцю два рази промивають невеликою кількістю гарячої води. З'єднаний фільтрат випарюють на водяній бані (чи в чашці на піщаній бані) до об'єму 15-20 мл. Знову фільтрують і осад промивають один раз 5 мл гарячої води. Фільтрат підкислюють розчином розбавленої (1:1) соляної кислоти (папірець Конго), причому бензойноокислий калій перетворюється у вільну бензойну кислоту.

Бензойну кислоту, що випала, фільтрують на маленькій воронці Бюхнера, промивають невеликою кількістю холодної води і висушують.

Вихід бензойної кислоти близько 2 г.

Бензойна кислота являє собою кристалічну речовину, важко розчинну в холодній воді (0,2 г у 100 мл води при 18 °С і 2,2 г при 75 °С), добре розчинну в хлороформі, ацетоні, чотирихлористому вуглецеві, бензолі, метиловому спирті.

Молекулярна вага 122,12, температура плавлення 122,3 °С, температура кипіння 250 °С.

Застосовується бензойна кислота у виробництві барвників, в харчовій промисловості (як консервуючий засіб), парфумерії і ін.

Лабораторна робота 4 СИНТЕЗ АДІПІНОВОЇ КИСЛОТИ

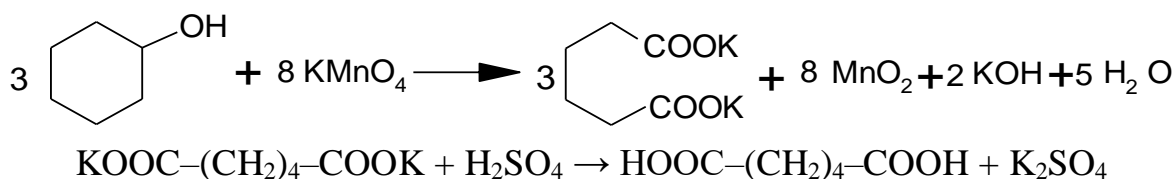
Мета роботи: отримання адипінової кислоти.



Метод А

Прилади та обладнання: тригорла колба, мішалка, термометр, водяна баня, воронка Бюхнера.

Матеріали: циклогексанол, перманганат калію, карбонат натрію, сірчана кислота, вода.



Хід роботи

У тригорлій колбі, яка забезпечена мішалкою і термометром, розчиняють 10 г карбонату натрію в 50 мл води. В отриманий розчин вливають 5,3 мл циклогексанолу і (при перемішуванні) невеликими порціями вносять 22,5 г перманганату калію. Температуру реакційної маси підтримують близько 300 °С, для чого колбу час від часу охолоджують на водяній бані. Після завершення реакції діоксид марганцю фільтрують, адипінову кислоту осаджують при додаванні 10 мл концентрованої сірчаної кислоти. Осад відокремлюють, сушать і перекристалізують із води.

Вихід адипінової кислоти ~ 5 г.

Метод В

Прилади та обладнання: скляний стакан, водяна баня, воронка Бюхнера.

Матеріали: циклогексанол, 50%-а азотна кислота, ванадат амонію; концентрована азотна кислота, вода.

Хід роботи

Роботу виконувати під тягою! У маленькій склянці змішують 0,032 моль 50% -ої азотної кислоти ($\rho_{4^{20}} = 1,32 \text{ г / см}^3$) і 0,1 г ванадату амонію і нагрівають приблизно до 90 °С. При перемішуванні додають 0,01 моль циклогексанолу спершу кілька крапель для початку реакції, а потім залишок при охолодженні (приблизно до 60 °С). Через 30 хв охолоджують до 0 °С, відсмоктують, промивають крижаною водою і сушать.

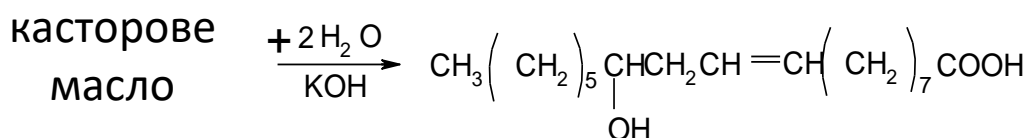
Для очищення отриманої кислоти її перекристалізують з концентрованої азотної кислоти і потім з води.

Завдання: визначити виходи неочищеного і очищеного продукту (теоретичний і практичний), температуру плавлення.

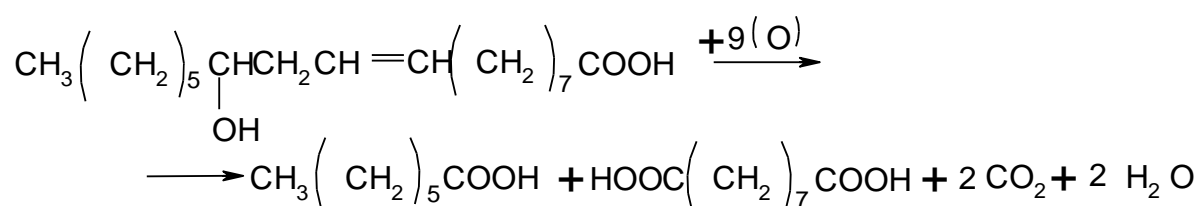
Лабораторна робота 5 СИНТЕЗ АЗЕЛАЇНОВОЇ КИСЛОТИ

Мета роботи: отримання азелаїнової кислоти.

Процес отримання азелаїнової кислоти проводять у дві стадії. На першій стадії гідролізують касторове масло з отриманням вільної рицинолевої кислоти:



На другій стадії окислюють рицинолеву кислоту з утворенням азелаїнової і енантової кислот:



Прилади та обладнання: холодильник зворотній, стакан на 250 мл, воронка ділільна на 100 мл, електроплитка, колба тригорла на 500 мл, механічна мішалка; термометр 0-150 °С; водяна баня, колба круглодонна на 200 мл.

Матеріали: касторове масло, гідроксид калію (тв), етиловий спирт, перманганат калію (крист), H_2SO_4 (конц).

Хід роботи

Процес отримання азелаїнової кислоти складається з двох стадій.

Омилення касторової олії. У круглодонній колбі ємністю 200 мл розчиняють 4 г КОН в 40 мл етилового спирту, додають 20 г касторової олії і суміш кип'ятять протягом 2 год. із зворотним холодильником. Отриманий розчин виливають в стакан з 120 мл води і потім підкисляють сірчаною кислотою (4 мл H_2SO_4 (конц.) в 13 мл H_2O). Верхній жовтий шар рицинолевої кислоти відокремлюють і промивають в ділильній воронці водою 2 рази. Отриману речовину негайно використовують в наступному досліді для отримання азелаїнової кислоти.

Окислення в азелаїнову кислоту. У круглодонну тригорлу колбу на 500 мл, забезпечену мішалкою і термометром, розміщують розчин 7,5 г KMnO_4 в 95 мл води, нагрітої до 35-40 °С, і перемішують 15 хв. Потім (при перемішуванні) доливають розчин 3 г рицинолевої кислоти в 20 мл води, що містить 0,8 г КОН. Реакційну суміш нагрівають до 70-80 °С і при цій температурі перемішують 30-40 хв. Потім в реакційну суміш повільно доливають розчин 5 мл H_2SO_4 (конц) в 15 мл H_2O (відокремлення вуглекислого газу, сильне спінювання!), нагрівають 15 хв, після чого гарячу масу фільтрують від осаду діоксиду марганцю, який випав.

Фільтрат виливають в чистий стакан. Осад діоксиду марганцю разом з фільтром переносять в іншу склянку і кип'ятять нетривалий час з 25 мл води і знову фільтрують. Фільтрати об'єднують і упарюють у фарфоровій чашці до 50 мл, залишок переливають в стакан і охолоджують льодом. Кристали азелаїнової кислоти фільтрують і промивають невеликими порціями холодної води.

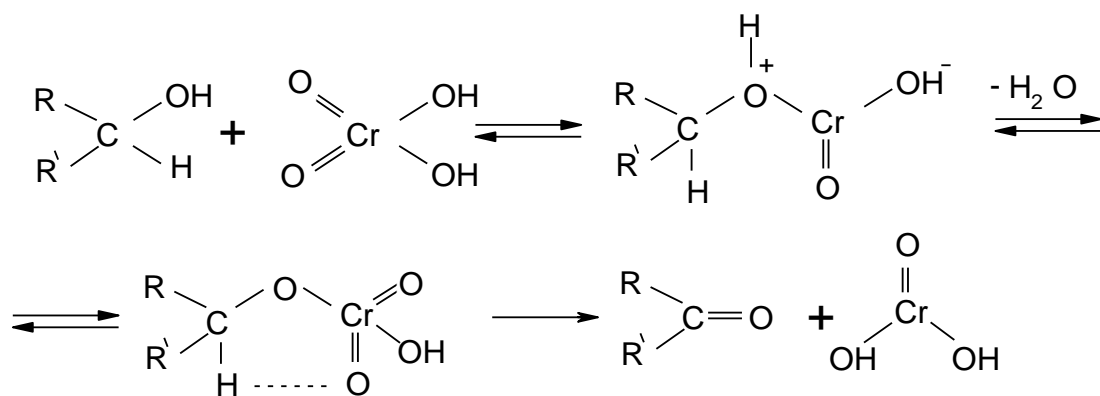
Перекристалізують отриманий продукт з води. Розчин в гарячому вигляді фільтрують і фільтрат охолоджують з льодом $t_{\text{пл}} = 104-106$ °С; вихід 35 % в розрахунку на рицинолеву кислоту.

Лабораторна робота 6 **ОТРИМАННЯ АЦЕТАЛЬДЕГІДУ**

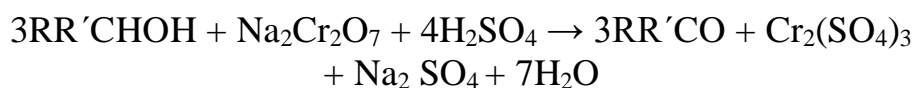
Мета роботи: ознайомитися з методом отримання карбонільних з'єднань окисленням спиртів.

Окислення первинних і вторинних спиртів до альдегідів і кетонів можна здійснити хромовою і азотною кислотою, хромовою сумішшю, і оксидом марганцю або діоксидом селену. В промисловій практиці в якості окислювача використовують кисень повітря.

При окисленні хромовою кислотою відщеплюється вода і утворюється ефір хромової кислоти. На другій стадії, що відбувається через циклічний перехідний стан, α -водень спирту переходить до залишку хромату, α -водень спирту переходить до залишку хромату, при чому метал із шестивалентного стану переходить в чотирьохвалентний:

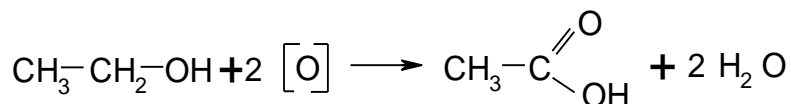


Чотирьохвалентний хром далі відновлюється спиртом до тривалентного стану, тому остаточний результат можна записати за допомогою наступного рівняння:



При окисленні первинних спиртів утворений альдегід повинен бути захищений від подальшого окислення в карбонову кислоту. Можна, наприклад, постійно відганяти альдегід з реакційної суміші, так як температура кипіння альдегіду зазвичай нижча, ніж температура кипіння відповідного спирту. Все ж вихід альдегідів при окисленні біхроматом зазвичай не перевищує 60 %.

При окисленні етилового спирту утворюється ацетальдегід:



Ацетальдегід – цінний проміжний продукт органічного синтезу. Його окисленням отримують оцтову кислоту, оцтовий ангідрид, а також пероксиотцову кислоту (остання використовується як окислювач). Через стадію альдольної конденсації з ацетальдегіду синтезують пентаеритрит, бутан-діол-1,3, кротоновий альдегід, *n*-бутиловий спирт. Слід відмітити, що в промисловості ацетальдегід отримують в основному окисленням етилену в присутності PdCl_2 .

Прилади та обладнання: колба тригорла ємністю 500 мл, крапельна воронка з вирівнюванням тиску, зворотний холодильник; склянки (2 шт.), ультратермостат; електроплитка, паровик; хімічний стакан на 500 мл, бюретка для титрування.

Матеріали: етиловий спирт 95% -ий; біхромат калію; H_2SO_4 (конц); азот (з балона); гідроксиламіну гідрохлорид; 1 н. водний розчин гідроксиду натрію.

Хід роботи

У тригорлую колбу вливають 30 мл етилового спирту, 10 мл H_2SO_4 (конц), 20 мл води і поміщають кілька центрів кипіння. Далі збирають установку для окислювання етанолу (рис. 1). У поглинальну склянку наливають 70 мл води. У зворотний холодильник пускають воду, яка циркулює через термостат, у якому підтримується температура $35\text{ }^\circ\text{C}$ (при такій температурі в зворотному холодильнику конденсується спирт, але не конденсується утворений альдегід).

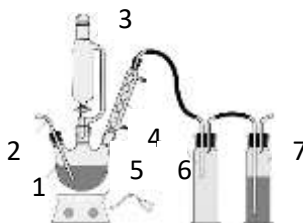


Рис. 1. – Установка для окислення етанолу в ацетальдегід:

1 - тригорла колба; 2 - трубка для введення азоту; 3 - крапельна воронка з вирівнюванням тиску; 4 - зворотний холодильник; 5 - електроплитка; 6 - буферна ємність; 7 - поглинальна склянка

В хімічному стакані готують суміш з 90 мл води і 25 мл H_2SO_4 (конц.), розчиняють в цій суміші 49 г біхромату калію при нагріванні гарячий розчин вливають в крапельну воронку. Вміст колби нагрівають до кипіння і поступово приливають хромову суміш до киплячого спирту, одночасно пропускають через рідину струмінь азоту (з такою швидкістю, щоб можна було урахувати бульбашки газу). Так як реакція відбувається з виділенням тепла, то реакційна маса продовжує кипіти без підігрівання ззовні.

Для запобігання кристалізації біхромату калію з хромової суміші крапельну воронку постійно обдувають водяною парою, що генерується в паровику. Приблизно через 20 хв приливання хромової суміші закінчують. Після цього, підтримують слабе кипіння реакційної суміші, тривалість пропускання азоту ще близько 10 хв для повного видалення альдегіду з колби.

Вміст ацетальдегіду в водному розчині, що утворився в поглинальній склянці, визначають титрометрично. Для цього 5 мл розчину, який аналізують, розміщують в конічну колбу, туди ж додають 18 мл 1 н. розчину солянокислого гідроксиламіну і 36 мл води. Колбу закривають пробкою і залишають на 30 хв, потім титрують 1 н. розчином гідроксиду натрію в присутності метилового помаранчевого до солом'яно-жовтого забарвлення. Паралельно в тих же умовах проводять холостий дослід.

Молярну концентрацію ацетальдегіду (C_A) у водному розчині розраховують за формулою:

$$C_A = \frac{(V_1 - V_0)C_{\text{NaOH}}}{V_{\text{ПР}}}$$

де V_1 – об'єм водного розчину гідроксиду натрію, який пішов на титрування проби аналізованого розчину, мл;

V_0 – об'єм водного розчину гідроксиду натрію, який пішов на холостий дослід, мл;

C_{NaOH} – нормальна концентрація водного розчину гідроксиду натрію;

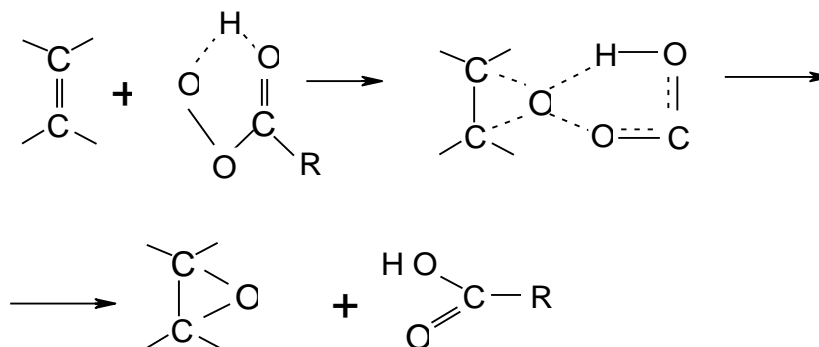
$V_{\text{пр}}$ – обсяг проби аналізованого розчину, мл.

