

Е. И. Грушова, А. И. Юсевич, О. В. Куис

# **ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОСНОВНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**





Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Е. И. Грушова, А. И. Юсевич, О. В. Куис**

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ  
ОСНОВНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО  
И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА  
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

*Допущено  
Министерством образования Республики Беларусь  
в качестве учебного пособия для студентов  
учреждений высшего образования  
по специальности «Химическая технология  
органических веществ, материалов и изделий»*

Минск 2011

УДК 661.7-047.87+665.65](075.6)

ББК 35.61+35.514]я73

Г91

Р е ц е н з е н т ы :

кафедра высокомолекулярных соединений  
Белорусского государственного университета (доктор  
химических наук, профессор, заведующий *Л. П. Круль*);  
доктор химических наук, заведующий лабораторией  
поверхностно-активных веществ государственного  
научного учреждения «Институт химии новых материалов  
НАН Беларуси» *В. А. Тарасевич*

*Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».*

**Грушова, Е. И.**

Г91 Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. Лабораторный практикум : учеб. пособие для студентов по специальности «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» / Е. И. Грушова, А. И. Юсевич, О. В. Куис. – Минск : БГТУ, 2011. – 141 с.

ISBN 978-985-530-078-7.

Лабораторный практикум включает теоретический материал и лабораторные работы по дисциплине «Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза». В теоретической части каждого раздела представлены сведения о механизмах и общих закономерностях реакций, лежащих в основе синтеза органических соединений. В лабораторных работах, моделирующих ряд промышленных процессов, описаны основные приборы и оборудование, техника эксперимента, методы контроля и исследования процессов синтеза органических веществ и получаемых продуктов. По всем разделам практикума даются контрольные вопросы.

Лабораторный практикум может быть использован в учебном процессе студентами, обучающимися по специальностям 1-43 01 06 «Энергосберегающие технологии и энергетический менеджмент», 1-25 01 07 «Экономика и управление на предприятии», 1-26 02 03 «Маркетинг». Материалы лабораторного практикума представляют интерес для аспирантов и работников научно-исследовательских лабораторий химико-технологического профиля.

УДК 661.7-047.87+665.65](075.6)

ББК 35.61+35.514]я73

ISBN 978-985-530-078-7

© Е. И. Грушова, А. И. Юсевич,  
О. В. Куис, 2011

© УО «Белорусский государственный  
технологический университет», 2011

## ОГЛАВЛЕНИЕ

---

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ.....</b>	<b>7</b>
<b>I. ПРОЦЕССЫ ИЗОМЕРИЗАЦИИ.....</b>	<b>8</b>
Лабораторная работа. Изомеризация циклогексана.....	10
Лабораторная работа. Получение $\epsilon$ -капролактама.....	11
ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ .....	13
<b>II. ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ.....</b>	<b>14</b>
Лабораторная работа. Синтез органических кислот.....	18
Лабораторная работа. Получение ацетальдегида.....	22
Лабораторная работа. Эпоксидирование растительных масел .....	25
ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ .....	27
<b>III. ПРОЦЕССЫ АЛКИЛИРОВАНИЯ .....</b>	<b>28</b>
Лабораторная работа. Получение пара-трет-бутилфенола	34
Лабораторная работа. Получение триметиламина.....	35
ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ .....	37
<b>IV. ПРОЦЕССЫ НИТРОВАНИЯ.....</b>	<b>38</b>
Лабораторная работа. Получение нитробензола.....	43
ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ .....	44
<b>V. ПРОЦЕССЫ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ .....</b>	<b>45</b>
Лабораторная работа. Получение йодоформа.....	50
Лабораторная работа. Получение $\alpha$ , $\gamma$ -дихлоргидрина глицерина .....	51
ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ .....	53
<b>VI. ПРОЦЕССЫ СУЛЬФИРОВАНИЯ .....</b>	<b>54</b>
Лабораторная работа. Получение <i>n</i> -толуолсульфокислоты.....	57
ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ .....	58

<b>VII. ПРОЦЕССЫ ГИДРОЛИЗА, ГИДРАТАЦИИ, ДЕГИДРАТАЦИИ .....</b>	<b>59</b>
Лабораторная работа. Получение этилового эфира $\beta$ -нафтола (неролин, бромелия).....	65
Лабораторная работа. Получение ненасыщенных соединений .....	66
ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ .....	69
 <b>VII. ПРОЦЕССЫ ЭТЕРИФИКАЦИИ И АМИДИРОВАНИЯ .....</b>	 <b>70</b>
Лабораторная работа. Получение дибутилфталата .....	73
Лабораторная работа. Получение ацетамида .....	75
ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ .....	76
 <b>IX. ПРОЦЕССЫ КОНДЕНСАЦИИ ПО КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЕ .....</b>	 <b>77</b>
Лабораторная работа. Синтез окиси мезитила (метил-изобутенилкетона).....	78
Лабораторная работа. Получение циклогексаноноксима .....	80
Лабораторная работа. Получение пентаэритрита .....	81
ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ .....	83
 <b>X. ПРОИЗВОДСТВО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ .....</b>	 <b>84</b>
Лабораторная работа. Определение температуры помутнения неионогенных ПАВ .....	91
Лабораторная работа. Определение изоэлектрической точки раствора полиамфолита .....	93
Лабораторная работа. Синтез сульфонола.....	95
Лабораторная работа. Получение мыл синтетических жирных кислот и канифоли.....	96
Лабораторная работа. Очистка неионогенных ПАВ от полиэтиленгликолей.....	97
Лабораторная работа. Очистка технических ПАВ, содержащих сульфогруппу .....	98
Лабораторная работа. Фракционирование неионогенного ПАВ.....	99

Лабораторная работа. Спектрофотометрическое определение средней молекулярной массы и степени окисэти- лирования неионогенного ПАВ .....	101
Лабораторная работа. Колориметрическое определение неионогенных ПАВ в водных растворах .....	102
Лабораторная работа. Определение основного вещества в образцах ПАВ.....	103
Лабораторная работа. Определение класса ПАВ .....	105
Лабораторная работа. Синтез амфолитного ПАВ на- триевых солей алкиламинодиметиленамино-N-(2,3-ди- гидроксипропил)-N-уксусной кислоты .....	106
Лабораторная работа. Определение пенообразования, ус- тойчивости пены и смачивающего действия ПАВ .....	109
ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ .....	109

## **ХІ. ПРОИЗВОДСТВО ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ ..... 111**

Лабораторная работа. Полимеризация стирола при раз- личных концентрациях мономера.....	120
Лабораторная работа. Полимеризация метилметакрилата в различных растворителях .....	121
Лабораторная работа. Синтез капрона (найлона-6) .....	122
Лабораторная работа. Получение полиэфирных олиго- меров по реакции поликонденсации .....	123
Лабораторная работа. Синтез найлона-6,6 (полиамида) из гексаметилендиамина и адипиновой кислоты в расплаве	126
Лабораторная работа. Синтез карбамидоформальдегид- ной смолы .....	127
Лабораторная работа. Синтез новолачного фенолофор- мальдегидного олигомера.....	128
ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ .....	128

## **ХІІ. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗОВ ..... 130**

12.1. Выделение полимера в чистом виде.....	130
12.2. Определение молекулярной массы полимера вис- козиметрическим методом .....	130

12.3. Определение молекулярной массы полиэфира методом концевых групп .....	132
12.4. Определение содержания гидроксильных групп и гидроксильного числа .....	132
12.5. Определение кислотного числа .....	134
12.6. Определение эфирного числа .....	134
12.7. Определение йодного числа .....	135
12.8. Качественное определение растворимости .....	136
12.9. Количественное определение растворимости .....	136
12.10. Определение температуры каплепадения по методу Уббеллоде .....	137
12.11. Определение температуры плавления в капилляре .....	138
<b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>139</b>

## ПРЕДИСЛОВИЕ

---

В данном практикуме представлены лабораторные работы и контрольные вопросы по важнейшим разделам лекционного курса «Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза».

Для осознанного выполнения экспериментальной работы в помощь студенту перед каждым разделом лабораторного практикума дается краткое теоретическое введение. Конкретная дополнительная информация также содержится в начале описания лабораторных работ. Вопросы, предлагаемые в конце раздела, должны способствовать более глубокому усвоению теоретического курса, помогать грамотно выполнять и обрабатывать эксперимент.

Перед началом каждой лабораторной работы проверяется готовность студента к ее выполнению: понимание сути процессов, протекающих в реакторе; владение методикой проведения работы; знание токсикологических и огнеопасных свойств веществ, применяемых в работе; владение безопасными приемами работы на установке. Проверяется правильность оформления лабораторного журнала, в котором фиксируется допуск студента к работе.

При оформлении лабораторного журнала приводятся: 1) номер, название и цель работы; 2) сведения о механизме реакции; 3) краткая информация о моделируемом технологическом процессе; 4) краткие сведения о физико-химических, токсических и огнеопасных свойствах исходных веществ, реагентов и продуктов, представленные в виде таблиц и снабженные ссылками на литературу; 5) схема установки, описание методики работы, анализа; 6) протокол эксперимента, содержащий сведения о фактическом ходе работы, результатах и необходимых расчетах; 7) обсуждение результатов эксперимента и выводы.

Выполнение лабораторного практикума завершается сдачей зачета с обязательным представлением лабораторного журнала.

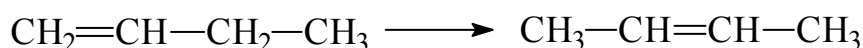


# I. ПРОЦЕССЫ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

---

**Изомеризация** – это химические превращения изомеров друг в друга, т. е. перераспределение связей или групп внутри молекулы. Различают несколько типов реакций изомеризации: позиционная, геометрическая и скелетная.

**Позиционная изомеризация** заключается в перемещении кратных связей в молекулах ненасыщенных соединений без изменения углеродного скелета:



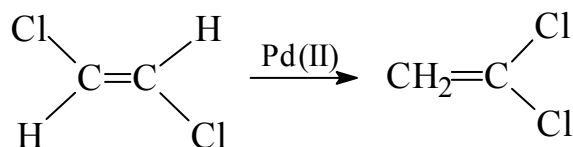
Реакции позиционной изомеризации протекают в присутствии катализаторов. В их качестве используют карбонилы и гидрокарбонилы металлов  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ ,  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ , комплексы металлов с фосфиновыми лигандами  $[\text{RhCO}(\text{PPh}_3)_3]$ ,  $\pi$ -аллильные комплексы переходных металлов, катализаторы Циглера – Натта. Однако большинство гетерогенных катализаторов позиционной изомеризации требует применения высоких температур, при которых неизбежен пиролиз углеводородов.

Скорость изомеризации алкенов зависит от их структуры. Реакция протекает неселективно, так как из любого изомерного алкена образуется смесь и устанавливается термодинамическое равновесие.

В результате **геометрической изомеризации** происходит превращение *цис*-алкенов в *транс*-алкены и наоборот.

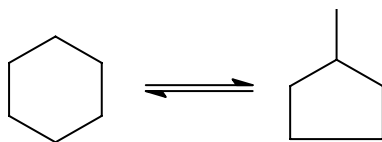
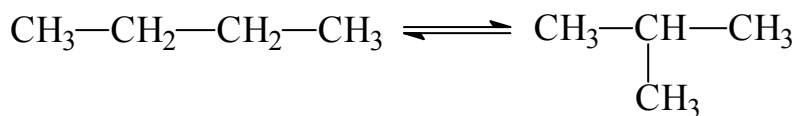
**Цис-транс-изомеризация** алкенов и различных непредельных соединений протекает в присутствии комплексов  $\text{Pd}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{I})$ ,  $\text{Co}(\text{I})$  и других металлокомплексов.

Реакции *цис-транс*-изомеризации могут сопровождаться перегруппировкой функциональных групп:

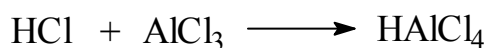


**Скелетную изомеризацию** линейных насыщенных углеводородов и циклов  $\text{C}_5$ – $\text{C}_6$  проводят в присутствии кислотных

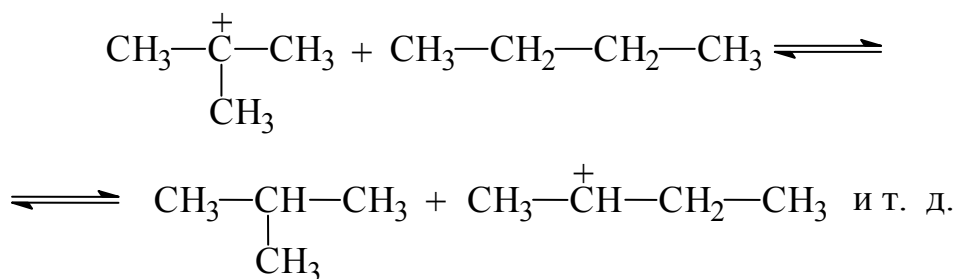
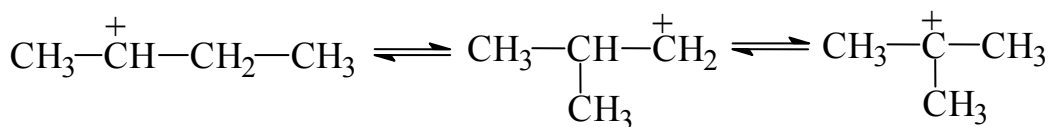
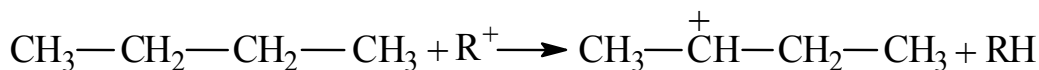
(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, AlCl<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) или бифункциональных (Pt / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) катализаторов:



Механизм изомеризации насыщенных углеводородов полностью еще не изучен. Предполагают, что в его основе лежит теория цепного механизма с промежуточным образованием иона карбония. Например, в присутствии AlCl<sub>3</sub> карбониевые ионы образуются по схеме



При частичной деструкции насыщенных углеводородов в них в виде примесей содержатся алкены, которые при взаимодействии с HAlCl<sub>4</sub> образуют ион карбония (R<sup>+</sup>), ион инициирует цепную реакцию. Например:



Реакции изомеризации насыщенных углеводородов проводят в присутствии водорода, который вводят для подавления реакции диспропорционирования алкенов.

## Лабораторная работа ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

**Цель работы:** провести реакцию скелетной изомеризации.

Изомеризация циклоалканов может происходить с превращением в алкены и изменением числа углеродных атомов в цикле. Реакции первого типа возможны при температурах выше  $540^{\circ}\text{C}$ . Реакции изомеризации циклогексана в метилциклопентан над увлажненным хлоридом алюминия позволяют получить при  $25^{\circ}\text{C}$  равновесную смесь, в которой находится 12,5% (мол.) метилциклопентана, при  $70^{\circ}\text{C}$  – 22,8%. Таким образом, при более низких температурах равновесие сдвинуто в сторону образования циклогексана. В обратной реакции при нагревании с увлажненным хлоридом аммония чистого метилциклопентана было достигнуто то же состояние равновесия.

**Оборудование, реактивы и материалы:** трехгорлая колба вместимостью 250 мл; обратный холодильник; делительная воронка; водяная баня; циклогексан; хлористый алюминий; дистиллированная вода; соляная кислота;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; прокаленный кальций хлористый.

**Методика выполнения работы.** В колбу, укрепленную на водяной бане, вносят 84 г (1 моль) циклогексана ( $t_{\text{кип}} = 80,8^{\circ}\text{C}$ ,  $\rho^{20} = 778,6 \text{ кг/м}^3$ ,  $n_d^{20} = 1,4262$ ), 25 г  $\text{AlCl}_3$  и 2 мл воды. Смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 4–6 ч при непрерывном перемешивании и интенсивном охлаждении холодильника. К охлажденному содержимому колбы прибавляют при взбалтывании холодную воду с кусочками льда и смесь подкисляют соляной кислотой.

Верхний углеводородный слой отделяют в делительной воронке, промывают водой, содой, снова водой, сушат прокаленным хлористым кальцием и перегоняют на колонке эффективностью около 30 теоретических тарелок. Выделяют начальную фракцию с концом кипения  $65^{\circ}\text{C}$  (если она образуется) и основную фракцию – остаток катализата. Составляют материальный баланс перегонки и определяют  $n_d^{20}$  фракций. Основную фракцию анализируют методом газожидкостной хроматографии, применяя в качестве неподвижной фазы, например,  $\beta$ ,  $\beta'$ -оксидипропионитрил, апиэзоновую смазку или полиэтилсилоксановую жидкость, которые наносят на инертный носитель.

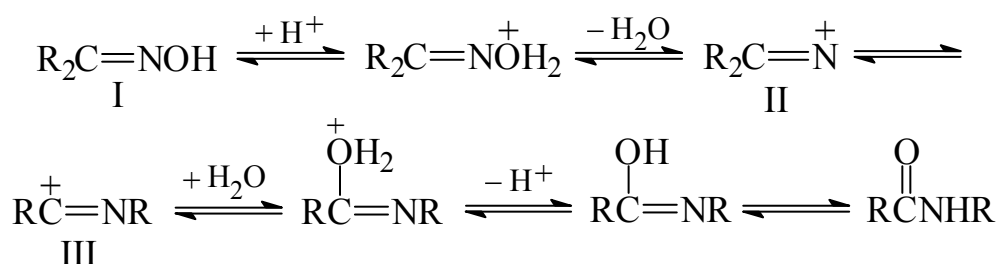


**Задание:** на основе данных анализа вычислить молярную конверсию циклогексана (по разнице между количеством циклогексана (в молях), взятым в реакцию, и определенным в катализате), определить фактор селективности (отношение выхода метилциклопентана к количеству превращенного циклогексана).

## Лабораторная работа ПОЛУЧЕНИЕ $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМА

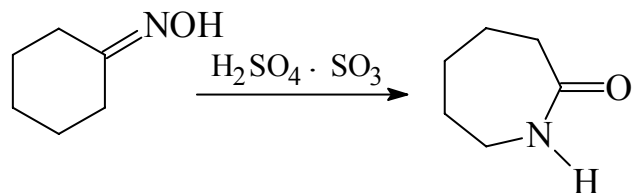
**Цель работы:** провести реакцию бекмановской перегруппировки.

При обработке оксима **I** протонными кислотами или кислотами Льюиса (серная кислота, олеум, пентахлорид фосфора) в качестве конечного продукта образуется амид карбоновой кислоты (*перегруппировка Бекмана*):

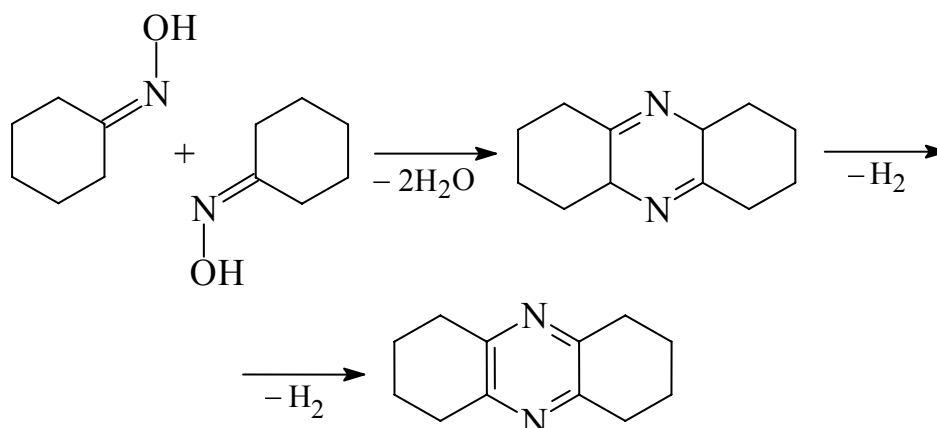


Катион **II** не появляется как свободная частица: отщепление протонированной гидроксильной группы и перегруппировка остатка R происходят одновременно. Промежуточное соединение **III** существует в виде ионной пары.

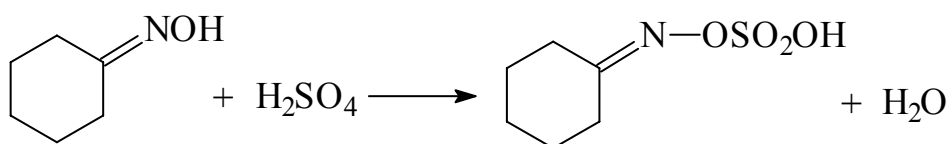
Перегруппировка Бекмана имеет большое практическое значение для получения  $\epsilon$ -капролактама из циклогексанонаксима:



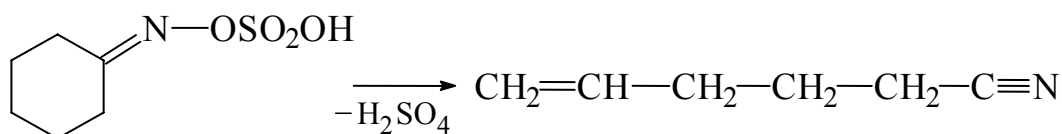
При промышленной реализации процесса следует учитывать, что молекулы оксима могут участвовать в побочных реакциях с образованием, например, декагидрофеназина и октагидрофеназина:



При завышенных температурах образуется эфир оксима:



Может также образовываться гексеннитрил:



Указанные вещества как примеси ухудшают качество товарного капролактама, поэтому его после извлечения из реакционной массы подвергают многоступенчатой очистке.

Полимеризацией капролактама получают полиамидные волокна (капрон) и синтетические материалы.

**Оборудование, реактивы и материалы:** трехгорлая колба на 500 мл; капельная воронка; мешалка механическая; термометр 0–50°C; электроплитка; делительная воронка; стакан на 1000 мл; аппарат для атмосферной перегонки; аппарат для вакуумной перегонки циклогексаноноксима;  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ ;  $\text{KOH}_{(\text{тв})}$ ; хлороформ; бензол; лед.

**Методика выполнения работы.** В литровый стакан помещают порцию в 10 г оксима и 20 мл 85%-ной серной кислоты ( $\rho = 1,783 \text{ г/см}^3$ ). Стакан осторожно нагревают на электроплитке и содержимое его перемешивают, сообщая стакану вращательное

движение. С появлением пузырьков стакан немедленно снимают и дают пройти бурной реакции, которая продолжается несколько секунд (работу следует выполнять под тягой с опущенным стеклом). Кислый раствор  $\epsilon$ -капролактама переносят в полулитровую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой и капельной воронкой, помещенную в охлаждающую смесь. Раствор охлаждают до  $0^{\circ}\text{C}$  и осторожно подщелачивают на лакмус холодным 24%-ным раствором гидроксида калия, который добавляют очень медленно. Обычно расходуется около 150–170 мл щелочного раствора. Чтобы избежать гидролиз на этой стадии работы, температуру поддерживают ниже  $10^{\circ}\text{C}$ .

Выпавший в осадок сернокислый калий отфильтровывают и промывают два раза хлороформом порциями по 10 мл. Слабощелочной раствор экстрагируют около пяти раз хлороформом порциями по 20 мл и соединенные хлороформные растворы промывают один раз 5 мл воды для удаления щелочи. Хлороформ отгоняют и остаток перегоняют в вакууме. Выход  $\epsilon$ -капролактама с  $t_{\text{кип}} = 127\text{--}133^{\circ}\text{C} / 7 \text{ мм}$  ( $139\text{--}140^{\circ}\text{C} / 12 \text{ мм}$ ) и  $t_{\text{пл}} = 65\text{--}68^{\circ}\text{C}$  составляет 7,0–7,8 г (59–65% от теоретического). Полученный продукт используют для приготовления 1%-ного бензольного раствора, который анализируют хроматографически.