Отриманий водний розчин ацетальдегіду негайно використовують для синтезу пентаеритриту.

Лабораторна робота 7 ЕПОКСИДУВАННЯ РОСЛИННИХ ОЛІЙ

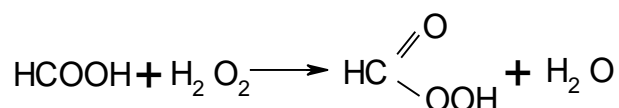
Мета роботи: вивчити реакцію епоксидування ненасичених вуглеводнів і їх похідних.

Кисень приєднується до подвійних зв'язків ненасичених органічних сполук, утворюючи епоксиди. В якості електрофільного агента може бути молекулярний або хімічно пов'язаний кисень в пероксиді водню, гідропероксиді, пероксикислотах (наприклад, в надмурашиній, надотцовій кислотах):



Рослинні олії, які багаті гліцеридами жирних ненасичених кислот, досить легко піддаються епоксидуванню. Епоксидовані рослинні олії використовуються в якості пластифікаторів, стабілізаторів і модифікаторів, а також затвердителів у виробництві цілого ряду плівкоутворюючих речовин. Олії після епоксидування практично не містять подвійних зв'язків.

Для епоксидування в основному використовується соєва, лляна олія та дегідратоване касторове масло. Епоксидуючим агентом служить пероксид водню або надмурашинова (надоцтова) кислота. Останні можна отримати безпосередньо перед використанням шляхом взаємодії мурашиної (оцтової) кислоти з пероксидом водню:



Реакція епоксидування екзотермічна, тому окислювачі слід вводити поступово, не допускаючи підвищення температури. Потім епоксидовану олію відмивають теплою водою від каталізатора і кислот та сушать азеотропним способом. Вміст епоксидного кисню в готовому продукті становить близько 7 %.

Прилади та обладнання: колба тригорла на 250 мл, крапельна воронка; термометр 0-100 °С, механічна мішалка; електроплитка, прилад для перегонки під вакуумом.

Матеріали: рослинна олія, толуол, перекис водню, оцтова кислота, хромовий ангідрид, H_2SO_4 (конц).

Хід роботи

У колбу наливають 33 г олії, 7,4 г толуолу і 11 г перексиду водню, включають мішалку і нагрівають суміш до 70 °С. При цій температурі з крапельної воронки поступово вводять 8,7 г оцтової кислоти. Потім при температурі 70-80 °С реакційну масу витримують при роботі мішалки протягом 2,5 год. Далі реакційну масу охолоджують до 40-45 °С, переносять в ділильну воронку, відстоюють, нижній водний шар зливають, а в масло для розчинення вводять 42 г толуолу.

Толуольний розчин епоксидованого масла 6-8 разів промивають теплою водою (40-45 °С) до відсутності в промивних водах перексиду водню і кислот. Наявність кислот визначають за рН за допомогою індикаторного паперу.

Проба на H_2O_2 : 3 мл промивної води наливають в фарфорову чашку і додають кілька крапель розчину хромового ангідриду в концентрованій сірчаній кислоті в присутності H_2O_2 проба забарвлюється в зелений колір.

З промитого епоксидованого масла при залишковому тиску 660-700 мм рт. ст. і 100-110 °С відганяють водно-толуольний дистилят. Після цього продукт сушать протягом 2 год при 100 °С і залишковому тиску 720-740 мм рт. ст. Як тільки масло становиться прозорим, сушку закінчують.

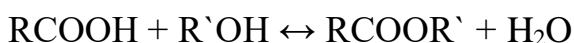
Питання до захисту лабораторних робіт

1. Які сполуки одержують за реакціями окислення?
2. Класифікація окислювальних агентів.
3. Основні групи реакцій окислення.
4. Побічні реакції процесу окислення.
5. Селективність процесу окислення. Фактори, що впливають на селективність.
6. Які реакції протікають при синтезі бензойної кислоти з толуолу?
7. Як здійснюють очистку бензойної кислоти?
8. У чому полягає відмінність синтезу адипінової кислоти за методом А від методу В?

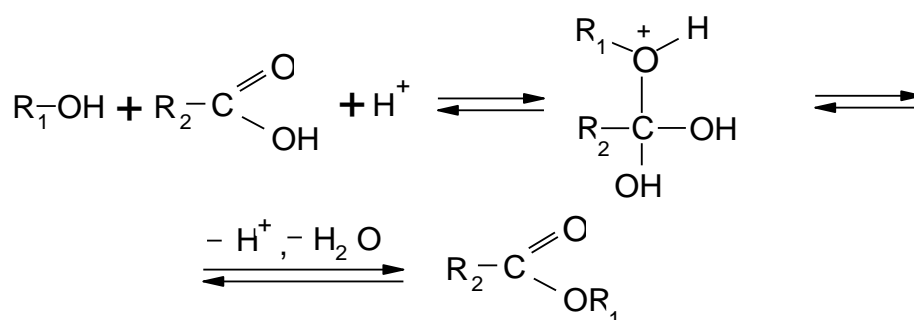
III. ПРОЦЕСИ ЕТЕРИФІКАЦІЇ І АМІДУВАННЯ

Етерифікація карбонових кислот спиртами є важливим багатотоннажним промисловим процесом отримання складних ефірів. Складні ефіри мають велике практичне значення в якості розчинників, гідравлічних рідин, мастил, пластифікаторів і мономерів.

Реакція взаємодії карбонових кислот зі спиртами в рідкій фазі з утворенням складних ефірів відбувається практично без теплового ефекту за зворотною реакцією:



В якості каталізаторів при етерифікації в рідкій фазі головним чином застосовують сильні кислоти (сірчану кислоту, толуолсульфо кислоти, безводний хлористий водень), так як в їх присутності утворюється висока концентрація водневих іонів, які каталізують реакцію. У присутності кислих каталізаторів етерифікація відбувається при 70-150 °С за наступною схемою:



Швидкість етерифікації карбонових кислот зростає із збільшенням позитивного заряду їх карбонільного атома вуглецю, тобто з ростом сили кислоти. Наприклад, мурашина, щавлева, піровиноградна кислоти досить швидко реагують і без каталізатора.

Рівновага добре описується концентраційними константами:

$$K = \frac{[\text{R}_2\text{COOR}_2][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{R}_2\text{COOH}][\text{R}_1\text{OH}]}$$

Константа рівноваги залежить від будови кислоти і особливо від будови спирту. Із збільшенням обсягу алкільних залишків, пов'язаних з карбоксильною групою, і збільшенням обсягу радикала в етерифікуючому спирті швидкість етерифікації знижується. З цієї причини заміщені в α -положенні аліфатичні або заміщені в *орто*-положенні ароматичні кислоти етерифікуються повільно і з невеликим виходом. Труднощі етерифікації зростають при переході від первинних до третинних спиртів. Крім того, в умовах етерифікації (сильнокисле середовище) одночасно зростає схильність до утворення простих ефірів або алкенів з спиртів. Тому ефіри третинних

спиртів можуть бути отримані прямою етерифікацією карбонових кислот лише з невеликим виходом. Не можна цим способом отримувати і складні ефіри фенолів.

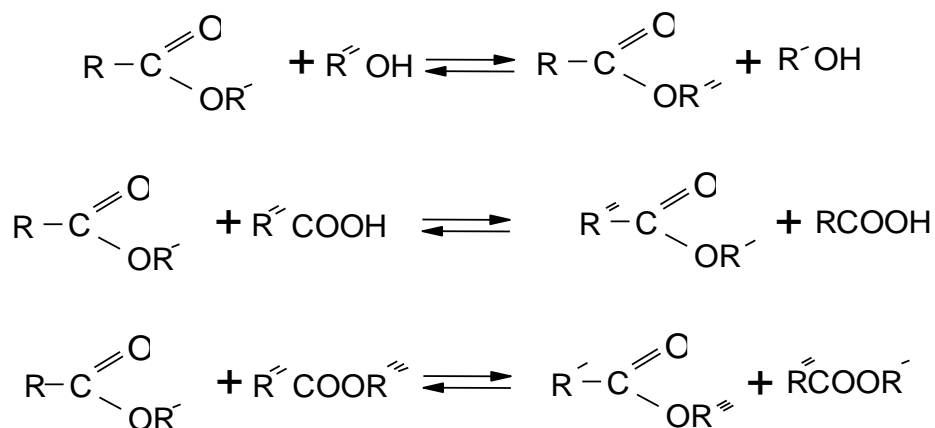
У зв'язку з вищевикладеним зрозуміло, що становище рівноваги реакції етерифікації не дуже сприятливе. Його можна зрушити вправо, застосовуючи одну з вихідних речовин (зазвичай це більш дешевий спирт) в 5-10-кратному надлишку або постійно видаляючи з реакційної суміші продукти реакції – воду або складний ефір.

У найпростішому випадку вода зв'язується доданим каталізатором (H_2SO_4 , HCl). Часто, особливо у випадках нестійких з'єднань, краще видаляти воду азеотропною відгонкою. Вибір розчинника, з яким відганяється вода, виготовляють з урахуванням температури кипіння самого низькокиплячого компонента реакційної суміші. Вищі спирти, починаючи з бутилового, самі утворюють азеотропні суміші з водою, так що немає необхідності додавати розчинник який уносить воду. В тих випадках, коли здійснити азеотропну етерифікацію складно (наприклад, при отриманні метилових ефірів метиловий спирт відганяється в таких великих кількостях з використанням розчинників, що в водовідстійнику не відбувається поділу фаз), доцільно застосовувати екстрактивну етерифікацію: ефір видаляється з реакційної суміші за допомогою розчинника, який добре розчиняє складний ефір, але дуже погано розчиняє воду.

На відміну від реакції в рідкій фазі, газова етерифікація карбонових кислот спиртами відбувається з екзотермічним ефектом і більш високими значеннями констант рівноваги. Реакцію проводять над твердими каталізаторами (ThO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 і ін.) при температурі близько 300°C .

Складні ефіри зможуть утворюватися і при взаємодії спиртів з хлорангідрідами і ангідридами, які по етерифікуючій здатності перевершують карбонові кислоти.

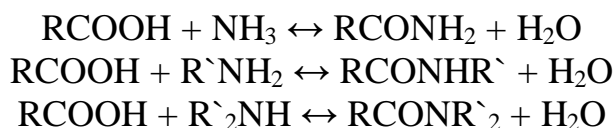
До розглянутого класу етерифікації відносяться також алкоголіз, ацидоліз і переетерифікацію складних ефірів, які каталізуються протонними кислотами:



Положення рівноваги при алкоголізі, ацидолізі і переетерифікації визначається рівновагою відповідних процесів етерифікації.

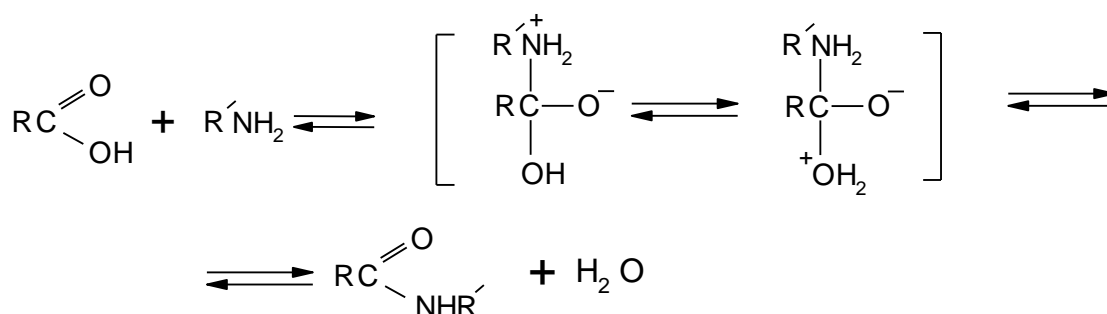
При етерифікації в паровій фазі (250-400° С) в якості каталізаторів використовують оксиди різних металів.

Під дією аміаку первинних або вторинних амінів на карбонові кислоти отримують амідні кислот:

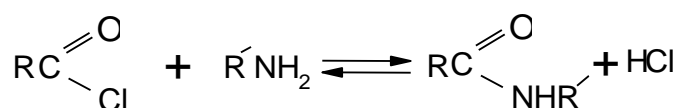


Реакція зворотна, але в порівнянні з етерифікацією, її рівновага сильніше зміщена вправо. Розгалуження і подовження вуглецевого ланцюга кислот підвищує константу рівноваги, але знижує швидкість процесу. Реакції можуть протікати під час відсутності каталізаторів при температурі 120-200 °С в рідкій фазі. Видалення води при застосуванні надлишку аміаку (або аміну) сприяє досягненню високої конверсії.

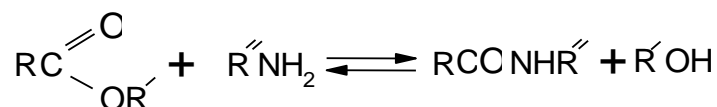
При взаємодії карбонової кислоти з аміаком (або аміном) утворюється сіль, але ця реакція зворотна і в дійсності процес протікає між вільною кислотою і аміном:



Амідування можна провести як і етерифікацію в м'яких умовах і дією хлорангідридів кислот:



Складні ефіри швидше, ніж карбонові кислоти, реагують з аміаком і амінами за оборотною реакцією, рівновагу якої зрушено вправо без каталізаторів, при температурі 50-100 °С:

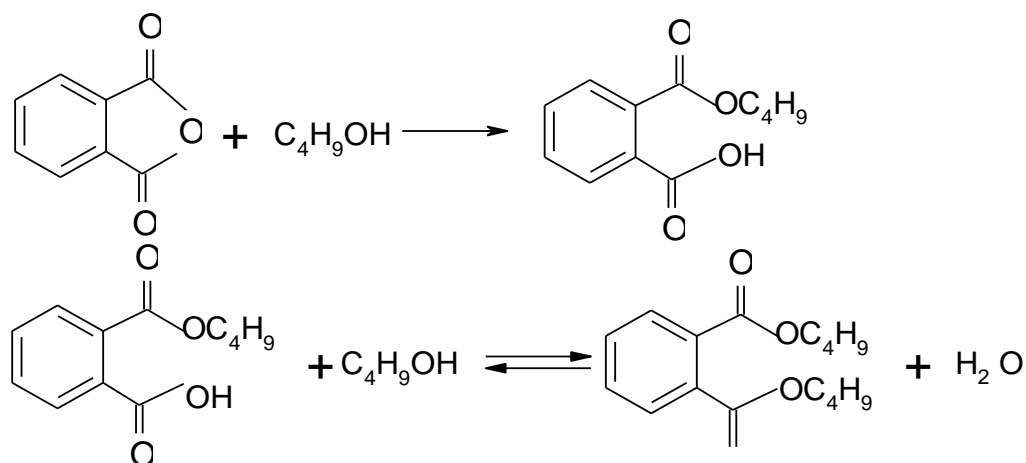


Реакції амідування використовуються в процесі синтезу розчинників пластифікаторів, пестицидів, поліамідів і т.д.

Лабораторна робота 8 ОТРИМАННЯ ДИБУТИЛФТАЛАТУ

Мета роботи: ознайомитися з реакціями етерифікації.

Дибутилфталат – це відомий пластифікатор полімерних матеріалів, який отримують при взаємодії фталевого ангідриду з *n*-бутиловим спиртом. Синтез відбувається в дві стадії з проміжним утворенням неповного ефіру фталевої кислоти:



Перша стадія відбувається відносно швидко і незворотно, а для зсуву рівноваги другої стадії в бік утворення повного ефіру додають надлишок спирту і утворену воду відганяють у вигляді азеотропної суміші з *n*-бутанолом.

Прилади та обладнання: колба круглодонна на 500 мл, насадка Діна-Старка, зворотний холодильник, електроплитка, лабораторний автотрансформатор; ділильна воронка на 400 мл, прилад для атмосферної перегонки.