**Задание:** определить выход и температуру плавления  $\epsilon$ -капролактама.

## ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

1. Что такое изомеризация?
2. Какие типы реакций изомеризации различают?
3. Условия изомеризации циклогексана.
4. Какие параметры используют для оценки эффективности изомеризации циклогексана?
5. Механизм изомеризации оксима в амид.
6. Какие побочные продукты образуются в процессе перегруппировки оксима?



## II. ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ

---

**Окисление** – наиболее распространенный метод получения кислородсодержащих соединений из углеводородного сырья и некоторых функциональных производных углеводородов различных классов. Путем неполного окисления углеводородов получают гидропероксиды, спирты, карбонильные соединения, кислоты, сложные эфиры, которые находят самое широкое применение в качестве мономеров, растворителей, промежуточных продуктов и т. п.

Процессы окисления проводят в жидкой или газовой фазах с использованием инициаторов (ультрафиолетовый свет, органические гидропероксиды и др.) или катализаторов: металлов (Ag, Cu), оксидов металлов и их смесей ( $\text{CuO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), солей металлов переменной валентности (Co, Mn, Cu, Pd).

В промышленности чаще всего применяют более доступные окислители – это кислород и воздух; в некоторых случаях используют азотную кислоту,  $\text{NO}_2$  и другие оксиды азота, озон, водяной пар. Если применение перечисленных окислителей не представляется возможным, используют пероксидные соединения, перманганат калия, соединения железа(III) и т. д.

Способ выделения продуктов реакции окисления определяется их агрегатным состоянием: жидкие вещества экстрагируют из реакционной массы подходящим растворителем, твердые – выделяют фильтрованием. Кислоты, получаемые окислением в щелочной среде, выделяют подкислением реакционного раствора.

Окисление в жидкой фазе (по сравнению с газофазным) имеет следующие преимущества:

- 1) высокая скорость окислительных превращений при относительно низких температурах (100–250°C) и большая селективность;
- 2) легче (проще) поддерживать температурный режим процесса;
- 3) возможность использования концентрированных углеводородных смесей, что снижает взрывоопасность процесса;
- 4) меньше капитальные и энергетические затраты на производство единицы продукции.

При осуществлении процессов окисления углеводородов концентрация кислорода в смеси с органическими соединениями

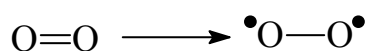
должна быть вне пределов взрывоопасности. В частности, концентрация кислорода в отходящих газах при жидкофазном окислении органических соединений не должна превышать 4–5% (об.).

Процессы окисления являются весьма сложными, носят автоускоренный характер, связанный с распадом промежуточных продуктов (гидропероксидов, пероксидов) на свободные радикалы.

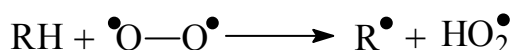
Взаимные превращения молекулярных продуктов и свободных радикалов обуславливают специфику окислительного процесса.

Согласно перекисной теории окисления Баха – Энглера и теории цепных реакций с вырожденным разветвлением, разработанной Н. Н. Семеновым, процесс окисления протекает по радикально-цепному механизму, включающему ряд стадий.

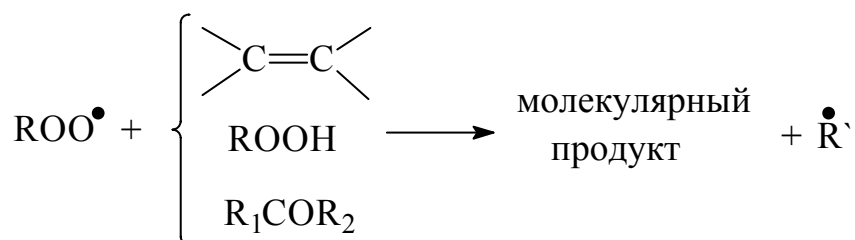
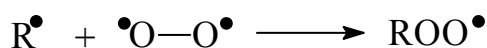
Активация молекулы кислорода происходит за счет разрыва в ней одной связи:



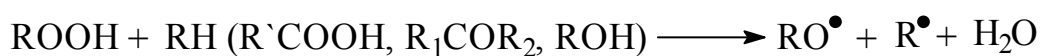
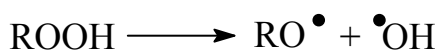
Зарождение цепи происходит в результате следующих реакций:

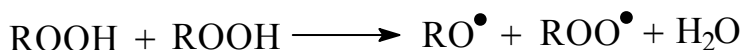


Реакции продолжения цепей:



Реакции «вырожденного» разветвления цепей:

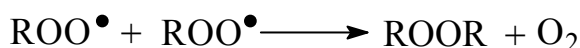
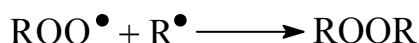
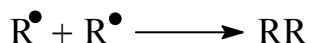




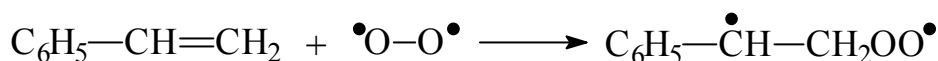
Реакция молекулярного распада гидропероксида:



Реакции обрыва цепей:



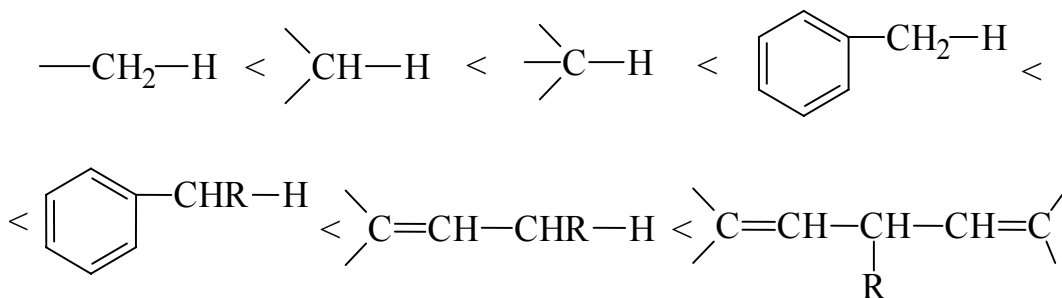
Для непредельных углеводородов образование радикалов осуществляется по реакции



Энергия активации реакции образования гидропероксида ( $E$ ) составляет 17–50 кДж/моль. Между величиной  $E$  и энергией связи  $\text{R—H}$  ( $E_{\text{R—H}}$ ) существует линейная зависимость:

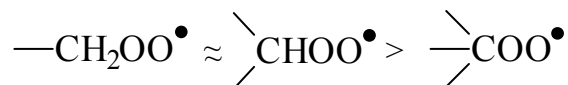
$$E = -113 + 0,45E_{\text{R—H}}.$$

Согласно уравнению, чем прочнее связь  $\text{R—H}$ , тем медленнее идет реакция образования гидропероксида, константа скорости которой на несколько порядков меньше константы скорости взаимодействия  $\text{R}^\bullet$  с кислородом. Поэтому концентрация радикалов  $\text{ROO}^\bullet$  в окисляющей среде в присутствии кислорода значительно превышает концентрацию радикалов  $\text{R}^\bullet$  и скорость реакции продолжения цепей определяется скоростью реакции пероксильного радикала с углеводородом. Реакционная способность  $\text{C—H}$ -связи при атаке пероксильными радикалами возрастает в следующем ряду:



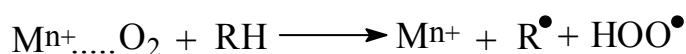
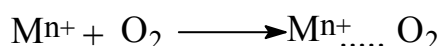


Активность пероксильных радикалов выражена слабо, но зависит от структуры остатка R:

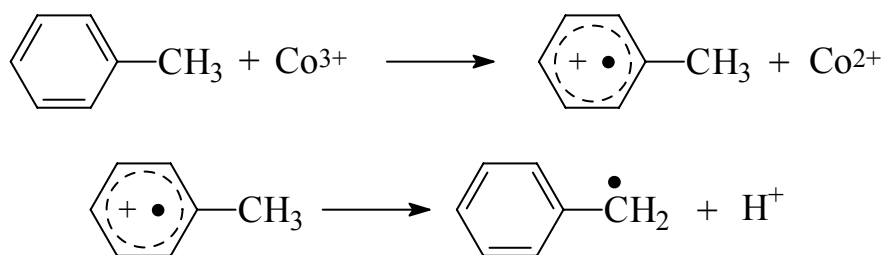


Соли и комплексы переходных металлов с переменной валентностью катализируют автоокисление углеводородов и разложение соответствующих гидропероксидов.

Основную роль в зарождении цепи окисления в присутствии катализатора играет, по-видимому, активация кислорода:



Некоторые соединения переходных металлов являются очень сильными окислителями и тогда они могут реагировать с углеводородами по следующей схеме:



С ростом температуры различие в скоростях катализируемого и некатализируемого окисления уменьшается. При высоких температурах цепной процесс развивается и в отсутствие катализаторов.

Окисление углеводородов в газовой фазе молекулярным кислородом происходит по радикально-цепному механизму с вырожденным разветвлением.

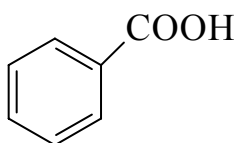
При газофазном окислении углеводородов выделяют две температурные области, различающиеся по механизму протекания процессов. В области температур 250–400°C окисление протекает как автокаталитическое с образованием гидропероксидов, спиртов карбонильных соединений. Окисление углеводородов при температуре выше 450°C характеризуется горячим воспламенением углеводородов (режим горения) и основными продуктами являются  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ .

## Лабораторная работа СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

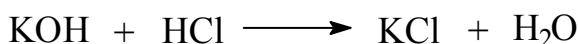
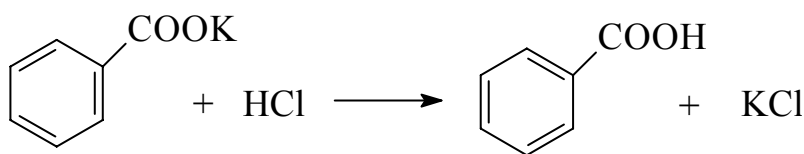
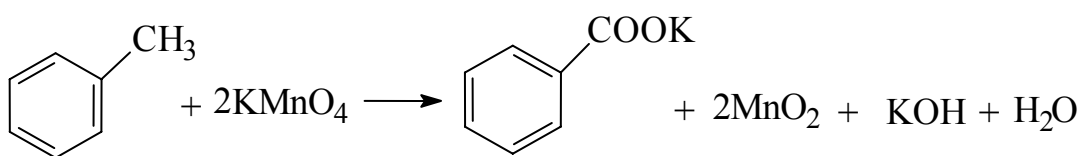
**Цель работы:** ознакомиться с методами получения карбоксильных соединений окислением углеводородов и их производных.

### Синтез бензойной кислоты

Формула:



Основные реакции синтеза:



Бензойная кислота – кристаллическое вещество, труднорастворимое в холодной воде, хорошо растворимое в хлороформе, ацетоне, бензоле, четыреххлористом углероде, метиловом спирте;  $t_{\text{пл}} = 122,3^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 250^\circ\text{C}$ .

Применяется бензойная кислота в производстве красителей, в пищевой промышленности (консервирующее средство), парфюмерии и др.

**Оборудование, реактивы и материалы:** круглодонная колба объемом 150 мл; обратный холодильник; водяная баня; чашка фарфоровая; воронка Бюхнера; толуол; перманганат калия; соляная кислота; этиловый спирт или щавелевая кислота; вода; фильтровальная бумага; индикаторная бумага.

**Методика выполнения работы.** В круглодонную колбу объемом 150 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 2,5 мл толуола, 3,2 г тонкоизмельченного перманганата калия и 75 мг воды и нагревают на кипящей водяной бане (или песочной бане) в течение 3 ч до обесцвечивания раствора. Для равномерного кипения в колбу бросают несколько «кипелок». Если реакционная смесь остается окрашенной, обесцвечивания достигают прибавлением 0,5 мл этилового спирта или 0,25 г щавелевой кислоты при нагревании.