Матеріали: фталевий ангідрид; *n*-бутиловий спирт; H_2SO_4 (конц); бензол; карбонат натрію; хлорид кальцію.

Методика виконання роботи. У колбу завантажують 37 г фталевого ангідриду, 111 г *n*-бутилового спирту, 0,5 мл концентрованої сірчаної кислоти і опускають керамічні центри кипіння. Колбу постачають пасткою Діна-Старка, до якої приєднують зворотний холодильник. У холодильник подають воду і включають обігрів реакційної маси. Температура нагрівання регулюється автотрансформатором таким чином, щоб реакційна маса кипіла помірно і кількість конденсату, що стікає з зворотного холодильника в сепаратор, становила 1-2 краплі в секунду. Вода, що утворюється в процесі етерифікації, відганяється у вигляді азеотропної суміші з *n*-бутиловим спиртом і накопичується в нижній частині сепаратора.

Кінець реакції визначають по припиненню виділення води з конденсату, що стікає з зворотного холодильника в сепаратор. В процесі етерифікації має виділитися не менше 4,5 мл води.

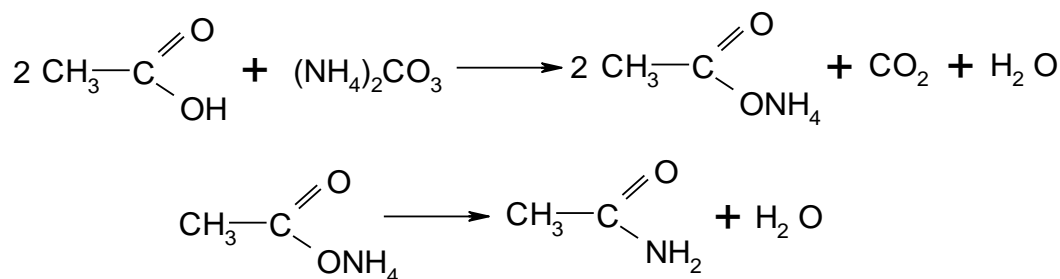
Після закінчення досліду вимикають обігрів реактора, реакційну масу охолоджують до кімнатної температури, переливають в ділильну воронку, додають 100 мл бензолу і послідовно промивають 100 мл 5 %-ого розчину карбонату натрію і 100 мл води. Після кожної промивки реакційній масі дають добре відстоятися органічний шар відокремлюють від води, зливають в суху конічну колбу і сушать над безводним хлористим кальцієм. Фільтрують вміст колби в попередньо зважену на технічних вагах колбу для перегонки, визначають масу фільтрату, опускають в колбу центри кипіння і відганяють з реакційної масі всі речовини, що википають до 150 °С.

Залишок являє собою досить чистий дибутилфталат. Його охолоджують до 40-50 °С, переливають в попередньо зважену на технічних вагах колбу.

Лабораторна робота 9 ОТРИМАННЯ АЦЕТАМІДУ

Мета роботи: ознайомитися з реакціями амідування карбонових кислот і їх похідних. Отримання ацетаміду.

Ацетамід утворюється в результаті наступних реакцій:



Прилади та обладнання: колба круглодонна на 100 мл; дефлегматор; насадка; низхідний повітряний холодильник; термометр 0-250 °С; мірний циліндр; електроплитка; лабораторний автотрансформатор.

Матеріали: крижана оцтова кислота; карбонат амонію; бензол; етилацетат.

Методика виконання роботи. У круглодонну колбу наливають 30 г оцтової кислоти і поступово додають 15 г вуглекислого амонію (при цьому спостерігається спінювання від виділення вуглекислого газу). У колбу кидають кілька шматочків кераміки і приєднують до невеликого дефлегматора з термометром і коротким повітряним холодильником.

Суміш нагрівають 40-50 хв. до слабкого кипіння, спостерігаючи, щоб рідина не перегонялась. Потім підсилюють нагрівання і, використовуючи в якості приймача мірний циліндр, регулюють відгонку таким чином, щоб за 10 хв. відігнати близько 5 мл рідини. При температурі парів 160 °С видаляють повітряний холодильник і відвідну трубку насадки вставляють безпосередньо в сухий приймач, який занурюють в чашку з холодною водою; продовжують перегонку і, при досягненні температури 210 °С, змінюють

приймач (замість нього беруть попередньо зважену конічну колбу) і переганяють майже чистий ацетамід у межах 210-216 °С. Вихід близько 11 г, $t_{пл} = 81-82\text{ }^\circ\text{C}$; $t_{кип} = 222\text{ }^\circ\text{C}$.

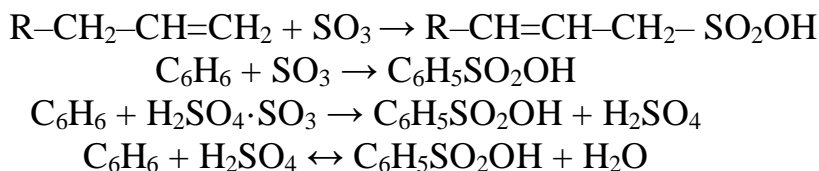
Цілковито чистий продукт може бути отриманий перекристалізацією сирого ацетаміду з суміші 10 мл бензолу з 3 мл етилацетату. Ацетамід гігроскопічний, тому його не можна залишати відкритим на повітрі.

Питання до захисту лабораторних робіт

1. Особливості реакцій взаємодії карбонових кислот із спиртами в рідкому середовищі.
2. Механізм реакцій етерифікації.
3. Особливості реакцій етерифікації в газовому середовищі.
4. Які реакції відносяться до алкохолізу, ацидолізу, переетерифікації?
5. Умови протікання і механізм реакцій амідування.
6. Реакції, які лежать в основі синтезу дибутилфталату.
7. Як виділяють дибутилфталат і визначають його якість?
8. Умови синтезу ацетаміду.

IV. ПРОЦЕСИ СУЛЬФУВАННЯ

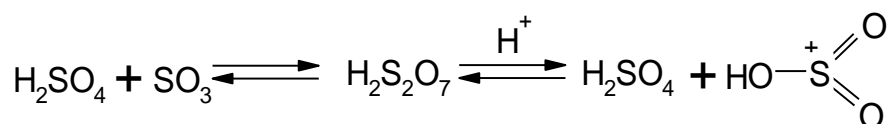
Сульфування – це хімічний процес введення сульфогрупи в органічну сполуку шляхом реакції приєднання або заміщення атома водню:



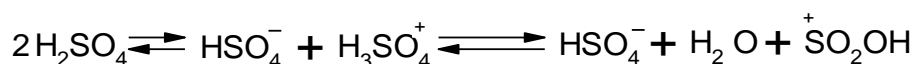
Концентрація агента сульфування, при якому закінчується процес сульфування, називається π -сульфування і виражається у відсотках SO_3 загальної кількості (вільного та у вигляді сірчаної кислоти).

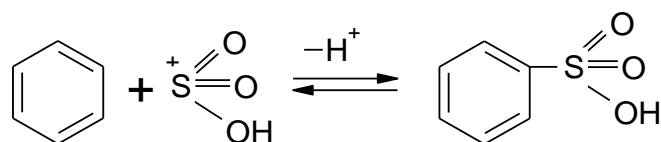
Для здійснення сульфування використовують 98-100 %-у сірчану кислоту (технічний моногідрат), купоросне масло (93-94 % H_2SO_4), олеум з різним вмістом SO_3 , а також вільний триоксид сірки.

Безпосередньо агентом сульфування є сірчаний ангідрид, також катіон $^+SO_2OH$, який можливо утворюється в результаті наступних реакцій:



або



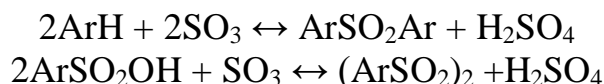


Сульфування сірчаною кислотою є зворотною реакцією.

Утворення побічних продуктів при сульфуванні сірчаною кислотою незначне.

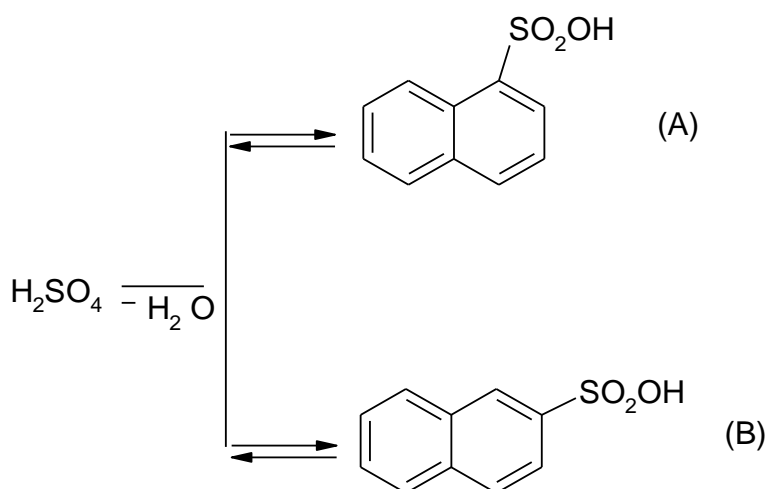
Сульфування триоксидом сірки є незворотною реакцією, яка відноситься до числа найбільш екзотермічних процесів. Її тепловий ефект може становити ~ 217 кДж / моль. Якщо для сульфування використовують олеум, то парниковий ефект зменшується у зв'язку з витратою енергії на розрив надлишкового триоксида сірки з сірчаною кислотою.

При сульфуванні олеумом і триоксидом сірки відбувається значне число побічних реакцій: утворення дисульфокислот, сульфонатів та ангідридів сульфокислот:



Вплив замісників при сульфуванні аналогічний іншим реакціям електрофільного заміщення в ароматичне кільце, причому для сульфування характерна середня селективність щодо орієнтації сульфогрупи і відносна реакційна здатність.

Відносно складу ізомерів сульфування має деякі особливості, які залежать від оборотності процесу. При «м'яких» умовах склад ізомерів визначається відносною реакційною здатністю різних положень кільця (кінетичний контроль реакції), при підвищеній температурі і великому продовженні реакції склад ізомерів визначається їх термодинамічною стабільністю (термодинамічний контроль реакції):

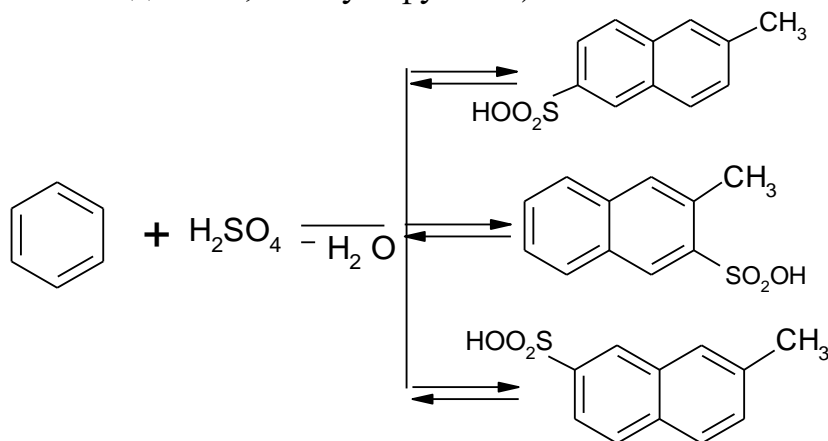


(A) – м'які умови

(B) – жорсткі умови

Гідроліз сульфокислот в залежності від їх стійкості може відбуватися під дією сірчаної кислоти різних концентрацій або навіть води, особливо при підвищеній температурі.

В ході сульфування швидкість реакції зменшується в результаті розведення сірчаної кислоти водою, що утворюється за реакцією, і реакція заміщення в кінцевому рахунку зупиняється. Щоб змістити рівновагу сульфування в праву сторону, слід застосовувати надлишок сірчаної кислоти (проте це ускладнює виділення сульфокислоти) або видаляти утворену воду (наприклад, азеотропною відгонкою з хлороформом, лігроїном або надлишком з'єднання, яке сульфується).



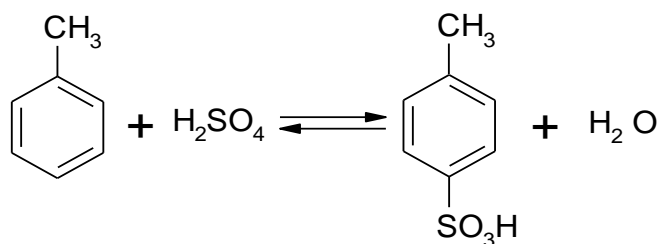
При підвищених температурах отримують значний розвиток побічних реакцій, наприклад утворення сульфону, коли вже утворена сульфокислота діє як сульфуючий агент. Крім того, сірчана кислота може окислювати органічні сполуки, приводячи до обвуглювання.

Сульфокислоти добре розчинні у воді і є сильними кислотами, тому, наприклад, *n*-толуолсульфокислота успішно використовується як гомогенний каталізатор в незначних іонних реакціях. Найбільше ж практичне застосування мають процеси сульфування, що відбуваються з метою подальшого перетворення ароматичних сульфокислот в феноли, а також сульфування алкілбензолів для отримання важливих поверхнево-активних речовин – алкіларилсульфонатів.

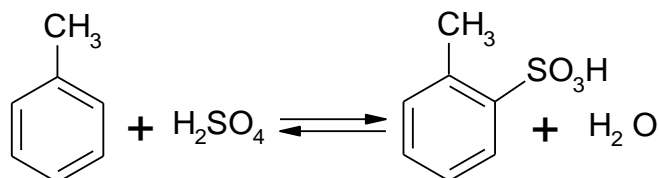
Лабораторна робота 10

ОТРИМАННЯ *n*-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТИ

Мета роботи: ознайомитися з реакціями сульфування ароматичних сполук. Отримання *n*-толуолсульфокислоти.



Побічна реакція:



Прилади та обладнання: колба круглодонна на 200 мл, насадка Діна-Старка; холодильник кульковий, низхідний холодильник, стакан на 250 мл.

Матеріали: толуол; сірчана кислота ($\rho = 1,84 \text{ г / см}^3$), бікарбонат натрію, хлорид натрію.

Хід роботи

У круглодонній колбі змішують 76 мл толуолу і 19 мл сірчаної кислоти. Колбу з'єднують через насадку Діна-Старка зі зворотним холодильником і нагрівають суміш до слабого кипіння.

Після 5-годинного кип'ятіння (в пастці збирається близько 3,5 мл води) реакцію можна вважати закінченою. Утворена сульфокислота може бути виділена або у вільному стані, або у вигляді натрієвої солі.

Для виділення сульфокислоти у вільному стані до вмісту колби додають 2,5 мл води; сульфокислота при цьому закристалізується. Для видалення взятого в надлишку толуолу і побічного продукту – *o*-толуолсульфокислоти кристали відсмоктують і віджимають на воронці з пористим скляним фільтром. Кристалічний гідрат *n*-толуолсульфокислоти, що залишився на фільтрі розчиняють в невеликому обсязі гарячої води і додають до розчину потрібний обсяг концентрованої соляної кислоти. Розчин охолоджують у крижаній воді, кристали, що випали, відсмоктують на фільтрі з пористого скла і промивають їх невеликою кількістю холодної соляної кислоти. Знову розчиняють кристали в гарячій воді, проводять вторинну кристалізацію.

Після промивання кристалів соляною кислотою їх сушать в ексікаторі над твердим гідроксидом калію до тих пір, поки вони не будуть більше давати реакцію на соляну кислоту (проба з розчином азотнокислого срібла). Вихід продукту близько 8-9 г, $t_{\text{пл}} = 104-105 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для отримання натрієвої солі *n*-толуолсульфокислоти після закінчення реакції знімають насадку Діна-Старка, замінюють зворотнім низхідним холодильником і відганяють взятий в надлишку толуол, уникаючи зайвого перегрівання рідини. Ще теплий продукт реакції виливають у склянку з 80 мл води, колбу промивають невеликою кількістю води. Кислий розчин частково

нейтралізують, додаючи малими порціями 7 г бікарбонату натрію. Потім додають 30-35 г хлористого натрію, нагрівають суміш до кипіння, підливаючи, якщо потрібно, трохи води, щоб повністю розчинити сіль. Розчин фільтрують, охолоджують водою з льодом і відсмоктують кристали толуолсульфокислого натрію, які випали, змиваючи порцією фільтрату, кристали, що залишаються на стінках посуду. Осад віджимають на фільтрі і промивають 20 мл насиченого розчину хлористого натрію.