По окончании реакции и охлаждения отфильтровывают выпавший двуоксид марганца на маленькой воронке Бюхнера и два раза промывают небольшим количеством горячей воды. Соединенный фильтрат выпаривают на водяной бане (или в чашке на песочной бане) до объема 15–20 мл. Снова отфильтровывают двуоксид марганца и промывают один раз 5 мл горячей воды. Фильтрат – раствор бензойнокислого калия – действием разбавленной (1 : 1) соляной кислоты до кислой реакции по индикаторной бумаге переводят в свободную бензойную кислоту.

Выпавшую бензойную кислоту отсасывают на маленькой воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством холодной воды и сушат. Выход бензойной кислоты ~2 г.

**Задание:** определить выход, температуры плавления и кипения бензойной кислоты.

### Синтез адипиновой кислоты

Формула:

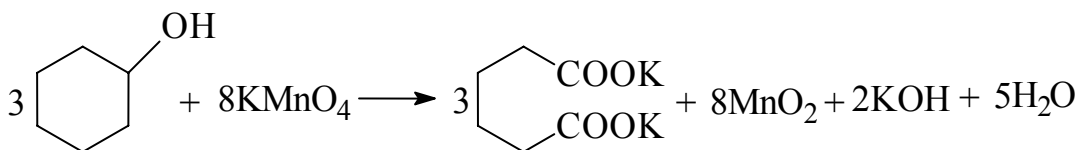


Адипиновая кислота – белый кристаллический порошок, хорошо растворимый в спирте, горячей воде;  $t_{\text{пл}} = 151^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} = 265^\circ\text{C}$  при давлении 100 мм рт. ст.

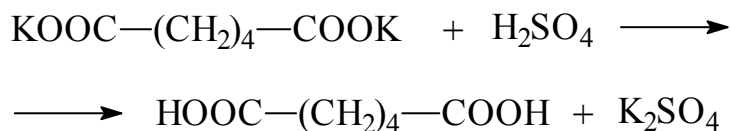
Применяется адипиновая кислота для получения пластификаторов и синтетических волокон.

#### Метод А

Основные реакции синтеза:







**Оборудование, реактивы и материалы:** трехгорлая колба; мешалка; термометр; водяная баня; воронка Бюхнера; циклогексанол; перманганат калия; карбонат натрия; серная кислота; вода.

**Методика выполнения работы.** В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и термометром, растворяют 10 г карбоната натрия в 50 мл воды. В полученный раствор вливают 5,3 мл циклогексанола и затем (при перемешивании) небольшими порциями вносят 22,5 г перманганата калия. Температуру реакционной массы поддерживают около 30°C, для чего колбу время от времени охлаждают на водяной бане. После завершения реакции диоксид марганца отфильтровывают и адипиновую кислоту осаждают прибавлением 10 мл концентрированной серной кислоты. Осадок отделяют, сушат и перекристаллизовывают из воды.

Выход адипиновой кислоты ~5 г.

## Метод В

**Оборудование, реактивы и материалы:** стеклянный стакан; водяная баня; воронка Бюхнера, циклогексанол; 50%-ная азотная кислота; ванадат аммония; концентрированная азотная кислота; вода.

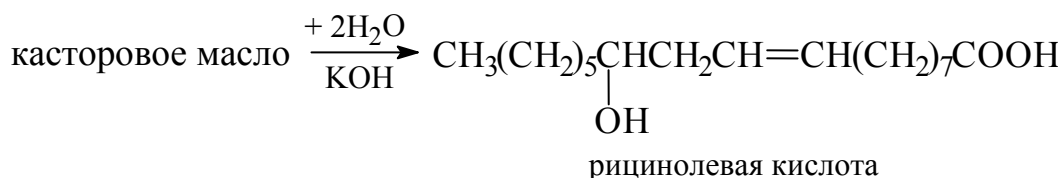
**Методика выполнения работы. Работу выполнять под тягой!** В маленьком стакане смешивают 0,032 моль 50%-ной азотной кислоты ( $\rho_4^{20} = 1,32 \text{ г/см}^3$ ) и 0,1 г ванадата аммония и нагревают примерно до 90°C. При перемешивании добавляют 0,01 моль циклогексанола сперва несколько капель для начала реакции, а затем остаток при охлаждении (примерно до 60°C). Спустя 30 мин охлаждают до 0°C, отсасывают, промывают ледяной водой и сушат.

Для очистки полученной кислоты ее перекристаллизовывают из концентрированной азотной кислоты и затем из воды.

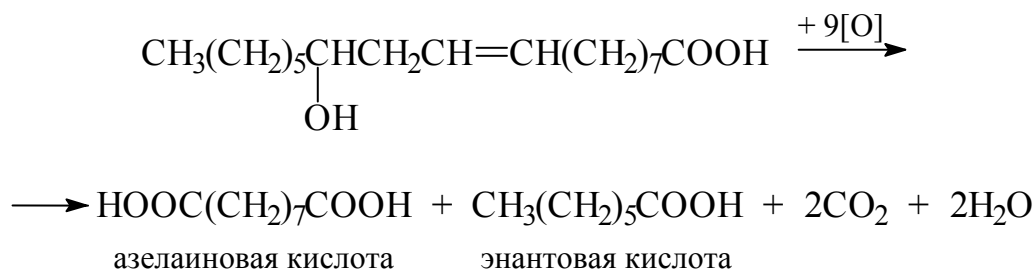
**Задание:** определить выходы неочищенного и очищенного продукта (теоретический и практический), температуру плавления.

## Синтез азелаиновой кислоты

Процесс получения азелаиновой кислоты проводят в две стадии. На первой стадии гидролизуют касторовое масло с получением свободной рицинолевой кислоты:



На второй стадии окисляют рицинолевую кислоту с образованием азелаиновой и энантовой кислот:



**Оборудование, реактивы и материалы:** холодильник обратный; стакан на 250 мл; воронка делительная на 100 мл; электроплитка; колба трехгорлая на 500 мл; механическая мешалка; термометр 0–150°C; водяная баня; колба круглодонная на 200 мл; касторовое масло; гидроксид калия (тв); этиловый спирт; перманганат калия (крист);  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ .

**Методика выполнения работы.** Процесс получения азелаиновой кислоты состоит из двух стадий.

**Омыление касторового масла.** В круглодонной колбе емкостью 200 мл растворяют 4 г KOH в 40 мл этилового спирта, прибавляют 20 г касторового масла и смесь кипятят в течение 2 ч с обратным холодильником. Полученный раствор выливают в стакан с 120 мл воды и затем подкисляют серной кислотой (4 мл  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$  в 13 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ). Верхний желтый слой рицинолевой кислоты отделяют и промывают в делительной воронке водой 2 раза.

Полученное вещество немедленно используют в следующем опыте для получения азелаиновой кислоты.

**Окисление в азелаиновую кислоту.** В круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл, снабженную мешалкой и термометром, помещают раствор 7,5 г  $\text{KMnO}_4$  в 95 мл воды, нагретой до 35–40°C, и перемешивают 15 мин. Затем (при перемешивании) приливают раствор 3 г рицинолевой кислоты в 20 мл воды, содержащей 0,8 г KOH. Реакционную смесь нагревают до 70–80°C и при этой температуре перемешивают 30–40 мин. Потом в реакционную среду

медленно приливают раствор 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$  в 15 мл  $\text{H}_2\text{O}$  (выделение углекислого газа, сильное вспенивание!), нагревают 15 мин, после чего горячую массу отфильтровывают от выпавшего диоксида марганца.

Фильтрат выливают в чистый стакан. Осадок диоксида марганца вместе с фильтром переносят в другой стакан и кипятят непродолжительное время с 25 мл воды и снова фильтруют. Фильтраты объединяют и упаривают в фарфоровой чашке до 50 мл, остаток переливают в стакан и охлаждают льдом. Кристаллы азелаиновой кислоты отфильтровывают и промывают небольшими порциями ледяной воды.

Перекристаллизовывают полученный продукт из воды. Раствор в горячем виде фильтруют и фильтрат охлаждают во льду.  $t_{\text{пл}} = 104\text{--}106^\circ\text{C}$ ; выход 35% в расчете на рицинолевою кислоту.

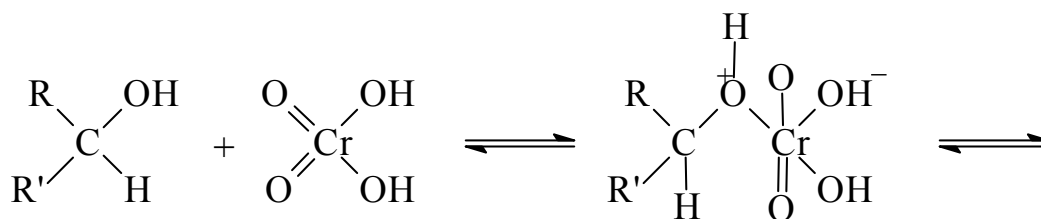
**Задание:** определить выход и температуру плавления азелаиновой кислоты.

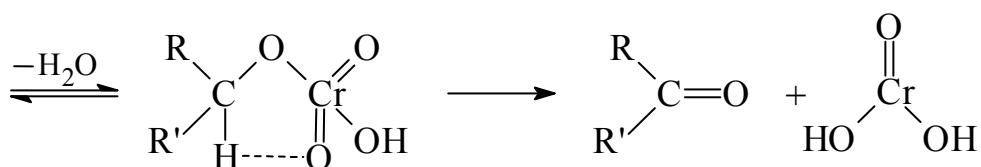
## Лабораторная работа ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТАЛЬДЕГИДА

**Цель работы:** ознакомиться с методом получения карбонильных соединений окислением спиртов.

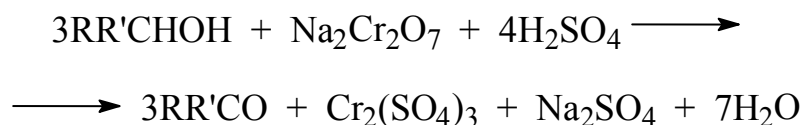
Окисление первичных и вторичных спиртов до альдегидов и кетонов можно осуществить хромовой и азотной кислотой, хромовой смесью, диоксидом марганца или диоксидом селена. В промышленной практике в качестве окислителя используют кислород воздуха.

При окислении хромовой кислотой спирт к ней нуклеофильно присоединяется, при этом отщепляется вода и образуется эфир хромовой кислоты. На второй стадии, идущей через циклическое переходное состояние,  $\alpha$ -водород спирта переходит к остатку хромата, причем металл из шестивалентного состояния переходит в четырехвалентное:



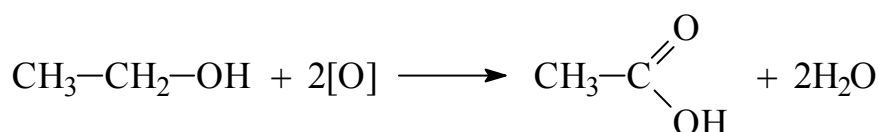


Четырехвалентный хром далее восстанавливается спиртом до трехвалентного состояния, так что окончательный результат можно записать с помощью следующего уравнения:



При окислении первичных спиртов образующийся альдегид должен быть защищен от дальнейшего окисления в карбоновую кислоту. Можно, например, постоянно отгонять альдегид из реакционной смеси, так как температура кипения альдегида обычно ниже, чем температура кипения соответствующего спирта. Все же выход альдегидов при окислении бихроматом обычно не превышает 60%.

При окислении этилового спирта образуется ацетальдегид:



Ацетальдегид – ценный промежуточный продукт органического синтеза. Его окислением получают уксусную кислоту, уксусный ангидрид, а также пероксиуксусную кислоту (последняя используется в качестве окислителя). Через стадию альдольной конденсации из ацетальдегида синтезируют пентаэритрит, бутандиол-1,3, кротоновый альдегид, н-бутиловый спирт. Следует отметить, что в промышленности ацетальдегид получают в основном окислением этилена в присутствии  $\text{PdCl}_2$ .

**Оборудование, реактивы и материалы:** колба трехгорлая на 500 мл; капельная воронка с выравниванием давления; обратный холодильник; склянки (2 шт.); ультратермостат; электроплитка; паровик; химический стакан на 500 мл; бюретка для титрования; этиловый спирт 95%-ный; бихромат калия;  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ ; азот (из баллона); гидроксиламина гидрохлорид; 1 н. водный раствор гидроксида натрия.

**Методика выполнения работы.** В трехгорлую колбу вливают 30 мл этилового спирта, 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ , 20 мл воды и помещают несколько центров кипения. Далее собирают установку для окисления этанола (рис. 1). В поглотительную склянку наливают 70 мл воды. В обратный холодильник пускают воду, циркулирующую через термостат, в котором поддерживается температура  $35^\circ\text{C}$  (при такой температуре в обратном холодильнике конденсируется спирт, но не конденсируется образующийся альдегид).

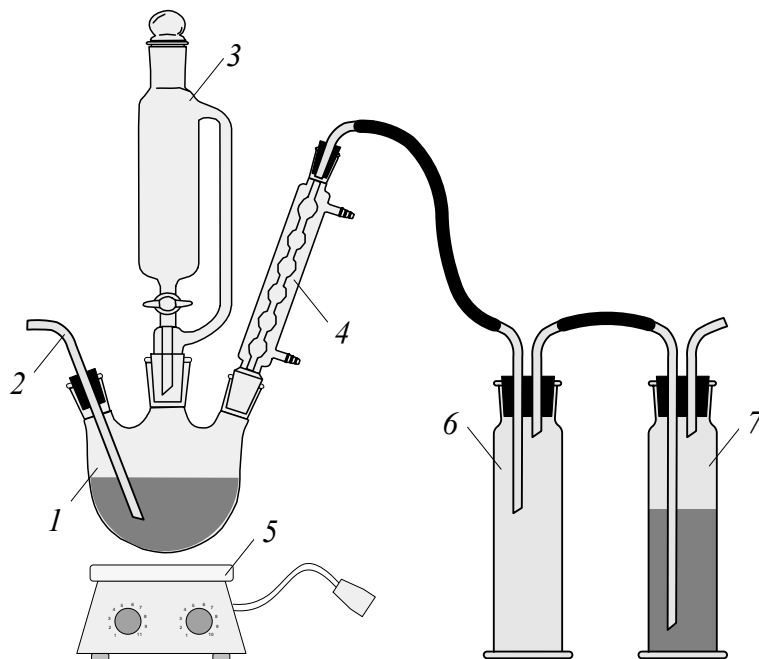


Рис. 1. Установка для окисления этанола в ацетальдегид:

- 1 – трехгорлая колба; 2 – трубка для ввода азота;
- 3 – капельная воронка с выравниванием давления;
- 4 – обратный холодильник; 5 – электроплитка;
- 6 – буферная емкость; 7 – поглотительная склянка

Затем в химическом стакане готовят смесь из 90 мл воды и 25 мл  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ , растворяют в этой смеси 49 г бихромата калия при нагревании и горячий раствор вливают в капельную воронку. Содержимое колбы нагревают до кипения и постепенно приливают хромовую смесь к кипящему спирту, одновременно пропуская через жидкость струю азота (с такой скоростью, чтобы можно было считать проходящие пузырьки газа). Так как реакция идет с выделением тепла, то реакционная масса продолжает кипеть без подогревания извне. Для предотвращения кристаллизации бихромата калия из хромовой смеси капельную воронку постоянно



обдувают водяным паром, генерируемым в паровике. Примерно через 20 мин приливание хромовой смеси заканчивают. После этого, поддерживая слабое кипение реакционной смеси, продолжают пропускать азот еще около 10 мин для полного удаления альдегида из колбы.

Содержание ацетальдегида в водном растворе, образовавшемся в поглотительной склянке, определяют титрометрически. Для этого 5 мл анализируемого раствора помещают в коническую колбу, туда же добавляют 18 мл 1 н. раствора солянокислого гидроксилamina и 36 мл воды. Колбу закрывают пробкой и оставляют на 30 мин, затем титруют 1 н. раствором гидроксида натрия в присутствии метилового оранжевого до соломенно-желтой окраски. Параллельно в тех же условиях проводят холостой опыт.

Молярную концентрацию ацетальдегида ( $C_A$ ) в водном растворе рассчитывают по формуле

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

где  $V_1$  – объем водного раствора гидроксида натрия, пошедший на титрование пробы анализируемого раствора, мл;  $V_0$  – объем водного раствора гидроксида натрия, пошедший на холостой опыт, мл;  $C_{\text{NaOH}}$  – нормальная концентрация водного раствора гидроксида натрия;  $V_{\text{пр}}$  – объем пробы анализируемого раствора, мл.

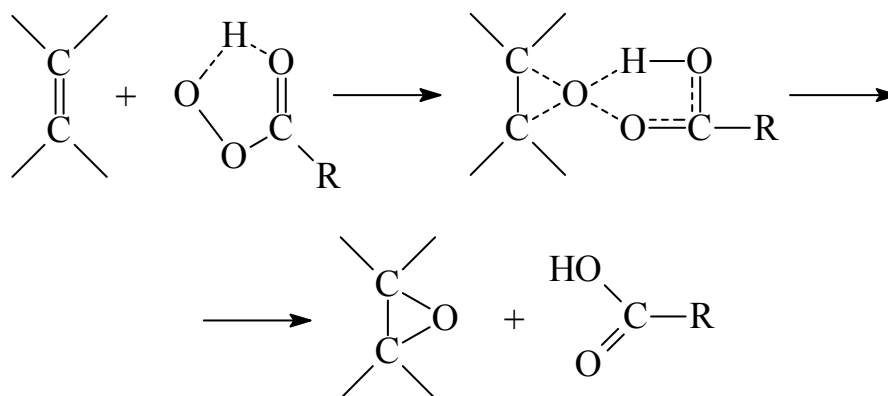
Полученный водный раствор ацетальдегида немедленно используют для синтеза пентаэритрита.

**Задание:** определить содержание ацетальдегида в водном растворе.

## Лабораторная работа ЭПОКСИДИРОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

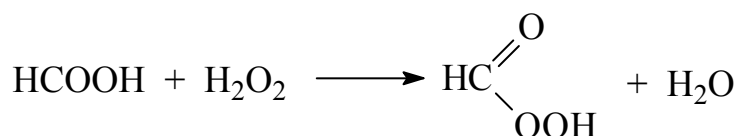
**Цель работы:** изучить реакцию эпоксидирования ненасыщенных углеводородов и их производных.

Кислород присоединяется по двойным связям ненасыщенных органических соединений, давая эпоксиды. В качестве электрофильного агента может служить молекулярный или химически связанный кислород в пероксиде водорода, гидропероксидах, пероксикислотах (например, в надмуравьиной, надуксусной кислотах):



Растительные масла, богатые глицеридами жирных ненасыщенных кислот, достаточно легко поддаются эпексидированию. Эпексидированные растительные масла используются в качестве пластификаторов, стабилизаторов и модификаторов, а также отвердителей в производстве целого ряда пленкообразующих веществ. Масла после эпексидирования практически не содержат двойных связей.

Для эпексидирования в основном применяют соевое, льняное и дегидратированное касторовое масло. Эпексидирующим агентом служит пероксид водорода или надмуравьиная (надуксусная) кислота. Последние можно получить непосредственно перед использованием путем взаимодействия муравьиной (уксусной) кислоты с пероксидом водорода:



Реакция эпексидирования экзотермична, поэтому окислители следует вводить постепенно, не допуская повышения температуры. Затем эпексидированное масло отмывают теплой водой от катализатора и кислот и сушат азеотропным способом. Содержание эпексидного кислорода в готовом продукте составляет около 7%.

**Оборудование, реактивы и материалы:** колба трехгорлая на 250 мл; капельная воронка; термометр 0–100°C; механическая мешалка; электроплитка; прибор для перегонки под вакуумом, растительное масло; толуол; пероксид водорода; уксусная кислота; хромовый ангидрид;  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ .

**Методика выполнения работы.** В колбу помещают 33 г масла, 7,4 г толуола и 11 г пероксида водорода, включают мешалку

и нагревают смесь до 70°C. При этой температуре из капельной воронки постепенно вводят 8,7 г уксусной кислоты. Затем при температуре 70–80°C реакционную массу выдерживают при работающей мешалке в течение 2,5 ч. Далее реакционную массу охлаждают до 40–45°C, переносят в делительную воронку, отстаивают, нижний водный слой сливают, а в масло для растворения вводят 42 г толуола. Толуольный раствор эпоксицированного масла 6–8 раз промывают теплой водой (40–45°C) до отсутствия в промывных водах пероксида водорода и кислот. О наличии кислот судят по pH с помощью индикаторной бумаги.

Проба на H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 3 мл промывной воды помещают в фарфоровую чашку и добавляют несколько капель раствора хромового ангидрида в концентрированной серной кислоте; в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> проба окрашивается в зеленый цвет.

Из промытого эпоксицированного масла при остаточном давлении 660–700 мм рт. ст. и 100–110°C отгоняют водно-толуольный дистиллят. После этого продукт сушат в течение 2 ч при 100°C и остаточном давлении 720–740 мм рт. ст. Как только масло становится прозрачным, сушку заканчивают.

**Задание:** определить йодное число полученного продукта.

## ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

1. Какие соединения получают по реакциям окисления?
2. Классификация окислительных агентов.
3. Основные группы реакций окисления.
4. Побочные реакции процесса окисления.
5. Селективность процесса окисления. Факторы, влияющие на селективность.
6. Какие реакции протекают при синтезе бензойной кислоты из толуола?
7. Как осуществляют очистку бензойной кислоты?
8. В чем состоит отличие синтеза адипиновой кислоты по методу А от метода В?
9. Реакции, лежащие в основе синтеза азелаиновой кислоты.
10. Механизм окисления спиртов в карбонильные соединения.
11. Как определяют содержание карбонильного соединения в водном растворе?
12. Механизм реакции эпоксицирования ненасыщенных углеводородов.

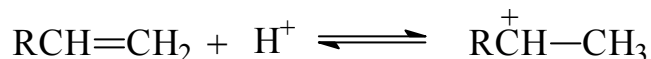
### III. ПРОЦЕССЫ АЛКИЛИРОВАНИЯ

---

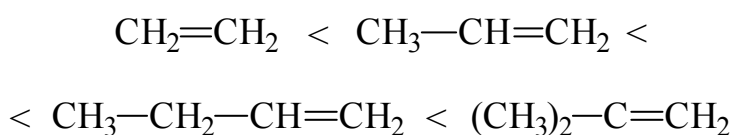
**Алкилирование** – это введение алкильных или арилалкильных групп в молекулы органических веществ. Процесс алкилирования может протекать как по атому углерода (С-алкилирование), атому азота (N-алкилирование), так и по другим гетероатомам (S, O, Si, Al, Pb).

В многотоннажных процессах нефтехимического и органического синтеза алкилированию подвергают изопарафиновые и ароматические углеводороды различными алкилирующими агентами: хлорпроизводными, алкенами, спиртами, оксидами алкенов и другими соединениями. При этом получают разветвленные парафиновые углеводороды – компоненты компаундированных моторных топлив, этилбензол, изопропилбензол, высшие алкилбензолы и другие органические соединения, содержащие алкильную группу.