Вихід 15 г.

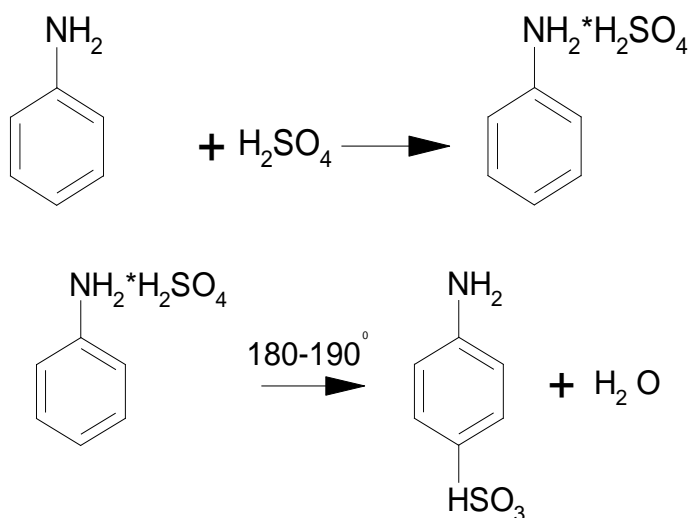
Лабораторна робота 11 ОТРИМАННЯ СУЛЬФАНІЛОВОЇ КИСЛОТИ

Мета роботи: Отримання сульфанілової кислоти.

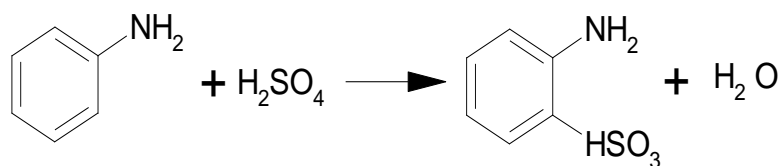
Сульфанілова кислота (*n*-амінобензолсульфокислота) – кристалічна речовина. Молекулярна маса 173,18, температура розпаду 280÷300 °С.

З водного розчину при 0÷21 °С викристалізовується гідрат з молекулярною масою 209, що відповідає вмісту двох молей води, при 21÷40 °С – моногідрат, а при більш високій температурі – безводна сульфанілова кислота.

Аміди сульфанілової кислоти застосовуються у виробництві лікарських засобів.



Побічна реакція:



Прилади та обладнання: круглодонна колба на 100 мл, масляна або піщана баня, склянка, лійка Бюхнера, фільтри, колба Бунзена, вакуум-насос, технічні терези, мірний циліндр на 50 мл, стакан на 100 мл.

Матеріали: анілін, концентрована сірчана кислота, розчин їдкого натру (10 %), активоване вугілля.

Хід роботи

У круглодонну колбу на 100 мл поміщають 9,3 г аніліну і поступово при постійному струшуванні додають 16,3 мл концентрованої сірчаної кислоти. Суміш нагрівають протягом 3-4 годин у витяжній шафі на масляній або піщаній бані при 180÷190 °С доти, поки розведена водою проба при додаванні розчину їдкого натру не перестане виділяти анілін.

Сірчаноокислий анілін, розчинний у лузі; якщо реакція не закінчилася, то з сірчаноокислого аніліну при додаванні розчину їдкого натру виділяється вільний анілін, який через погану розчинність викликає помутніння.

Охолоджену реакційну суміш виливають при помішуванні в склянку з невеликою кількістю води. Перекристалізують кислоту з гарячої води (у випадку потреби застосовують активоване вугілля).

Вихід сульфанілової кислоти близько 10 г.

Питання до захисту лабораторних робіт

1. Які хімічні процеси відносяться до сульфування?
2. Агенти сульфування.
3. Механізм сульфування бензолу SO_3 .
4. Які побічні продукти утворюються при сульфуванні?
5. Умови синтезу *n*-толуолсульфої кислоти.
6. Як виділяють і очищують *n*-толуолсульфої кислоту?
7. Що таке π -сульфування?
8. Умови синтезу сульфанілової кислоти.

V. ПРОЦЕСИ НІТРУВАННЯ

Нітруванням називається хімічний процес введення нітрогрупи в молекулу органічної речовини за допомогою азотної кислоти або деяких її похідних. У промисловості нітроз'єднання отримують головним чином на основі парафінових і ароматичних вуглеводнів.

Нітропохідні парафінів можуть використовуватися як розчинники для ефірів целюлози, вінільних полімерів, як добавки, що знижують температуру самозаймання дизельних палив, як проміжні продукти в синтезах ряду органічних сполук.

Моно- і дінитроз'єднання ароматичного рядка використовуються у виробництві барвників, пластичних мас і синтетичних волокон, запашних речовин, лікарських сполук, засобів захисту рослин. Багато полінітроз'єднань ароматичного ряду (тринітротолуол, тринітроксилол та ін.) є бризантними вибуховими речовинами.

Реакції нітрування насичених вуглеводнів відбуваються за радикальним і радикально-ланцюговим механізмом.

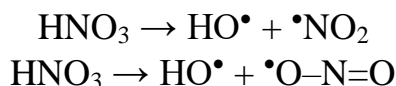
Нітрування парафінових вуглеводнів можна проводити в наступних умовах:

1) в газовій фазі при 350-500 °С за допомогою 40-70 %-ої азотної кислоти;

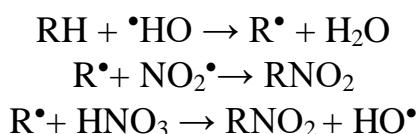
2) в рідкій фазі при 100-200 °С під дією 50-70 %-ої азотної кислоти;

3) в рідкій або газовій фазі N₂O₄.

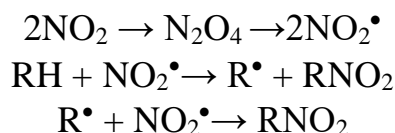
При нітруванні в паровій фазі відбувається розпад азотної кислоти:



Далі



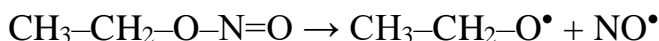
При нітруванні діоксидом азоту NO₂ реакції утворення парафінів не будуть ланцюговими, оскільки утворені радикали не регенеруються:



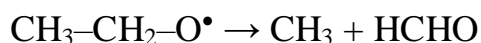
При парофазному нітруванні можуть відбуватися реакції деструктивного нітрування, механізм яких полягає в наступному: нітритний радикал •O-N = O взаємодіє з вуглеводневим радикалом, утворюючи алкілнітрит:



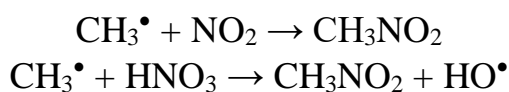
який далі розкладається і дає алкоксирадикал:



В свою чергу алкоксирадикал піддається розпаду:

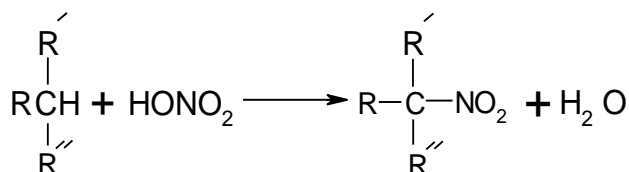


а з'явлений метильний радикал вступає в реакції з NO₂ і HNO₃:



Утворення нітрометана при нітруванні гомологів метану має велике значення, так як сам метан нітрується важче всіх парафінових вуглеводнів.

В умовах рідкофазного нітрування парафінових вуглеводнів розбавлених азотною кислотою найбільш легко заміщується атом водню при третинному вуглеводному атомі і утворюється стабільне третинне нітроз'єднання:



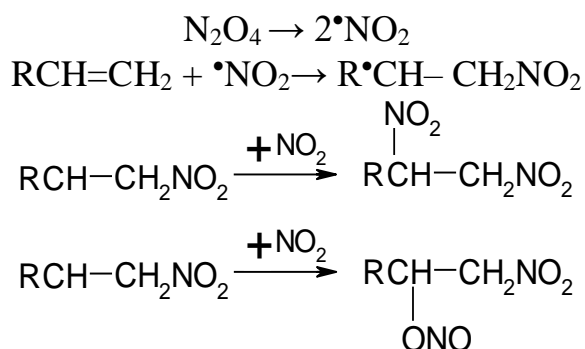
З підвищенням концентрації кислоти і температури реакційної суміші збільшується кількість утворених вторинних і первинних нітросполук.

При рідкофазному процесі в значній мірі відбувається окислення вуглеводнів з утворенням альдегідів і кетонів, які далі перетворюються в карбонові кислоти.

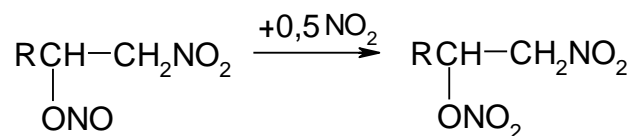
При нітруванні вуглеводнів в рідкій фазі утворюється велика кількість полінітроз'єднань. Вважають, що вихідні вуглеводні і HNO_3 взаємно нерозчинні і представляють собою гетерогенну систему, а утворені нітроз'єднання краще розчиняються в азотній кислоті і піддаються подальшому нітруванню.

Для нітрування вуглеводнів $\text{C}_6\text{-C}_9$, якщо вони при нітруванні в паровій фазі утворюють багато продуктів крекінгу, можна використовувати рідкий N_2O_4 , який, на відміну від азотної кислоти, здатний розчинятись в вуглеводнях. Процес відбувається при 170-180 °С, підвищеному тиску (0,2-1,0 МПа) і часу контакту, що вимірюється кількома хвилинами.

Нітрування алкенів доцільно здійснювати чотирьохокисом азоту N_2O_4 , який чинить меншу окисну дію, ніж HNO_3 . Нітрогрупа завжди приєднується до найбільш гідрованого атому вуглецю, причому реакція відбувається за радикальним механізмом:



При одночасному введенні повітря кисень окисляє нітронітри у відповідний нітронітрат, перешкоджаючи можливому накопиченню нижчих оксидів азоту:



При нітруванні азотною кислотою ароматичного вуглеводню введення кожної нітрогрупи супроводжується утворенням молекули води. Це призводить до зменшення концентрації азотної кислоти і знижує її нітруючу здатність, а утворена слабка азотна кислота збільшує ступінь окислення вуглеводнів. Тому нітрування необхідно проводити з надлишком азотної кислоти при низьких температурах для послаблення протікання небажаних окислювальних процесів.

Для зв'язування води, що виділяється в процесі нітрування, застосовують водовіднімаючі речовини. Найбільш доступною є сірчана кислота. Крім того, ще в 1889 р. В.В. Марковніков встановив, що наявність в реакційному середовищі сірчаної кислоти прискорює реакцію нітрування. Отже, сірчану кислоту можна розглядати як каталізатор цієї реакції. Нітруюча здатність суміші азотної та сірчаної кислоти характеризується фактором нітруючої активності (Ф.Н.А.):

$$\text{Ф. Н. А.} = S_c \frac{140}{140 - N_c},$$

де S_c – кількість H_2SO_4 в кислотній суміші, % мас.;

N_c – кількість HNO_3 в кислотній суміші, % мас.

У цій формулі дріб характеризує розбавлення кислоти яка виділилась водою. Величина дорівнює:

$$\frac{140}{140 - N_c} = \frac{100}{100 - N_c + \frac{18}{63}N_c} = \frac{100}{100 - 0,714N_c},$$

де 18 та 63 – молекулярні маси води та азотної кислоти.

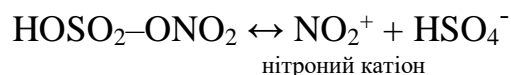
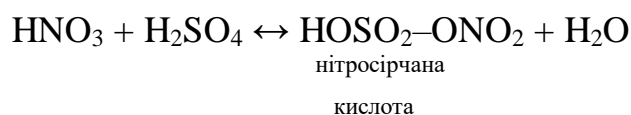
Отже Ф.Н.А. чисельно дорівнює концентрації відпрацьованої сірчаної кислоти за умови повного використання азотної кислоти ($N_c \rightarrow 0$).

Для кожного процесу нітрування є межа Ф. Н. А., нижче якої нітрування практично не відбувається.

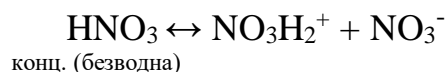
Кількість введеної H_2SO_4 визначається Ф. Н. А., який встановлюється для кожного процесу на підставі досвіду. Ф. Н. А. збільшується зі зростанням кількості введених нітрогруп в молекулі ароматичного вуглеводню.

Промисловість виробляє суміш концентрованих сірчаної та азотної кислот (меланж) з вмістом не більше 5 % води і не менше 7 % HNO_3 . Зберігають і перевозять меланж в ємностях з вуглецевої сталі.

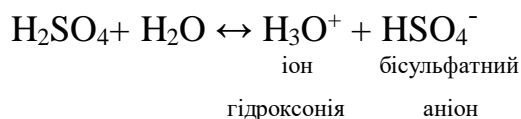
Нітрування ароматичних вуглеводнів сумішами азотної і сірчаної кислот відбувається за іонним механізмом:



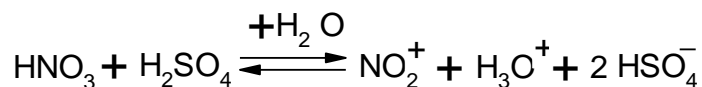
або



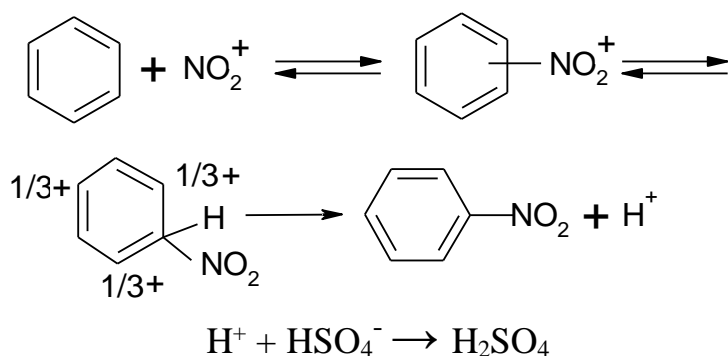
При додаванні води до азотної кислоти дисоціація HNO_3 з утворенням нітронію-катіона NO_2^+ пригнічується майже повністю і концентрація цих іонів стає мізерно малою:



Таким чином увесь процес взаємодії азотної та сірчаної кислот можна виразити наступним чином:



Нітрування ароматичних з'єднань відбувається необоротно з виділенням великої кількості теплоти (150-160 кДж/моль):



Утворення σ -комплексів залежить як від реакційної здібності ароматичних з'єднань, так і від сольватаційних ефектів середовища. Утворений при нітруванні бензолу σ -комплекс — це сильна кислота, яка швидко віддає свій протон основі.

При нітруванні в безводному середовищі, що не містить сірчаної кислоти, протон взаємодіє з аніоном NO_3^- .

Процес нітрування сумішшю HNO_3 і H_2SO_4 відбувається в гетерогенному середовищі, так як утворюється органічна (вуглеводнева)

кислотна фаза. За рахунок часткової взаємної розчинності реагуючі компоненти розподіляються між двома фазами і реакція протікає як у цих фазах, так і на поверхні їх розділу.

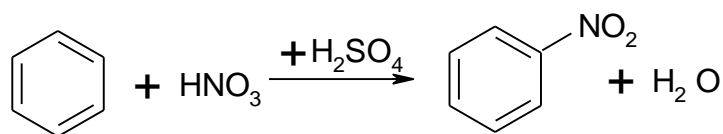
Нітрування алкілбензолів в оцтовому ангідриді при 0 °С переважно відбувається в *орто*- і *мета*-положенні. Однак, зі збільшенням обсягу алкильної групи більше утворюється *пара* і *мета*-ізомери.