Алкилирование *алкенами* в большинстве случаев протекает по ионному механизму через промежуточное образование ионов карбония и катализируется протонными и апротонными кислотами. Реакционная способность определяется их склонностью к образованию ионов карбония:



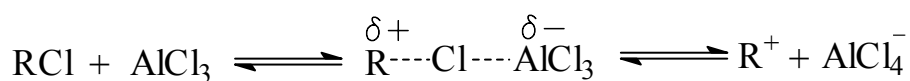
Удлинение и разветвление цепи углеродных атомов в олефине значительно повышают его способность к алкилированию:



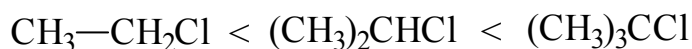
Применение в качестве алкилирующих агентов *хлорпроизводных* целесообразно в случаях, когда их нельзя заменить алкенами или когда они доступнее алкенов.

Алкилирующее действие хлорпроизводных проявляется в трех типах взаимодействия:

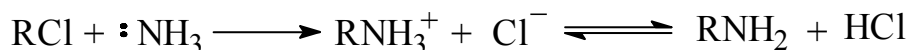
1) электрофильные реакции:



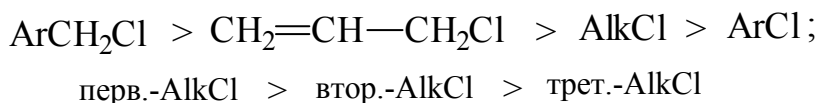
Реакционная способность хлористых алкилов зависит от поляризации связи C—Cl или стабильности ионов карбония и повышается при удлинении и разветвлении алкильной группы:



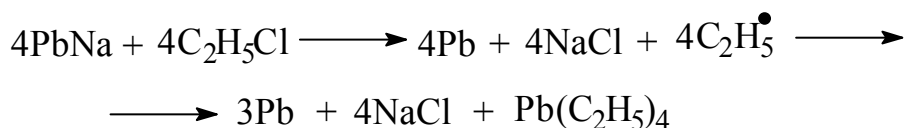
2) реакции нуклеофильного замещения атома хлора:



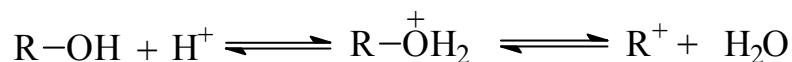
Реакционная способность хлорпроизводных в таких процессах изменяется следующим образом:



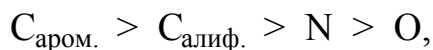
3) реакции по свободнорадикальному механизму, при синтезе, например, элементо- и металлоорганических соединений:



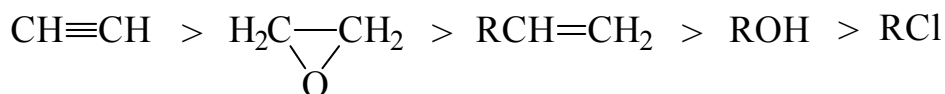
*Спирты, оксиды алкенов* способны к реакциям C-, O-, N- и S-алкилирования. Для разрыва их алкил-кислородной связи требуются катализаторы кислотного типа:



В зависимости от алкилирующего агента и типа разрывающей связи в алкилируемом веществе процессы алкилирования имеют сильно различающиеся энергетические характеристики. Анализ тепловых эффектов для газообразного состояния веществ в наиболее распространенных процессах алкилирования показывает следующее: для одного и того же алкилирующего агента теплота реакции алкилирования по разным атомам уменьшается в следующем порядке:



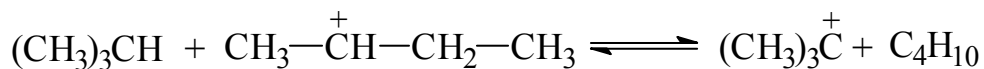
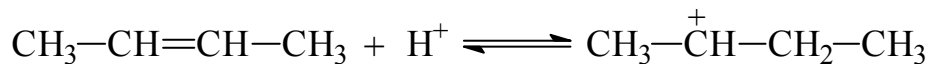
а для разных алкилирующих агентов изменяется так:



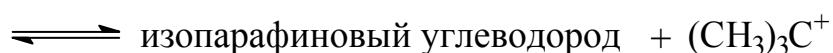
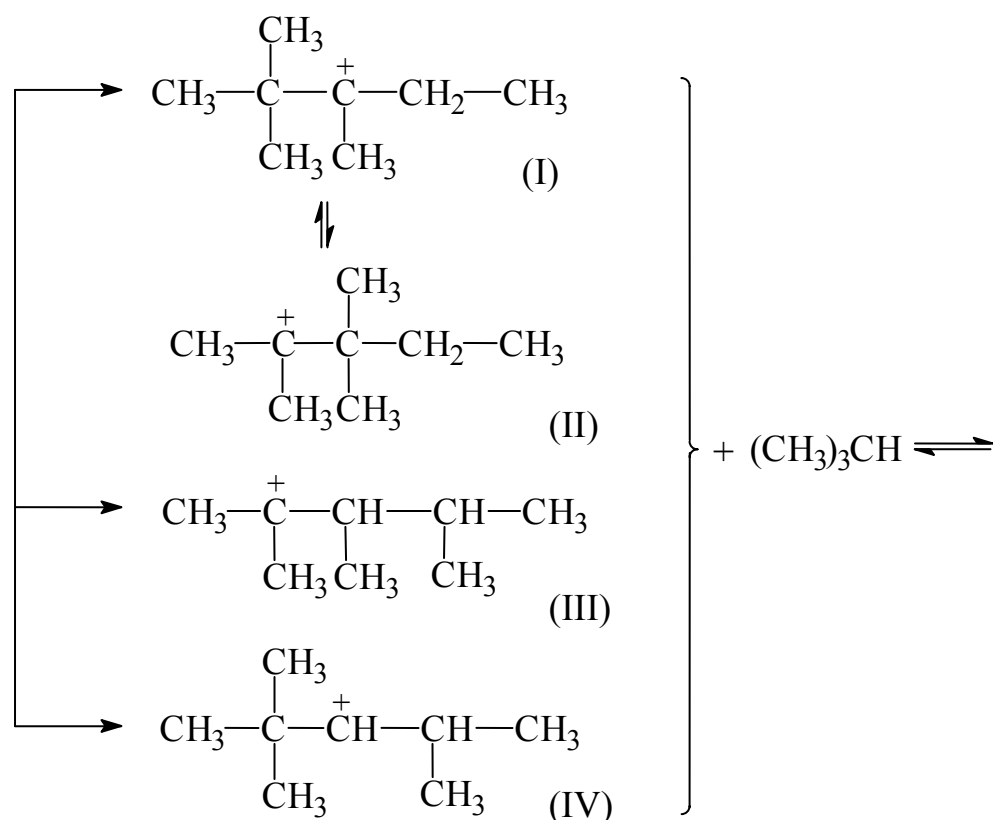
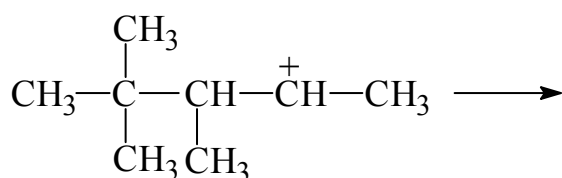
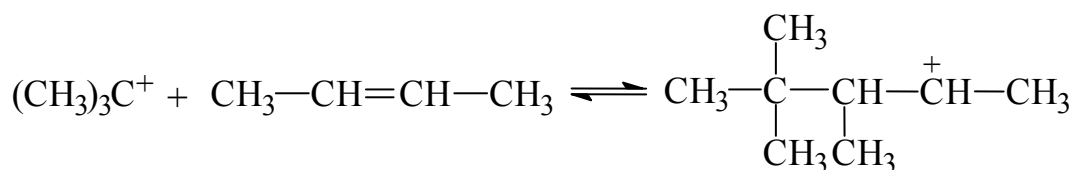


Алкилирование изопарафинов алкенами протекает по ионному механизму в присутствии катализатора – сильной протонной кислоты и включает следующие стадии:

1. Зарождение цепи (образование карбокатионов):



2. Продолжение цепи:

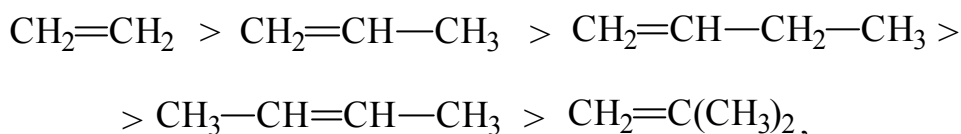


### 3. Обрыв цепи:



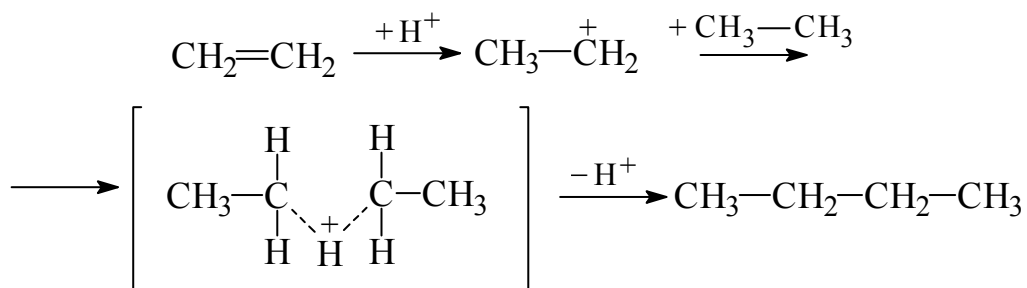
В условиях алкилирования протекают различные побочные реакции: деструктивное алкилирование, перераспределение водорода, полимеризация и деполимеризация. Применение 4–6-кратного избытка парафинового углеводорода подавляет побочные реакции и положительно влияет на выход алкилата.

Термодинамическая вероятность алкилирования изобутана разными алкенами падает в ряду



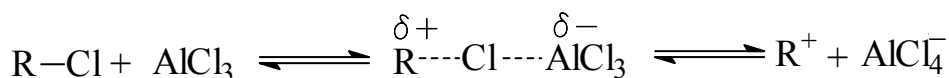
а реакционная способность алкенов изменяется в обратном порядке.

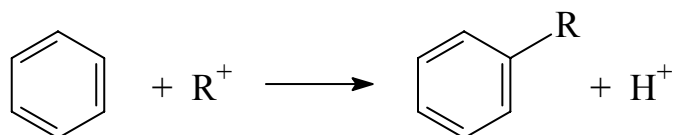
Использование суперкислот (например, HF) позволяет провести алкилирование нормальных парафиновых углеводородов алкенами. При этом в результате реакции этилена с этаном в качестве единственного продукта образуется н-бутан по схеме



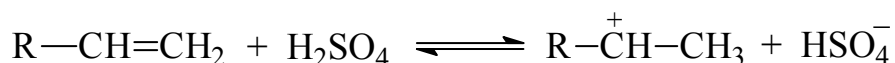
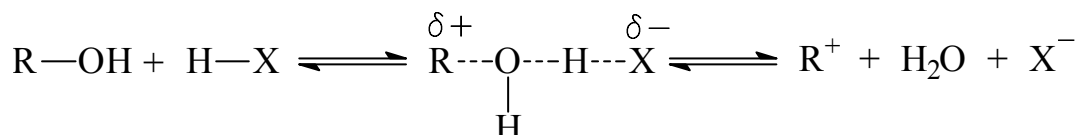
Алкилирование ароматических соединений идет по механизму электрофильного замещения в условиях кислотного катализа. В качестве алкилирующих агентов могут выступать алкилгалогениды, алкены и спирты.