Лабораторна робота 12 ОТРИМАННЯ НІТРОБЕНЗОЛУ

Мета роботи: ознайомитись з реакціями нітрування ароматичних з'єднань. Отримання нітробензолу.

Нітробензол – рідина жовтого кольору із запахом гіркою мигдалю, $t_{\text{кип}} = 210,9 \text{ } ^\circ\text{C}$; $t_{\text{пл}} = 5,7 \text{ } ^\circ\text{C}$, відносна щільність $\rho_4^{20} = 1,2$. Слабо розчиняється у воді. У рідкому стані не має вибухових властивостей; пари його при нагріванні в закритій посудині можуть розкладатися з великою швидкістю.

Нітробензол використовується як напівпродукт в анілінофарбувальній, фармацевтичній, парфумерній промисловості, розчиняє багато органічних з'єднань.



Прилади та обладнання: колба тригорла на 250 мл, крапельна воронка, зворотний холодильник, мішалка із гідрозатвором, термометр 0-100 °С, водяна баня, колба плоскодонна на 1 л, ділильна воронка, електроплитка.

Матеріали: бензол, азотна кислота ($\rho=1,4 \text{ г/см}^3$), H_2SO_4 (конц.), карбонат натрію, хлорид кальцію, бензол.

Хід роботи

У тригорлу колбу ємністю 250 мл обережно, при охолодженні, змішують 20 мл азотної кислоти з 25 мл сірчаної. Суміш охолоджують до кімнатної температури. Колбу забезпечують мішалкою і зворотним холодильником. До охолодженої суміші при перемішуванні додають 18 мл бензолу через крапельну воронку, спостерігаючи за тим, щоб температура суміші не перевищувала 50-60 °С. У разі необхідності колбу охолоджують водою. Після додавання всього бензолу колбу розміщують на водяній бані, нагріту до 60 °С, і проводять реакцію при цій температурі протягом півгодини, енергійно перемішуючи рідину.

Потім реакційну суміш переливають в літрову колбу, яка містить 300 мл води, перемішують рідину, охолоджують і за допомогою ділильної лійки відокремлюють нітробензол, який знаходиться в нижньому шарі. Його

промивають в ділильній воронці спочатку розбавленим розчином вуглекислого натрію, а потім чистою водою.

Промитий нітробензол переливають в невелику колбу і додають прожарений хлористий кальцій. Колбу забезпечують зворотнім повітряним холодильником і нагрівають на водяній бані. Після того, як рідина стане прозорою, переливають нітробензол в перегінну колбу і переганяють з повітряним холодильником. Після закінчення відгону невелика кількості непрореагованого бензолу переганяється при температурі 204-207 °С. Відганяти продукт насухо не слід, щоб уникнути розкладання динітробензолу який залишається в колбі. Вихід близько 22 г.

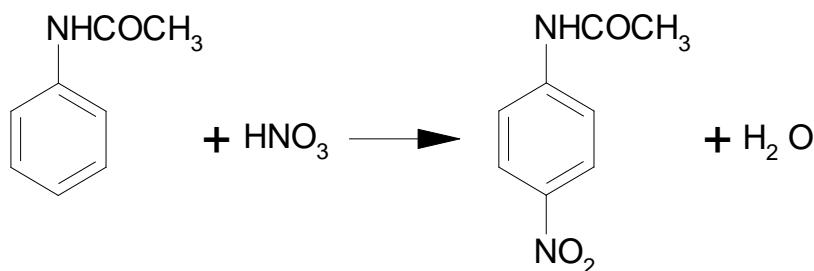
Лабораторна робота 13

ОТРИМАННЯ 4-НІТРОАЦЕТАНІЛІДУ

Мета роботи: Отримання 4-нітроацетаніліду.

4-нітроацетанілід являє собою жовті кристали з температурою плавлення 216 °С, мало розчинний у воді, добре – у спирті, ефірі, бензолі, хлороформі.

Застосовується як проміжний продукт для отримання 4-нітроаніліну, N-ацетил-1,4-фенилендіаміну, азобарвників та ін.



Прилади та обладнання: тригорла шароподібна колба місткістю 100 мл, мішалка, термометр, баня з льодом, фарфорова склянка місткістю 250 мл, термостійка склянка місткістю 250 мл

Матеріали: концентрована сірчана кислота, ацетанілід, 62 % азотна кислота і концентрована сірчана кислота, 30 %-й розчин їдкого натру, карбонату натрію

У тригорлу шароподібну колбу місткістю 100 мл, з мішалкою, термометром, поміщену в баню з льодом завантажують 32,5 мл концентрованої сірчаної кислоти. При перемішуванні додають 13,5 г сухого тонко стертого в ступці ацетаніліду. Щоб запобігти гідролізу, температура при змішуванні не повинна перевищувати 25 °С. Після повного розчинення ацетаніліду при інтенсивному перемішуванні і гарному охолодженні (сумішшю льоду з повареною сіллю) додають із крапельниці нітрувальну суміш з 7,5 мл 62 % азотної кислоти і 6 мл концентрованої сірчаної кислоти на протязі 20 хв. При нітруванні температура не повинна перевищувати 5 °С, оскільки ця температура сприяє зниженню кількості побічного продукту 2-нітроацетаніліду. Після додавання нітрувальної суміші розчин перемішують

ще 3 години при температурі 3-5 °С. Відбирають пробу, розбавляють її водою і кип'ячать у пробірці з 30%-м розчином їдкого натру. Відсутність запаху аніліну свідчить про кінець реакції. При позитивному результаті реакційну масу обережно виливають у фарфорову склянку місткістю 250 мл при інтенсивному перемішуванні, яку перед цим завантажують 35 мл води і 35 г дрібно роздробленого льоду. Суспензію нітроацетаніліду залишають на одну годину при слабкому перемішуванні для формування кристалів, потім фільтрують. Осад ретельно промивають на фільтрі холодною водою до слабкокислих промивних вод за універсальним папірцем (рН = 3-4), віджимають на фільтрі і переносять у закріплену на стояку в кільці термостійку склянку місткістю 250 мл з мішалкою та установлену на газовий пальник з азбестовою сіткою. До сирого нітроацетаніліду додають 150 мл води, інтенсивно перемішують до утворення однорідної суспензії і присипають порціями 0,25 г карбонату натрію до виразної лужної реакції за універсальним папірцем (рН = 9). Перемішують 5–10 хвилин і після цього суспензію швидко нагрівають до кипіння. У цих умовах гідролізується тільки побічний 2-нітроацетанілід, що переходить у розчин. Потім склянку швидко поміщають у баню з холодною водою, охолоджену до 40÷50 °С. Суспензію фільтрують, ретельно промивають декілька разів холодною водою по 30-40 мл до нейтральної реакції промивних вод за універсальним папірцем. Осад ретельно віджимають на фільтрі та висушують.

Вихід продукту становить 90 %.

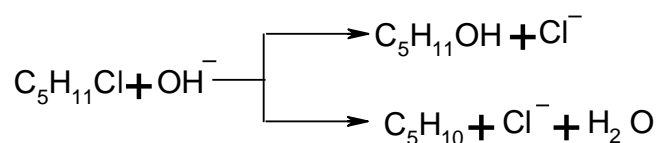
Питання до захисту лабораторних робіт

1. Механізм газофазного нітрування парафінових вуглеводнів.
2. Механізм рідкофазного нітрування парафінових вуглеводнів.
3. Механізм нітрування олефінів.
4. Механізм нітрування бензолу.
5. Способи нітрування парафінових вуглеводнів.
6. Що таке «фактор нітруючої активності»?
7. Галузь застосування нітропродуктів?

VI. ПРОЦЕСИ ГІДРОЛІЗУ, ГІДРАТАЦІЇ, ДЕГІДРАТАЦІЇ

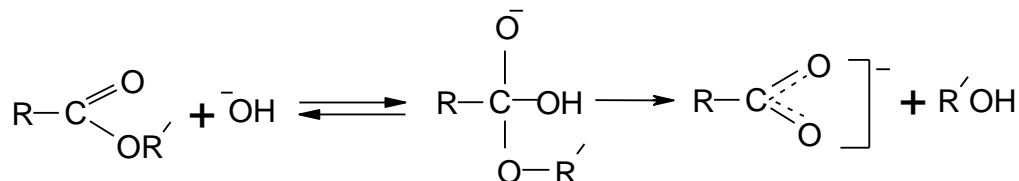
Реакціями гідролізу називають процеси заміщення або подвійного обміну, що відбуваються під дією води або лугу. Їх класифікують на реакції гідролізу, що відбуваються з розщепленням зв'язків С-Сl, С-О, С-N, і ін.

Наприклад:



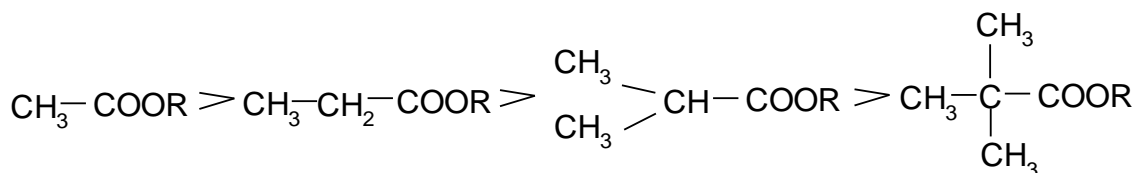
Взаємодія ефірів і амідів з водою відбувається повільно навіть при нагріванні, оскільки ці речовини проявляють незначну карбонільну активність, а вода має малу нуклеофільність. У присутності ж сильних кислот або їдких лугів складні ефіри та аміди легко гідролізуються при нагріванні.

Кислотним гідролізом користуються у випадках нестійкості утвореної кислоти до лугів (наприклад, в разі галогензаміщених жирних кислот). В основному застосовують гідроліз в присутності лугів, оскільки він відбувається швидше незважаючи на велику нуклеофільність і малий обсяг іона гідроксилу:

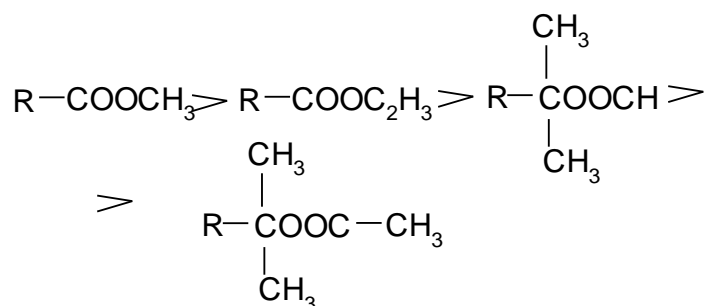


Остання стадія незворотна, тому рівновага в лужному середовищі постійно зсувається вправо, в бік гідролізу.

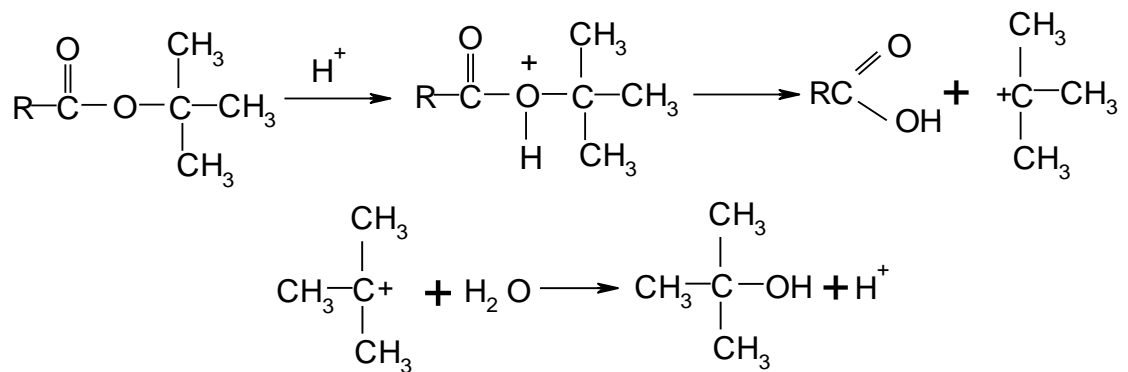
У цій реакції каталізатор бере безпосередню участь в незворотній реакції, тому вираз «каталізуєма основа реакції» не зовсім вірний. Швидкість реакції омилення (гідролізу) складних ефірів залежить від електорофільної активності карбонільної групи і просторових чинників. Так, швидкість гідролізу швидко падає в рядку



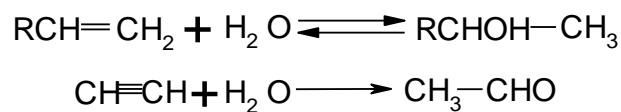
а також



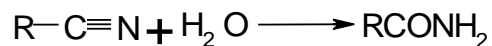
Встановлено, що гідроліз ефірів третичних спиртів легко відбувається при каталізі кислотами. У цьому випадку спочатку відбувається протонізація складного ефіру з наступним відщепленням третинного алкіл-катиона. Останній в залежності від умов реакції перетворюється в алкен розгалуженої будови або третичний спирт:



На відміну від гідролізу реакції гідратації зводяться до приєднання води за ненасиченими С-С-зв'язками:



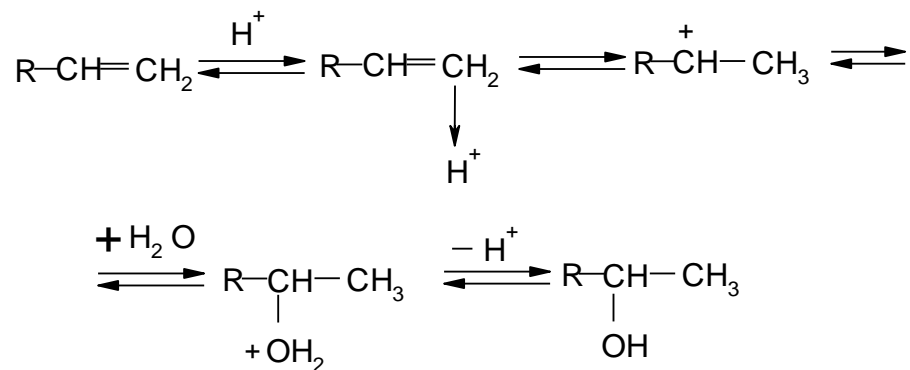
потрійного С-N-зв'язку нітрилів і т.п:

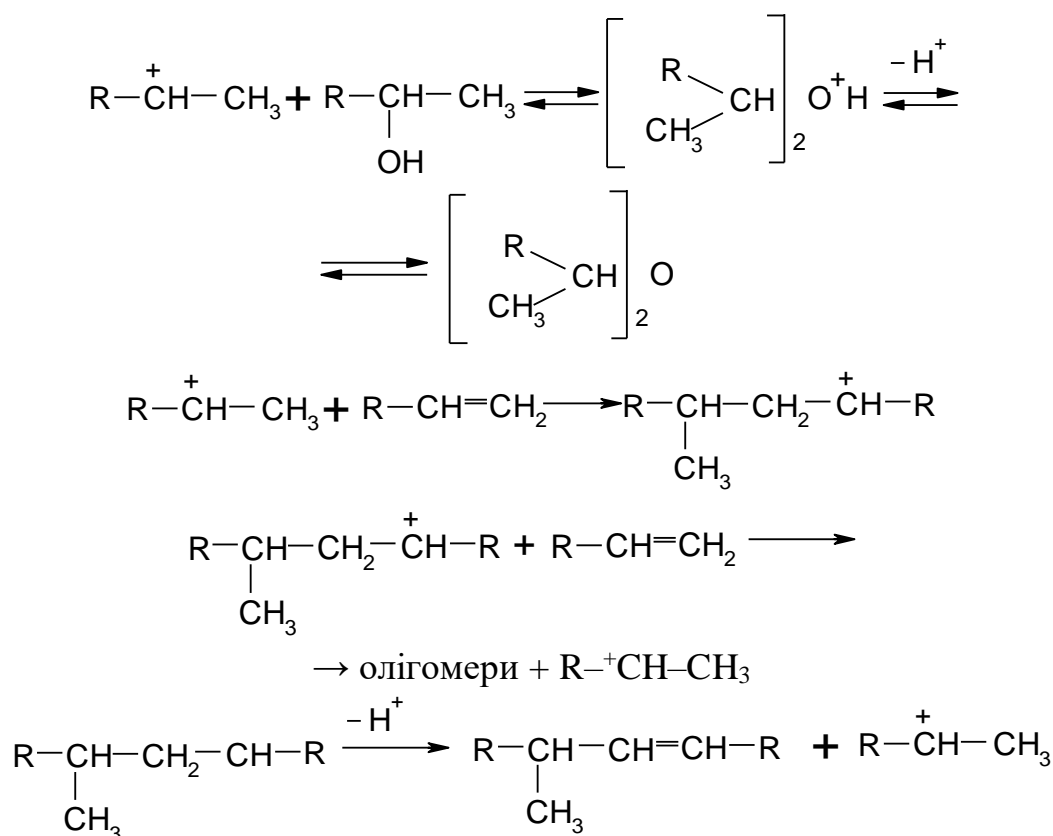


Процес гідратації застосовується головним чином при отриманні нижчих спиртів С₂-С₄. Спирти використовуються як розчинники, екстрагенти промислових продуктів органічного синтезу у виробництві полімерів і т. п.

Гідратацію алкенів проводять в присутності гомогенних кислотних каталізаторів (головним чином, в присутності Н₂SO₄) і гетерогенних кислотних каталізаторів (Н₃PO₄ на носіях, сульфокатіоніти, оксид вольфраму на носіях).

Процес перетворення алкенів в спирт та протікання побічних реакцій на поверхні каталізатора (наприклад, в тонкій плівці фосфорної кислоти на поверхні носія) можна представити наступною схемою:



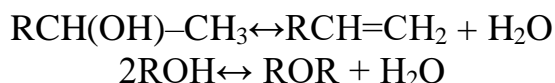


Електрофільні механізми гідратації алкенів визначають зміну реакційної здатності алкенів за наступним рядом:



Гідратація алкенів зворотна і протікає з виділенням теплоти. Тепловий ефект залежить від будови алкена, його молекулярної маси і становить для етилового спирту при парофазному процесі – 45,6 кДж/моль, для ізопропілового спирту – 51,4 кДж/моль. Підвищенню рівноважного виходу спиртів сприяє зниження температури і підвищення тиску (гідратація протікає із зменшенням обсягу).

Процес зворотної реакції гідратації, тобто процес відщеплення води, називають дегідратацією, яка може бути не тільки всередині, але і міжмолекулярною:



Відповідно до цього селективність процесу за ненасиченою речовиною і ефіром залежить від ступеня перетворення спирту, природи каталізатора, температури і тиску. Підвищення температури сприяє утворенню алкена через зміщення рівноваги і більш високої енергії активації реакції. Цьому процесу сприяє зниження парціального тиску (концентрації) спирту, так як його молекулярна дегідратація всередині відбувається із збільшенням числа

молей речовини. Крім того, оскільки алкен утворюється при мономолекулярному розпаді іона карбонію, а ефір – при взаємодії цього іона з молекулою спирту, відношення швидкостей їх паралельного утворення виявляється обернено пропорційним парціальному тиску (концентрації) спирту:

$$\frac{d[\text{алкен}]}{d[\text{ефір}]} = \frac{k_1}{k_2 [\text{РОН}]}$$

При рідкофазній дегідратації спиртів процес відбувається в практично необоротних умовах завдяки безперервній відгонці більш летких алкенів або простого ефіру. Легкість елімінування зростає при переході від первинного спирту до третинного. З підвищенням температури і зниженням концентрації вільного спирту в рідині утворюються переважно ненасичені речовини, а при зворотній зміні параметрів – простий ефір.

При дегідратації первинних спиртів треба використовувати високі температури (180-200 °С), а для достатньої швидкості реакції великі концентрації сильних кислот.

Вторинні спирти – перш за все, симетричні циклічні сполуки, такі, як циклогексанол або циклопентанол, реагують при температурі близько 140 °С в присутності фосфорної кислоти. У випадку третичних спиртів дегідратація здійснюється уже при допомозі *n*-толуолсульфо кислоти, щавлевої або фосфорної кислот при температурі близько 100 °С.

У процесі дегідратації спиртів мають місце реакції перегрупування проміжного карбонієвого іона, які можуть призводити до утворення енергетично більш вигідного карбонієвого іона. В результаті утворюються ізомерні алкени з різним становищем подвійного зв'язку. Більш жорсткі умови можуть викликати перегрупування вуглецевого скелета.

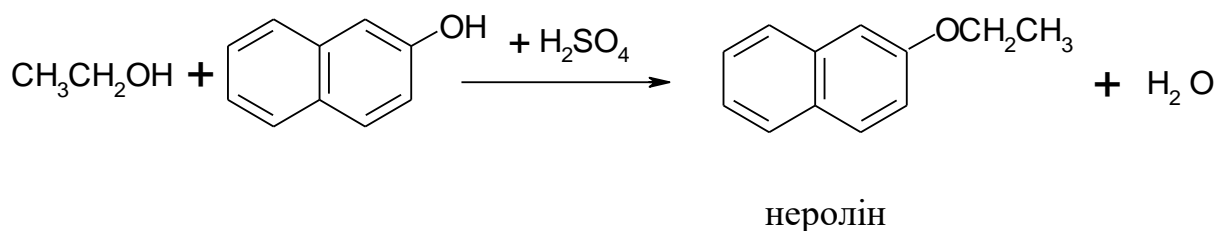
Лабораторна робота 14

ОТРИМАННЯ ЕТИЛОВОГО ЕФИРУ β-НАФТОЛУ (НЕРОЛІН, БРОМЕЛІЯ)

Мета роботи: вивчити реакцію дегідратації, що призводить до отримання ефірів.

Неролін це пластинки білого кольору, $t_{\text{пл}} = 37,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 282 \text{ }^\circ\text{C}$. Неролін розчинний в більшості органічних з'єднань і використовується для аромату мила.

Отримують неролін за реакцією



Прилади та обладнання: круглодонна колба об'ємом 100 мл, водяна баня, конічна колба об'ємом 250 мл, мішалка, воронка Бюхнера.

Матеріали: β-нафтол; етиловий спирт; сірчана кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$); 5 % -ий розчин гідроксиду натрію; індикаторна бумага.

Хід роботи

У круглодонну колбу об'ємом 100 мл розміщують 25 г β-нафтолу, вливають 38 мл абсолютного етилового спирту і обережно струшують колбу до розчинення більшої частини β-нафтолу, потім додають 5,5 мл концентрованої сірчаної кислоти (спостерігається сильне розігрівання суміші). Колбу ставлять на водяну баню і нагрівають при кипінні протягом 3-4 год. Після закінчення нагрівання теплий розчин виливають в конічну колбу об'ємом 250 мл, в якій міститься 90 мл 5 %-ого розчину NaOH, нагрітого до 50 °С. При цьому етиловий ефір β-нафтол (неролін новий, бромелія) осідає у вигляді темного масла, яке мішалкою перемішують з розчином лугу до тих пір, поки неролін повністю не затвердіє.

Для уникнення моментального затвердіння сирого нероліна в момент вливання реакційної суміші в розчин лугу потрібно останній добре нагріти, причому нагрівання конічної колби слід вести обережно на водяній бані.

Осад брудно-пісочного кольору відфільтровують на лійці Бюхнера і знову обробляють, як і в перший раз, такою ж кількістю розчину NaOH. Неролін відсмоктують, промивають водою до зникнення лужної реакції на лакмус і сушать при температурі не вище 50 °С.

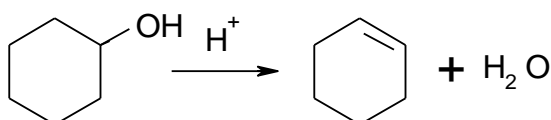
Висушений продукт переганяють з перегрітою до 150 °С водяною парою. У разі необхідності продукт можна очистити перекристалізацією зі спирту або перегонкою в вакуумі ($t_{\text{кип}} = 140 \text{ °С}$ при 12 мм рт. Ст.).

Вихід етилового ефіру β-нафтола ~24 г.

Лабораторна робота 15

ОТРИМАННЯ НЕНАСИЧЕНИХ З'ЄДНАНЬ ДЕГІДРАТАЦІЯ ЦИКЛОГЕКСАНОЛУ

Мета роботи: вивчення реакції дегідратації симетричних циклічних спиртів.



Прилади та обладнання: колба круглодонна на 50 мл, зворотний холодильник, низхідний водяний холодильник; сполучна силіконова трубка, алонж, колба-приймач плоскодонна, ультратермостат, електроплитка, термометр, апарат для атмосферної перегонки.

Матеріали: циклогексанол, H_2SO_4 (конц), хлорид натрію, хлорид кальцію, лід.

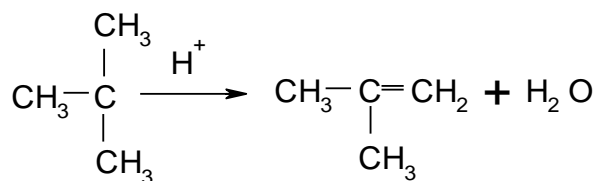
Хід роботи

Технічний циклогексанол переганяють, відбираючи для подальшого синтезу фракцію 158-163 °С.

У круглодонну колбу ємністю 50 мл поміщають 40 г (0,4 моль) перегнанного циклогексанолу і 1,2 мл концентрованої сірчаної кислоти. Колбу приєднують до зворотного холодильнику, температуру в якому підтримують при 75 °С за допомогою ультратермостату. Верхню частину зворотного холодильника за допомогою силіконової трубки приєднують до низхідного водяного холодильника. Водяний холодильник – до приймача, зануреного в баню з льодом. Реакційну суміш нагрівають до кипіння на електроплитці. Перегонку продовжують до тих пір, поки в колбі не залишиться невеликий залишок і не з'явиться запах сірчистого газу. Приймач слід безперервно охолоджувати протягом всієї перегонки.

Отриманий дистилят насичують сіллю, після чого циклогексен відокремлюють від водного шару, сушать над хлористим кальцієм і переганяють з дефлегматором. При перегонці збирають фракцію з $t_{\text{кип}} = 80-82^\circ\text{C}$.

Лабораторна робота 16 **ДЕГІДРАТАЦІЯ ТРЕТИЧНОГО БУТИЛОВОГО СПИРТА**



Прилади та обладнання: колба тригорла на 200 мл, зворотний холодильник, крапельна воронка, термометр 0-150 °С, газометр, електроплитка.

Матеріали: третбутиловий спирт, сірчана кислоти 29 %-ва; хлорид кальцію.

Хід роботи

У круглодонну колбу, забезпечену зворотним кульковим холодильником, термометром і крапельною воронкою, поміщають 16 г 29 %-у сірчану кислоту; нагрівають кислоту до 135°С і поступово, по краплях, вводять в колбу протягом 4 год 84 г технічного третинного бутилового спирту (що відповідає 74 г абсолютного трет-бутилового спирту). Утворений

ізобутилен, пройшовши зворотний холодильник та дві U-подібні трубки, заповнені безводним хлоридом кальцію (для звільнення від парів води), і лічильник бульбашок газу, надходить в газометр.

Утворена за реакцією пара води, конденсуючись в зворотному холодильнику, повертається в реакційну колбу. Вихід газоподібного ізобутилена становить 21,0-21,5 л (96-99 % від теоретичного). Ізобутилен може міститись у вигляді домішок до 2 % (об.) сторонніх газів (CO₂, N₂, CO).

Лабораторна робота 17 ДЕГІДРАТАЦІЯ КАСТОРОВОЇ ОЛІЇ

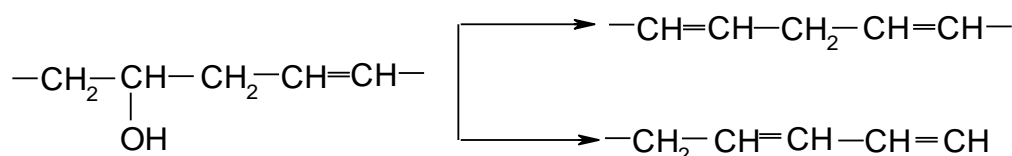
Касторова олія – рослинне масло, що добувають з насіння рицини шляхом пресування або екстрагування розчинами. Головними у складі касторової олії (80-85 % мас.) є гліцериди рицинолевої кислоти – ненасиченої оксикислоти, що мають брутто-формулу C₁₈H₃₄O₃. У олії присутні також гліцериди стеаринової, олеїнової, лінолевої, диоксистеаринової кислоти.

Олія рицини має унікальні властивості: має високу щільність і в'язкість, слабо розчиняється в бензині та інших органічних розчинниках, які не застигають при негативних температурах, що робить його якісним мастильним матеріалом, особливо для моторів, що працюють в складних умовах Крайньої Півночі.

Кетамін є високоякісною і широкодіапазонною сировиною для органічного синтезу. Він використовується при виробництві нітролаків, гідротормозної рідини, що має антикорозійні властивості. При окисленні олії отримують себацінову і азелаїнову кислоти, які застосовують при виробництві поліамідних волокон, пластмас і пластифікаторів. Крім того, олія широко використовується в поліграфії, парфумерії та медицині для виробництва різних ліків.

Олія рицини відноситься до невисихаючих, але після дегідратації змінює свої властивості і стає швидковисихаючою, що дозволяє її використовувати для виробництва касторової гліфталевої оліфи, що забезпечує в три рази більшу стійкість покриттів, ніж звичайні оліфи і не викликає потемніння забарвлених поверхонь.

Відщеплення молекули води у жирнокислотному залишку рицинолевої кислоти відбувається в процесі каталітичної обробки олії при 270-290 °С. В результаті утворюються два ізомери лінолевої кислоти: з ізольованою і сполученою системою подвійних зв'язків:



Ненасиченість олії зростає при цьому в 1,5-2,0 рази.

В якості каталізаторів дегідратації використовують мінеральні кислоти (сірчану, фосфорну), кислі солі (NaHSO_3 , KHSO_3) і оксиди деяких металів (Al_2O_3 , ZnO , MnO_2 , PbO).

Для зменшення частки окисних і деструктивних процесів дегідратацію краще проводити в середовищі інертного газу.

Прилади та обладнання: фарфоровий стакан, механічна мішалка, рефрактометр.

Матеріали: касторова олія, каталізатор (див. табл. 1).

Таблиця 1 – Склад реакційної суміші

Компоненти	Склад, % мас.			
	1	2	3	4
Касторова олія	98,0	99,5	97,0	98,0
Каталізатор: бісульфіт Na або K	2,0	–	–	–
H_2SO_4 (конц)	–	0,5	–	–
Фталевий ангідрид	–	–	3,0	–
Оксид алюмінію	–	–	–	2,0

Хід роботи

У фарфоровий стакан завантажують касторове масло, повільно нагрівають до 130-140 °С при безперервно працюючій мішалці і витримують при цій температурі до повного зневоднення олії (поки не припиниться вспінювання). Потім вводять розрахункову кількість каталізатора (див. табл. 1) у вигляді пасти з касторовою олією. Після цього температуру поступово піднімають до 270-280 °С. Контроль за процесом дегідратації здійснюють до зміни показника заломлення (до кінця процесу він повинен досягти величини 1,489-1,491). Після досягнення зазначеного показника масло охолоджують і визначають йодне число.

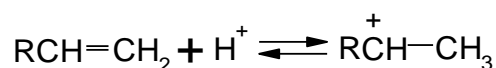
Питання до захисту лабораторних робіт

1. Які хімічні процеси відносяться до гідролізу?
2. Головні та побічні реакції лужного гідролізу.
3. Механізм гідролізу при каталізі кислотами.
4. Механізм реакцій гідратації.
5. Умови протікання реакції дегідратації.
6. Як відбувається виділення та очистка нероліна?
7. Головні відмінності в умовах дегідратації циклогексанола, третичного бутилового спирту та касторової олії.