Алкилгалогениды поляризуются кислотами Льюиса (хлоридами алюминия, цинка, трифторидом бора) и становятся способными к замещению протона в ароматическом ядре:





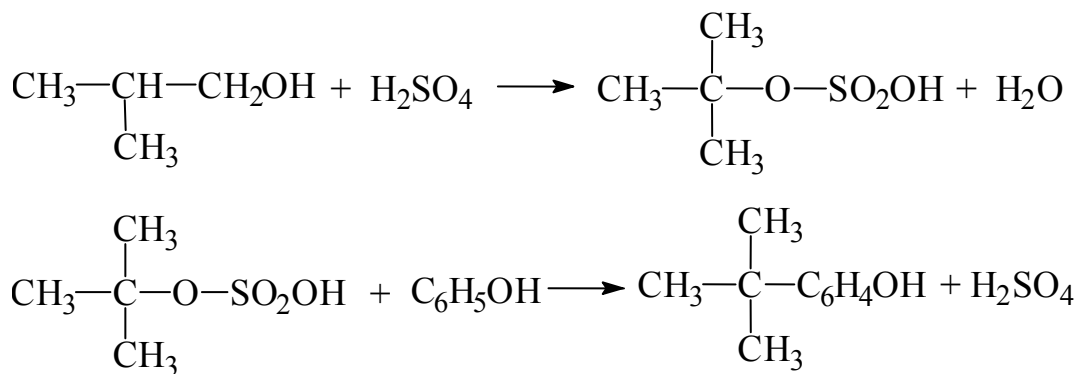
При алкилировании спиртами или алкенами в качестве катализаторов применяют протонные кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):



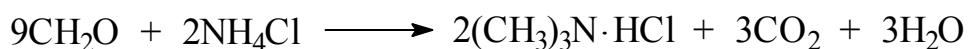
Реакция с алкенами протекает в соответствии с правилом Марковникова.

Для синтеза алкилфенолов в нефтяной промышленности используют ненасыщенные газообразные углеводороды фракции  $\text{C}_4-\text{C}_5$  крекинга.

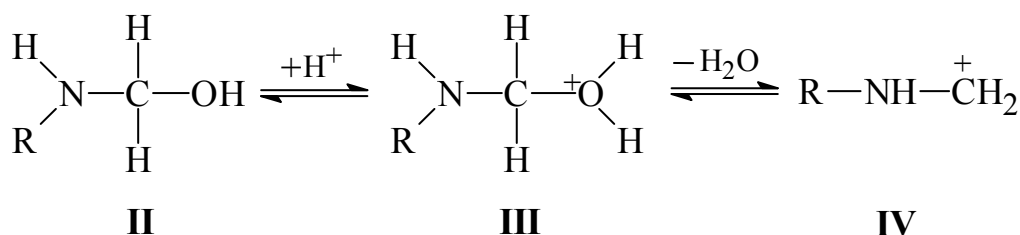
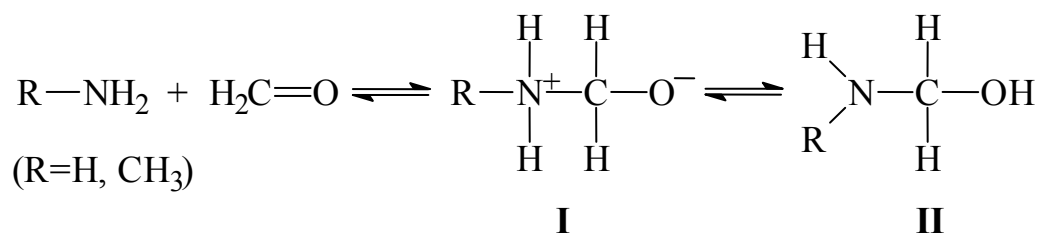
В лабораторной практике наиболее удобно алкилирование фенола изобутиловым спиртом в присутствии серной кислоты, протекающее по схеме



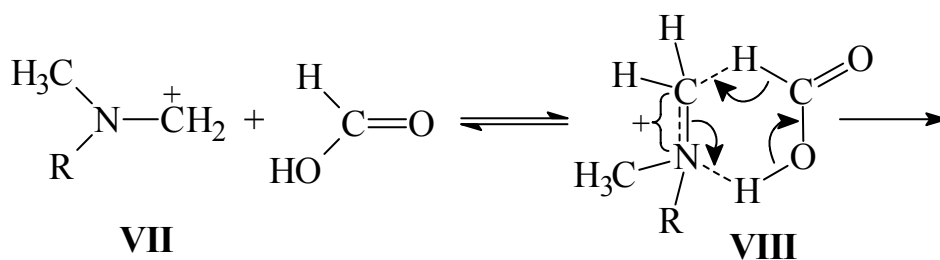
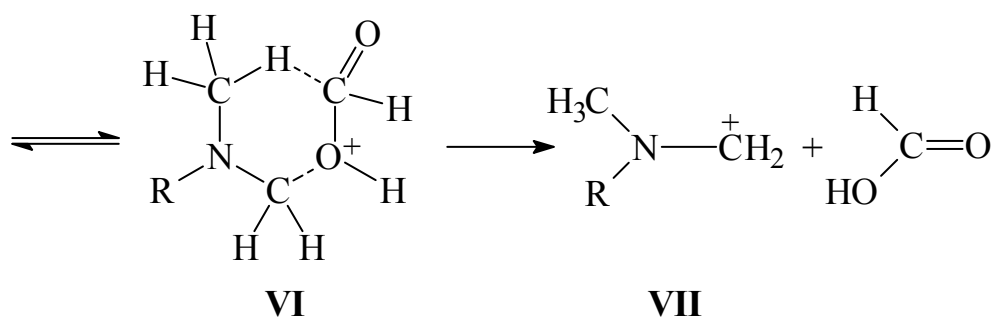
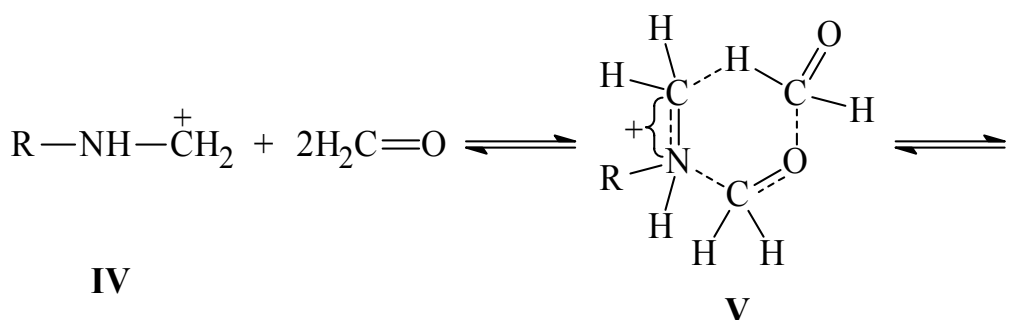
Одним из путей синтеза алкиламинов является восстановительное алкилирование аммиака (аминов) альдегидами и кетонами. В результате получают в основном третичные амины. Метод особенно удобен для синтеза триметиламина, так как реакционноспособный формальдегид может взаимодействовать даже с хлоридом аммония:

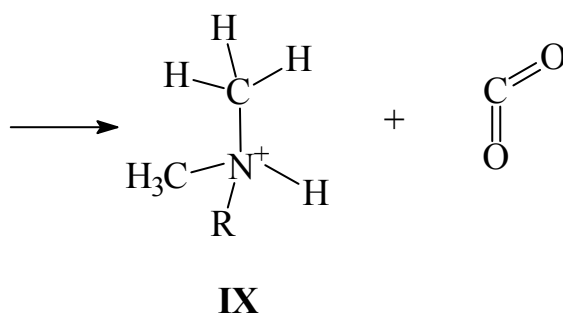


Реакция начинается обычным образом:



Азометиновый катион **IV** далее восстанавливается по типу реакции Лейкарта – Валлаха через циклические переходные состояния до амина:





## Лабораторная работа ПОЛУЧЕНИЕ *пара*-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛА

**Цель работы:** ознакомиться с реакциями алкилирования фенолов.

Алкилированные фенолы широко применяют в качестве сырья для получения антикоррозионных лаковых покрытий и многофункциональных присадок к смазочным маслам. Особенно ценными свойствами обладают алкилфенолы, у которых алкильный радикал, находясь в параположении, содержит четвертичный углеродный атом.

**Оборудование, реактивы и материалы:** колба четырехгорлая на 500 мл; капельная воронка; обратный холодильник; термометр 0–150°C; механическая мешалка с гидрозатвором; электроплитка; делительная воронка; фенол; изобутиловый спирт; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ρ = 1,83–1,84 г/см<sup>3</sup>); лигроин (не содержащий аренов).

**Методика выполнения работы.** В реакционную колбу вносят 47 г фенола и 45 г изобутилового спирта; снабжают колбу мешалкой, обратным водяным холодильником, термометром и капельной воронкой. При непрерывном и сильном перемешивании смесь исходных веществ нагревают до 85°C и при этой температуре из капельной воронки по каплям приливают 30 г серной кислоты. Температуру реакции (84–86°C) регулируют скоростью подачи в колбу серной кислоты. После добавления серной кислоты смесь подогревают при непрерывном перемешивании до 130–140°C и эту температуру поддерживают в течение 2 ч также при непрерывном перемешивании. Затем, прекратив нагревание, смесь перемешивают еще 2 ч и оставляют стоять на 10–12 ч. После этого застывшую кристаллическую массу смывают из колбы горячей водой в делительную воронку и промывают ее 3–4 раза теплой водой (темпера-



тура воды 60°C) до исчезновения кислой реакции на конго. Промытый продукт представляет собой технический трет-бутилфенол с примесью полиалкилфенолов и смол. Более чистый трет-бутилфенол может быть выделен из него при охлаждении до 0°C. Из застывшей массы трет-бутилфенол отсасывают в виде игольчатых кристаллов, слегка окрашенных и имеющих  $t_{пл} = 80-85^\circ\text{C}$ .

Отсосанный на вакуум-фильтре трет-бутилфенол все еще содержит примесь полиалкилфенолов и бутилового эфира фенола, чем и объясняется низкая температура его плавления. После кристаллизации его из лигроина (1 : 1 по массе) получают продукт, имеющий  $t_{пл} = 98-100^\circ\text{C}$ , с выходом 75–80% от теоретического. Совершенно чистый *n*-трет-бутилфенол плавится при 100°C.

**Задание:** определить выход и температуру плавления полученного продукта.

## Лабораторная работа ПОЛУЧЕНИЕ ТРИМЕТИЛАМИНА

**Цель работы:** ознакомиться с реакцией восстановительного алкилирования аминов карбонильными соединениями.

Метил- и этиламины являются крупнотоннажными продуктами основного органического синтеза. Они применяются в качестве топлива для жидкостных ракетных двигателей и как промежуточные продукты для производства других аминов, анионообменных смол, катионных ПАВ, ядохимикатов типа симазина, а также карбаматов и дикарбаматов. Получают алкиламины в промышленности из аммиака и соответствующих спиртов алкилированием в газовой фазе в присутствии гетерогенного катализатора кислотного типа (активный оксид алюминия) либо каталитическим аминированием под давлением водорода на металлическом контакте (никель, платина).

**Оборудование, реактивы и материалы:** колба круглодонная на 100 мл; обратный холодильник; масляная (песчаная) баня; капельная воронка; насадка; нисходящий холодильник; колба Вюрца; промывалка; водяная баня; фарфоровая чашка; бюкс с притертой крышкой; технический хлорид аммония; параформальдегид; гидроксид натрия;  $\text{HCl}_{(\text{конц})}$ .

**Методика выполнения работы.** Работу следует проводить под тягой! 10 г (0,19 моль) технического хлористого аммония

и 27 г (0,3 моль) параформальдегида тщательно смешивают и помещают в 100 мл круглодонную колбу, соединенную с обратным холодильником (длина – около 50 см, диаметр внутренней трубки – около 2 см; примечание). Реакционную смесь постепенно нагревают на масляной бане. При температуре от 85 до 105°C масса на дне колбы начинает плавиться и одновременно начинается очень бурное выделение углекислого газа. Нагревание немедленно прекращают и, если реакция идет слишком бурно, удаляют масляную баню. Реакции дают возможность продолжаться без дальнейшего нагревания до тех пор, пока выделение газа не замедлится, что происходит приблизительно через 1 ч. После этого возобновляют нагревание, постепенно повышая температуру масляной бани до 160°C; температуру поддерживают на этом уровне до тех пор, пока выделение углекислого газа практически не прекратится, на что требуется 2,5–3,5 ч.