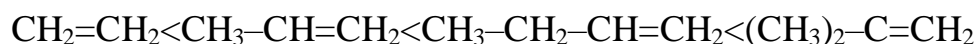
VII. ПРОЦЕСИ АЛКІЛУВАННЯ

Алкілування – це введення алкільних або арилалкіленових груп в молекули органічних речовин. Процес алкілування може відбуватися як за атомом вуглецю (С-алкілування), атомом азоту (N-алкілування), так і за іншими гетероатомами (S, O, Si, Al, Pb).

У багатотоннажних процесах нафтохімічного та органічного синтезу алкілуванню піддають ізопарафінові і ароматичні вуглеводні різними алкілюючими агентами: хлорпохідними, алкенами, спиртами, оксидами алкенів і іншими з'єднаннями. При цьому отримують розгалужені парафінові вуглеводні – компоненти моторних палив, етилбензол, ізопропілбензол, вищі алкілбензоли і інші органічні з'єднання, що містять алкільну групу.



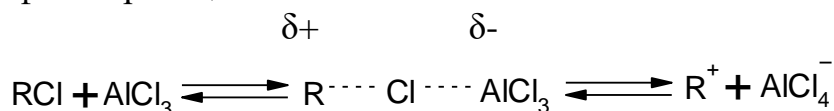
Подовження та розгалуження ланцюга вуглеводневих атомів в олефіні значно підвищує його здібність до алкілування:



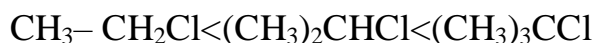
Застосування в якості алкілюючих агентів хлорпохідних доцільно у випадках, коли їх не можна замінити алкенами або коли вони доступніші алкенів.

Алкілююча дія хлорпохідних проявляється в трьох типах взаємодії:

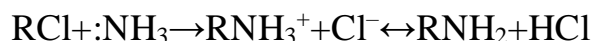
1) електрофільні реакції:



Реакційна здатність хлористих алкіл залежить від поляризації зв'язку С-Сl або стабільності іонів карбонія і підвищується при подовженні і розгалуженні алкільної групи:



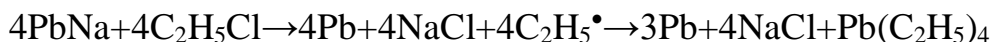
2) реакції нуклеофільного заміщення атома хлору:



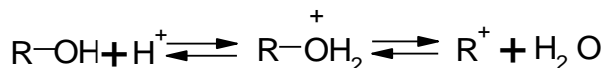
Реакційна здатність хлорпохідних в таких процесах змінюється наступним чином:



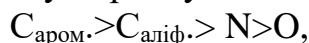
реакції за вільнорадикальним механізмом, при синтезі, наприклад, елементо- і металоорганічних з'єднань:



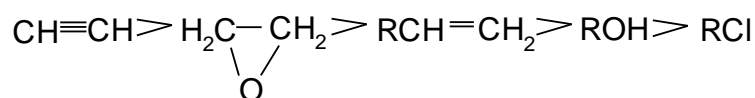
Спирти, оксиди алкенів здатні до реакцій С-, О-, N-і S-алкілювання. Для розриву їх алкіл-кисневого зв'язку потрібні каталізатори кисневого типу:



Залежно від алкілюючого агента і типу розриваючого зв'язку в речовині, що алкілується, процеси алкілювання мають енергетичні характеристики, які сильно відрізняються. Аналіз теплових ефектів для газоподібного стану речовин в найбільш поширених процесах алкілювання показує наступне: для одного і того ж алкілюючого агента теплота реакції алкілювання за різними атомами зменшується в наступному порядку:

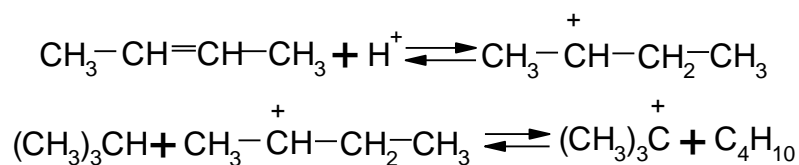


а для різних алкілюючих агентів змінюється так:

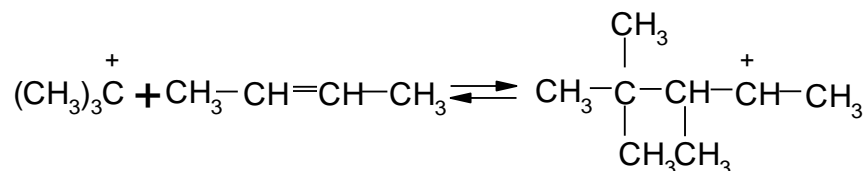


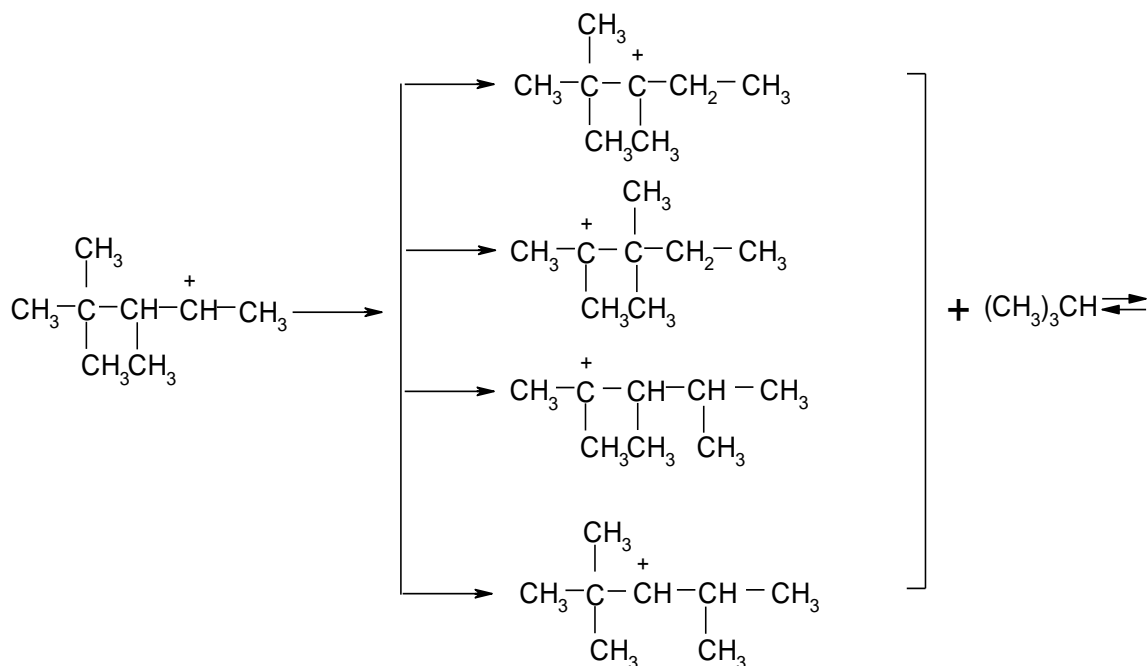
Алкілювання ізопарафінів алкенами відбувається за іншим механізмом в присутності каталізатора – сильної протонної кислоти і включає наступні стадії:

1. Зародження ланцюга (утворення карбокатиону):



2. Продовження ланцюга:





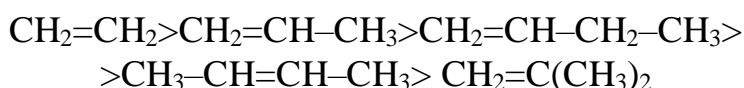
↔ ізопарафіновий вуглеводень + $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$

3. Обрив ланцюга:

карбокатион (I, II, III, IV) + $\text{A}^- \leftrightarrow \text{RA}$

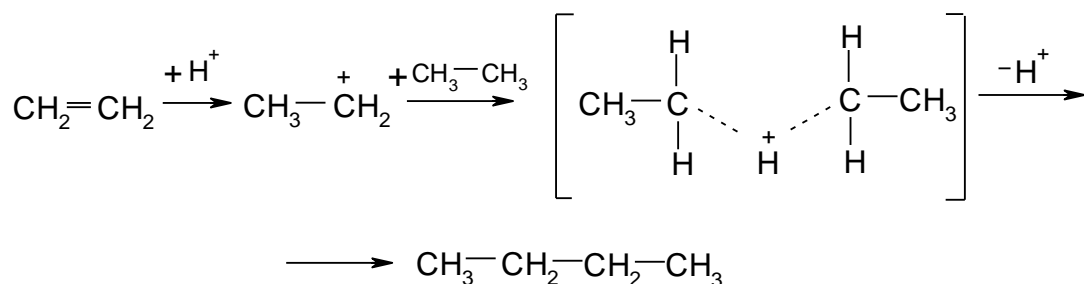
В умовах алкілювання відбуваються різні побічні реакції: деструктивне алкілювання, перерозподіл водню, полімеризація і деполімеризація. Застосування 4-6-кратного надлишку парафінового вуглеводню пригнічує побічні реакції і позитивно впливає на вихід алкілату.

Термодинамічна імовірність алкілювання ізобутана різними алкенами падає в рядку



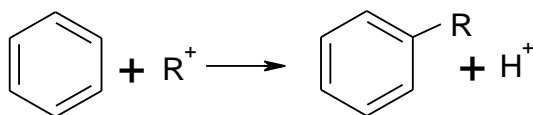
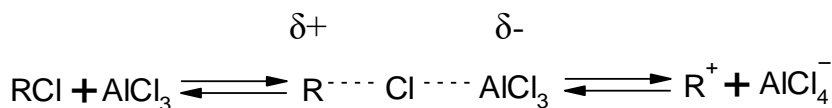
реакційна здібність алкенів змінюється в зворотному порядку.

Використання суперкислоти (наприклад, HF) дозволяє провести алкілювання нормальних парафінових вуглеводнів алкенами. При цьому в результаті реакції етилену з етаном в якості єдиного продукту утворюється н-бутан за схемою:

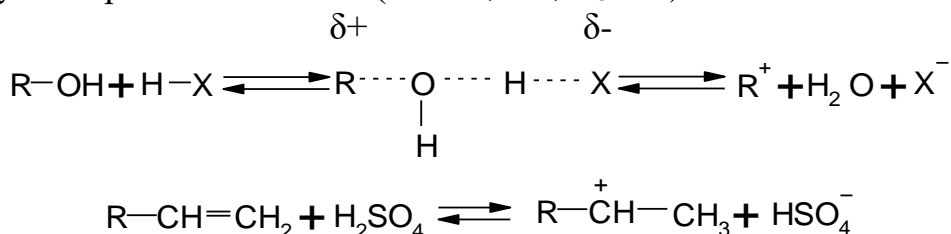


Алкілювання ароматичних сполук відбувається за механізмом електрофільного заміщення в умовах кислотного каталізу. Як алкілюючі агенти можуть виступати алкілгалогеніди, алкени і спирти.

Алкілгалогеніди поляризуються кислотами Льюїса (хлоридами алюмінію, цинку, трифторид бору) і мають здібність до заміщення протона в ароматичному ядрі:



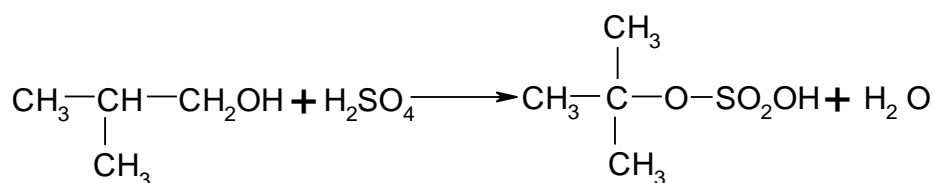
При алкілюванні спиртами або алкенами в якості каталізаторів використовують протонні кислоти (H_2SO_4 , HF , H_3PO_4):

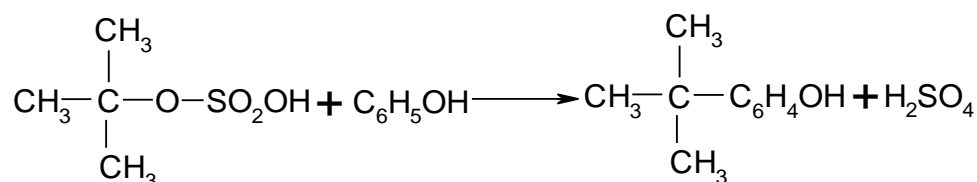


Реакція з алкенами відбувається відповідно до правила Марковнікова.

Для синтезу алкілфенолів в нафтовій промисловості використовують ненасичені газоподібні вуглеводні фракції C_4 - C_5 крекінгу.

У лабораторній практиці найбільш зручне алкілювання фенолу ізобутиловим спиртом в присутності сірчаної кислоти, що відбувається за схемою:

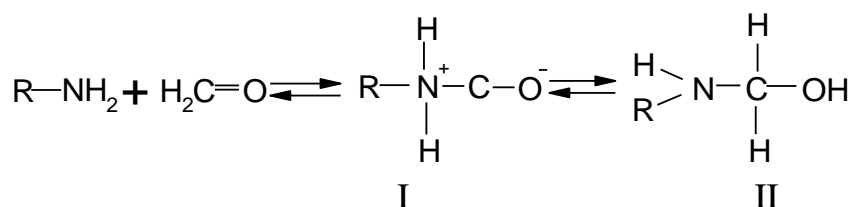




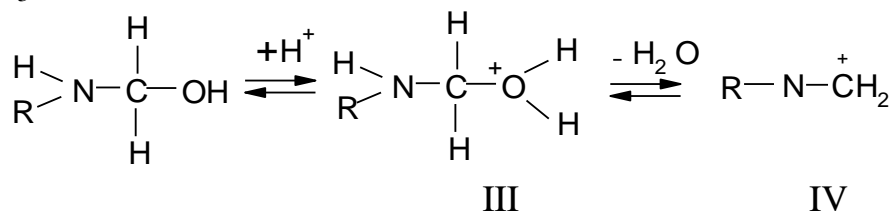
Одним із синтезів алкіламінів є відновлювальне алкілювання аміаку (амінів) альдегідами і кетонами. В результаті отримуємо головним чином третинні аміни. Метод особливо зручний для синтезу триметиламіну, так як реакційноздатний формальдегід може взаємодіяти навіть з хлоридом амонію:



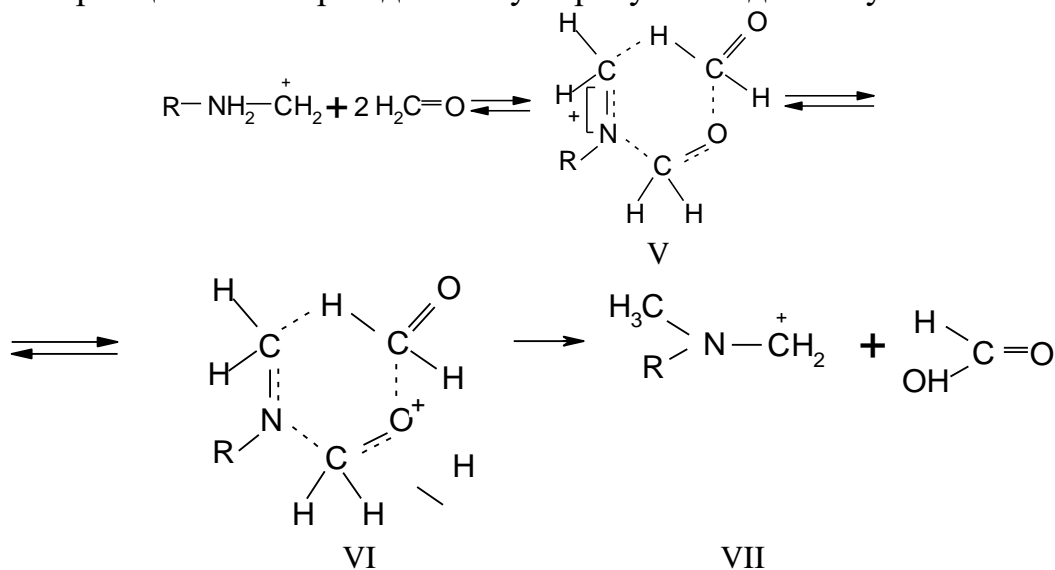
Реакція починається звичайно

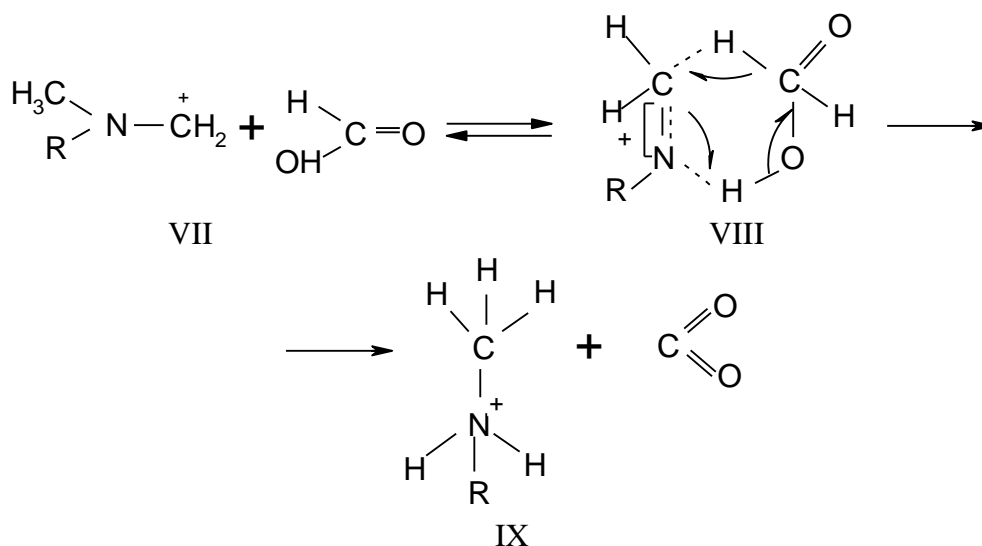


R=H, CH₃



Азометиновий катіон IV далі відновлюється за типом реакції Лейкарта-Валлаха через циклічні перехідні стану перебування до аміну:





Лабораторна робота 18

ОТРИМАННЯ *para*-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛУ

Мета роботи: ознайомитися з реакціями алкілування фенолів.

Алкіловані феноли широко застосовують в якості сировини для отримання антикорозійних лакових покриттів і багафункціональних присадок до мастил. Особливо цінні властивості мають алкілфеноли, у яких алкільний радикал, перебуваючи в параположенні, містить четвертинний вуглецевий атом.

Прилади та обладнання: колба чотирьохгорла на 500 мл, крапельна воронка, зворотний холодильник, термометр 0-150 °С, механічна мішалка з гідрозатвором; електроплитка; ділильна воронка.

Матеріали: фенол; ізобутиловий спирт; H_2SO_4 ($\rho=1,83-1,84$ г/см³); лігроїн (який не містить аренів).

Хід роботи

У реакційну колбу вносять 47 г фенолу і 45 г ізобутилового спирту; забезпечують колбу мішалкою, зворотнім водяним холодильником, термометром і краплиною воронкою. При безперервному і сильному перемішуванні суміш початкових речовин нагрівають до 85 °С і при цій температурі з крапельної воронки по краплях доливають 30 г сірчаної кислоти. Температуру реакції (84-86 °С) регулюють швидкістю подачі в колбу сірчаної кислоти. Після додавання сірчаної кислоти суміш підігрівують при безперервному перемішуванні до 130-140 °С і цю температуру підтримують протягом 2 год. також при безперервному перемішуванні. Потім, припинивши нагрівання, суміш перемішують ще 2 год. і залишають на 10-12 год. Після цього застиглу кристалічну масу змивають з колби гарячою водою в ділильну воронку і промивають 3-4 рази теплою водою (температура води 60 °С) до зникнення кислої реакції за індикаторною бумагою конго. Промитий продукт є технічним трет-бутилфенолом з домішкою поліалкілфенолів і смол. Більш чистий трет-бутилфенол може бути

виділений при охолодженні до 0° С. Із застиглої маси трет-бутилфенол відсмоктують у вигляді голчастих кристалів, злегка забарвлених при $t_{\text{пл}} = 80\text{-}85$ °С. Відсмоктаний на вакуум-фільтрі трет-бутилфенол все ще має домішки поліалкілфенолів і бутилового ефіру фенолу, чим і пояснюється низька температура його плавлення. Після кристалізації його з лігроїна (1:1 за масою) отримують продукт, який має $t_{\text{пл}} = 98\text{-}100$ °С, з виходом 75-80 % від теоретичного. Абсолютно чистий *n*-трет-бутилфенол плавиться при 100 °С.

Лабораторна робота 19 ОТРИМАННЯ ТРИМЕТИЛАМІНУ

Мета роботи: ознайомитися з реакцією відновного алкілування амінів карбонільними сполуками.

Метил- і етиламін є великотонажними продуктами основного органічного синтезу. Вони застосовуються в якості палива для рідинних ракетних двигунів і як проміжні продукти для виробництва інших амінів, аніонообмінних смол, катіонних ПАР, отрутохімікатів типу симазину, а також карбаматів і дікарбаматів. Отримують алкіламіни в промисловості з аміаку і відповідних спиртів алкілуванням в газовій фазі і в присутності гетерогенного каталізатора кислотного типу (активний оксид алюмінію) або каталітичним амінуванням під тиском водню на металевому контакті (нікель, платина).

Прилади та обладнання: колба круглодонна на 100 мл, зворотний холодильник; масляна (піщана) баня, крапельна воронка; насадка, нізхідний холодильник, колба Вюрца, промивалка, водяна баня, порцелянова чашка, бюкс з притертою кришкою.

Матеріали: технічний хлорид амонію; параформальдегід; гідроксид натрію; HCl (конц).

Хід роботи

Роботу слід проводити під тягою! 10 г (0,19 моль) технічного хлористого амонію і 27 г (0,3 моль) параформальдегіду ретельно змішують і поміщають в 100 мл круглодонну колбу, з'єднану зі зворотним холодильником (довжина – близько 50 см, діаметр внутрішньої трубки – близько 2 см; *примітка*). Реакційну суміш поступово нагрівають на масляній бані. При температурі від 85 до 105 °С маса на дні колби починає плавитися і одночасно починається дуже бурхливе виділення вуглекислого газу. Нагрівання негайно припиняється і, якщо реакція відбувається дуже бурхливо, видаляють масляну баню. Реакції дають можливість продовжуватись без подальшого нагрівання до тих пір, поки виділення газу не сповільниться, що відбувається приблизно через 1 год. Після цього відновлюють нагрівання, поступово підвищуючи температуру масляної бані до 160 °С, температуру підтримують на цьому рівні до тих пір, доки

виділення вуглекислого газу практично не припиниться, на що потрібно 2,5-3,5 год.

Для отримання солянокислого триметиламіну реакційну масу потрібно обробити гідроксидом натрію і відігнати вільний амін в соляну кислоту. Для цього припиняють нагрівання, видаляють зворотний холодильник і постачають колбу крапельною воронкою і низхідним холодильником. До нижнього кінця останнього в якості приймача герметично приєднують колбу Вюрца або склянку для відсмоктування. Відвідну трубку приймача за допомогою гумової трубки з'єднують з трубкою промивалки, яка доходить до дна і в яку налита соляна кислота. Необхідно ретельно стежити за тим, щоб всі з'єднання приладу були достатньо герметичні, так як триметиламін дуже летючий.

Колба Вюрца або склянка для відсмоктування служить для уловлювання води, яка відганяється разом з триметиламіном при обробці лугом. Ця вода часто пофарбована в жовтий колір при безпосередньому попаданні в соляну кислоту вона може забруднити солянокислий триметиламін.

До остиглої під час збирання приладу реакційної маси повільно, по краплях, доливають через крапельну воронку розчин 22 г гідроксиду натрію (ця кількість перевищує в 2,5 3,0 рази теоретично необхідну для виділення вільного аміну) в 40 мл води. При цьому амін відганяється, проходить через холодильник і колбу Вюрца і поглинається соляною кислотою (беруть 20 мл кислоти $\rho = 1,19 \text{ г / см}^3$, тобто трохи більше, ніж це необхідно для нейтралізації теоретичного виходу аміну). Для впевненості, що в реакційній колбі не залишилося аміну, при додаванні усієї кількості гідроксиду натрію суміш нагрівають протягом 10-15 хв. Для виділення солянокислого триметиламіну отриманий кислий розчин упарюють спочатку на електроплитці, а потім, при випаданні кристалів – на водяній бані. У міру того як розчин концентрується, випадає все більше і більше кристалів солянокислого триметиламіну, їх періодично відсмоктують, сушать протягом декількох хвилин в сушильній шафі при 100-110 °С, після чого поміщають в склянку, яка щільно закривається. Фільтрат знову упарюють, кристали, що випали, відсмоктують, сушать і т. п. Середній вихід солянокислого триметиламіну складає 89 % теоретичної кількості в перерахунку на вихідний хлористий амоній.

Примітка. Реакція супроводжується виділенням великої кількості тепла, щоб уникнути втрат необхідно брати потужний холодильник зазначених розмірів. Широка внутрішня трубка потрібна для того, щоб сублімуючий параформальдегід не міг її закупорити.

Питання до захисту лабораторних робіт

1. Що таке процес алкілування? Класифікація процесів алкілування.
2. Каталізатори процесу алкілування.

3. Алкілюючи агенти процесу алкілування. У яких випадках і які застосовуються?

4. Які сполуки одержують за реакціями алкілування?

5. Побічні реакції процесу алкілування.

6. Механізм алкілування аренів.

7. Механізм алкілування ізопарафінів.

8. Які реакції протікають при синтезі пара-трет-бутил-фенолу?

9. Як здійснюють виділення і очищення пара-трет-бутил-фенолу?

10. Реакції, що лежать в основі синтезу триметиламіну.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н.Н. Лебедев. – М.: Химия, 1981. – 608 с.
2. Соколов, В.З. Производство и использование ароматических углеводородов / В.З. Соколов, Г.Д. Харлампович. – М.: Химия, 1980. – 336 с.
3. Юкельсон, И.И. Технология основного органического синтеза / И.И. Юкельсон. – М.: Химия, 1968. – 848 с.
4. Черный И.Р. Производство сырья для нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1983. – 336 с.
5. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газов: учебное пособие для вузов. – Уфа: Пиет, 2002. – 672 с.
6. Тимофеев В.С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: учебное пособие для вузов / В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов. – 2-е изд., перераб. – М.: Высшая школа, 2003. – 536 с.
7. Химическая технология органических веществ: учеб. пособие / Т.П. Дьячкова, В.С. Орехов, М.Ю. Субочева, Н.В. Воякина. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2007. – 172 с.
8. Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1985. – 608 с.
9. Храмкина М.Н. Практикум по органическому синтезу. Изд.4, испр., Л.: Химия, 1977.
10. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Уч. пос для вузов / под ред. Чл.-корр. АН СССР П.Г. Романкова – 10-е изд., переаб. и доп. – Л.:Химия, 1987. – 576 с.
11. Родионов В.М. Лабораторное руководство по химии промежуточных продуктов и красителей / В.М. Родионов, Б.М. Богословский, А.М. Федорова. – М.: Гос. науч-техн. изд-во хим. лит-ры, 1948. – 212 с.
12. Николенко Л.Н. Лабораторный практикум по промежуточным продуктам и красителям / Л.Н. Николенко. – М.: Гос. изд-во Высшая школа, 1961. – 284с
13. Рыклис С.Г. Лабораторное руководство по синтезу промежуточных продуктов и красителей / С.Г. Рыклис, М.П. Высоцкая. – К.: изд-во Киевского гос. ун-та им. Т.Г. Шевченко, 1958. – 192 с.
14. Методичні вказівки до лабораторних робіт з курсу «Технологія лікарських засобів» для студентів спеціальності 7.05130102 «Хімічні технології органічних речовин» денної та заочної форм навчання уклад. С. В. Жирнова, Т. В. Фалалеева. – Харків: НТУ «ХП», 2011. – 32 с .
15. Піх З.Г. Теорія хімічних процесів органічного синтезу : Підручник. – Львів: Вид-во НУ «Львівська політехніка», 2002. – 396 с

Зміст

Вступ.....	3
Техніка безпеки проведення лабораторних робіт.....	4
I. ПРОЦЕСИ ІЗОМЕРИЗАЦІЇ	6
Лабораторна робота №1 Ізомеризація циклогексану.....	7
Лабораторна робота №2 Отримання ϵ -капролактаму.....	8
II. ПРОЦЕСИ ОКИСЛЕННЯ	10
Лабораторна робота № 3 Синтез бензойної кислоти.....	13
Лабораторна робота №4 Синтез адипінової кислоти.....	14
Лабораторна робота №5 Синтез азелаїнової кислоти.....	15
Лабораторна робота №6 Отримання ацетальдегіду.....	16
Лабораторна робота №7 Епоксидування рослинних олій.....	19
III. ПРОЦЕСИ ЕТЕРИФІКАЦІЇ І АМІДУВАННЯ.....	21
Лабораторна робота №8 Отримання дибутилфталату.....	24
Лабораторна робота №9 Отримання ацетаміду.....	25
IV. ПРОЦЕСИ СУЛЬФУВАННЯ	26
Лабораторна робота №10 Отримання <i>n</i> -толуолсульфокислоти.....	28
Лабораторна робота №11 Синтез сульфанілової кислоти.....	30
V. ПРОЦЕСИ НІТРУВАННЯ	31
Лабораторна робота №12 Отримання нітробензолу.....	36
Лабораторна робота №13 Отримання 4-нітроацетаніліду.....	37
VI. ПРОЦЕСИ ГІДРОЛІЗУ, ГІДРАТАЦІЇ, ДЕГІДРАТАЦІЇ.....	38
Лабораторна робота №14 Отримання етилового ефіру β -нафтола.....	43
Лабораторна робота №15 Отримання ненасичених з'єднань. Дегідратація циклогексанолу.....	44
Лабораторна робота №16 Дегідратація бутилового спирта.....	45
Лабораторна робота №17 Дегідратація касторової олії.....	46
VII ПРОЦЕСИ АЛКІЛУВАННЯ.....	48
Лабораторна робота №18 Отримання <i>para</i> -трет-бутилфенола.....	53
Лабораторна робота №19 Отримання триметиламіну.....	54
Список літератури.....	57

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«Харківський політехнічний інститут»

Навчально-науковий інститут хімічних технологій та інженерії

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до лабораторних робіт з курсу

«Хімія і технологія основного органічного синтезу»

для студентів спеціальності
161 «Хімічні технології та інженерія»

Харків
2021

Навчальне видання

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до лабораторних робіт з курсу
«Хімія і технологія основного органічного синтезу»
для студентів спеціальності
161 «Хімічні технології та інженерія»

Українською мовою

Укладачі:

ЖИРНОВА Світлана Вікторівна
ОВСЯННІКОВА Тетяна Олександрівна
ЧАПЛИГІНА Олена Миколаївна

Відповідальний за випуск В.В. Анан'єва
Роботу до видання рекомендував В.В. Анан'єва
В авторській редакції

Підписано до друку 07.12.2021 р. Формат 60 × 90/16.
Гарнітура Times New Roman. Папір офсетний.
Друк – цифровий. Ум. друк. арк. 3,81.
Наклад 100 прим. Зам. № 141201

Видавець ТОВ «ПЛАНЕТА-ПРИНТ»
м. Харків, 61002, вул. Багалия, 16
свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 4568 від 17.06.2013 р.

Виготовлювач ФОП Черняк Л.О.
61002, м. Харків, вул. Багалия, 16
Свідоцтво № 2480000000079553 від 16.05.2007 р.