Для получения солянокислого триметиламина реакционную массу нужно обработать гидроксида натрия и отогнать свободный амин в соляную кислоту. Для этого прекращают нагревание, удаляют обратный холодильник и снабжают колбу капельной воронкой и нисходящим холодильником. К нижнему концу последнего в качестве приемника герметически присоединяют колбу Вюрца или склянку для отсасывания. Отводную трубку приемника при помощи резиновой трубки соединяют с доходящей до дна трубкой промывалки, в которую налита соляная кислота. Необходимо тщательно следить за тем, чтобы все соединения прибора были достаточно герметичны, так как триметиламин очень летуч. Колба Вюрца или склянка для отсасывания служит для улавливания воды, которая отгоняется вместе с триметиламином при обработке щелочью. Эта вода часто окрашена в желтый цвет; при непосредственном попадании в соляную кислоту она может загрязнить солянокислый триметиламин.

К несколько остывшей во время сборки прибора реакционной массе медленно, по каплям, приливают через капельную воронку раствор 22 г гидроксида натрия (это количество превышает в 2,5–3,0 раза теоретически необходимое для выделения свободного амина) в 40 мл воды. При этом амин отгоняется, проходит через холодильник и колбу Вюрца и поглощается соляной кислотой (берут 20 мл кислоты  $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ , т. е. несколько больше, чем это необходимо для нейтрализации теоретического выхода амина). Для уверенности, что в реакционной колбе не осталось амина, по

прибавлении всего количества гидроксида натрия смесь нагревают в течение 10–15 мин.

Для выделения солянокислого триметиламина полученный кислый раствор упаривают сначала на электроплитке, а затем, при выпадении кристаллов – на водяной бане. По мере того как раствор концентрируется, выпадает все больше и больше кристаллов солянокислого триметиламина; их периодически отсасывают, сушат в течение нескольких минут в сушильном шкафу при 100–110°C, после чего помещают в плотно закрывающуюся склянку. Фильтрат снова упаривают, выпавшие кристаллы отсасывают, сушат и т. д. Средний выход солянокислого триметиламина составляет 89% теоретического количества в пересчете на исходный хлористый аммоний.

**Примечание.** Реакция сопровождается выделением большого количества тепла, поэтому во избежание потерь необходимо взять мощный холодильник указанных размеров. Широкая внутренняя трубка нужна для того, чтобы сублимирующийся параформальдегид не мог ее закупорить.

**Задание:** определить выход триметиламина.

## ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

1. Что такое процесс алкилирования? Классификация процессов алкилирования.
2. Катализаторы процесса алкилирования.
3. Алкилирующие агенты процесса алкилирования. В каких случаях какие применяются?
4. Какие соединения получают по реакциям алкилирования?
5. Побочные реакции процесса алкилирования.
6. Механизм алкилирования аренов.
7. Механизм алкилирования изопарафинов.
8. Какие реакции протекают при синтезе *пара*-трет-бутилфенола?
9. Как осуществляют выделение и очистку *пара*-трет-бутилфенола?
10. Реакции, лежащие в основе синтеза триметиламина.

## IV. ПРОЦЕССЫ НИТРОВАНИЯ

**Нитрованием** называется химический процесс введения нитрогруппы в молекулу органического вещества с помощью азотной кислоты или некоторых ее производных. В промышленности нитросоединения получают главным образом на основе парафиновых и ароматических углеводородов.

Нитропроизводные парафинов могут использоваться как растворители для эфиров целлюлозы, винильных полимеров, как добавки, снижающие температуру самовоспламенения дизельных топлив, как промежуточные продукты в синтезах ряда органических соединений.

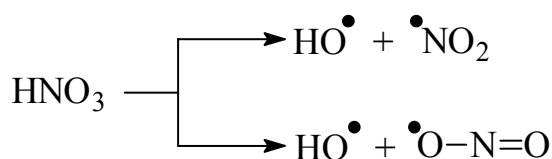
Моно- и динитросоединения ароматического ряда используются в производстве красителей, пластических масс и синтетических волокон, душистых веществ, лекарственных соединений, средств защиты растений. Многие полинитросоединения ароматического ряда (тринитротолуол, тринитроксилит и др.) являются бризантными взрывчатыми веществами.

Реакции нитрования насыщенных углеводородов протекают по радикальному и радикально-цепному механизмам.

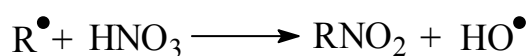
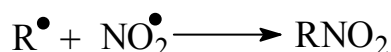
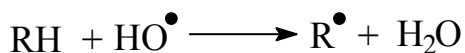
Нитрование *парафиновых углеводородов* можно проводить в следующих условиях:

- 1) в газовой фазе при 350–500°C с помощью 40–70%-ной азотной кислоты;
- 2) в жидкой фазе при 100–200°C под действием 50–70%-ной азотной кислоты;
- 3) в жидкой или газовой фазе  $N_2O_4$ .

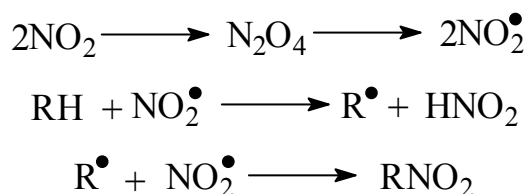
При нитровании в паровой фазе происходит распад азотной кислоты:



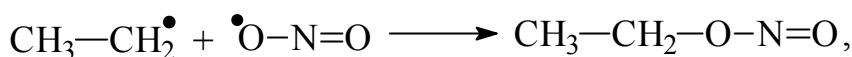
Далее



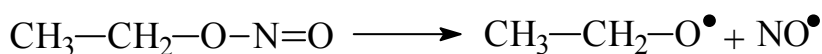
При нитровании диоксидом азота  $\text{NO}_2$  реакции образования парафинов не будут цепными, поскольку образующиеся радикалы не регенерируются:



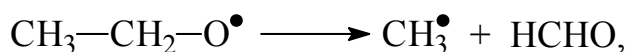
При парофазном нитровании могут протекать реакции *деструктивного нитрования*, механизм которых заключается в следующем. Нитритный радикал  $\bullet\text{O}-\text{N}=\text{O}$  взаимодействует с углеводородным радикалом, образуя алкилнитрит:



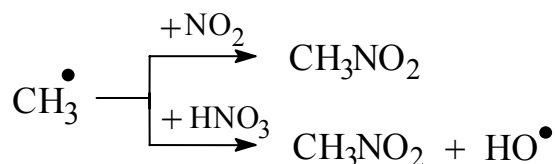
который далее разлагается и дает алкоксирадикал:



В свою очередь алкоксирадикал подвергается распаду:

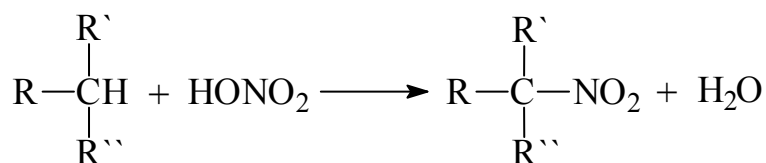


а появляющийся метильный радикал вступает в реакции с  $\text{NO}_2$  и  $\text{HNO}_3$ :



Образование нитрометана при нитровании гомологов метана имеет большое значение, так как сам метан нитруется труднее всех парафиновых углеводородов.

В условиях *жидкофазного* нитрования парафиновых углеводородов разбавленной азотной кислотой наиболее легко замещается атом водорода при третичном углеродном атоме и образуется стабильное третичное нитросоединение:





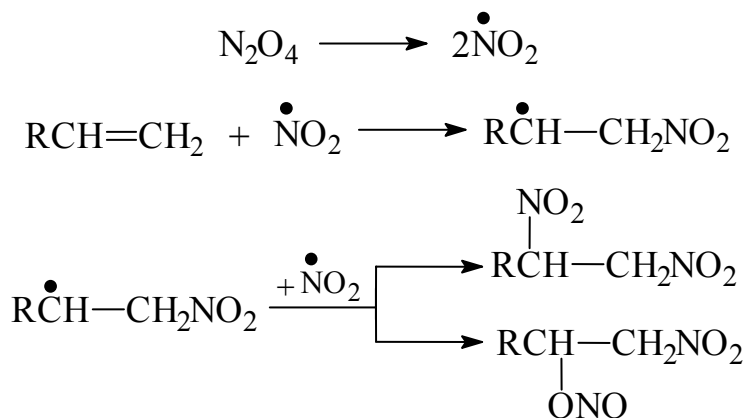
С повышением концентрации кислоты и температуры реакционной смеси увеличивается количество образующихся вторичных и первичных нитросоединений.

При жидкофазном процессе в значительной степени протекает окисление углеводородов с образованием альдегидов и кетонов, которые далее превращаются в карбоновые кислоты.

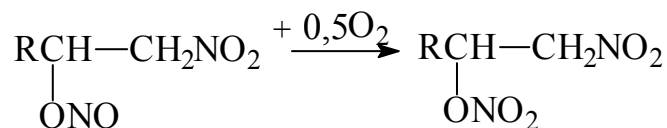
При нитровании углеводородов в жидкой фазе образуется большое количество полинитросоединений. Считают, что исходные углеводороды и  $\text{HNO}_3$  взаимно нерастворимы и представляют собой гетерогенную систему, а образующиеся нитросоединения лучше растворяются в азотной кислоте и подвергаются дальнейшему нитрованию.

Для нитрования углеводородов  $\text{C}_6\text{--C}_9$ , если они при нитровании в паровой фазе образуют много продуктов крекинга, можно использовать жидкий  $\text{N}_2\text{O}_4$ , который, в отличие от азотной кислоты, способен растворяться в углеводородах. Процесс проводят при  $170\text{--}180^\circ\text{C}$ , повышенном давлении ( $0,2\text{--}1,0$  МПа) и времени контакта, измеряемом несколькими минутами.

Нитрование *алкенов* целесообразно осуществлять четырехокисью азота  $\text{N}_2\text{O}_4$ , которая оказывает меньшее окислительное действие, чем  $\text{HNO}_3$ . Нитрогруппа всегда присоединяется к наиболее гидрированному атому углерода, причем реакция протекает по радикальному механизму:



При одновременном введении воздуха кислород окисляет нитронитрит в соответствующий нитронитрат, препятствуя возможному накоплению низших оксидов азота:



При нитровании азотной кислотой *ароматического углеводорода* введение каждой нитрогруппы сопровождается образованием молекулы воды. Это приводит к уменьшению концентрации азотной кислоты и понижает ее нитрующую способность, а образующаяся слабая азотная кислота увеличивает степень окисления углеводородов. Поэтому нитрование необходимо проводить с избытком азотной кислоты и при низких температурах для ослабления протекания нежелательных окислительных процессов.

Для связывания воды, выделяющейся в процессе нитрования, применяют водоотнимающие вещества. Наиболее доступным для этих целей является серная кислота. Кроме того, еще в 1889 г. В. В. Марковниковым было установлено, что наличие в реакционной среде серной кислоты ускоряет реакцию нитрования. Следовательно, серную кислоту можно рассматривать как катализатор этой реакции. Нитрующая способность смеси азотной и серной кислот характеризуется **фактором нитрующей активности** (Ф. Н. А.):

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

где  $S_c$  – содержание  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в кислотной смеси, % мас.;  $N_c$  – содержание  $\text{HNO}_3$  в кислотной смеси, % мас.

В этой формуле дробь характеризует разбавление кислоты выделяющейся водой. Величина эта равна

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

где 18 и 63 – молекулярные массы воды и азотной кислоты.

Следовательно Ф. Н. А. численно равен концентрации отработанной серной кислоты при условии полного использования азотной кислоты ( $N_c \rightarrow 0$ ).

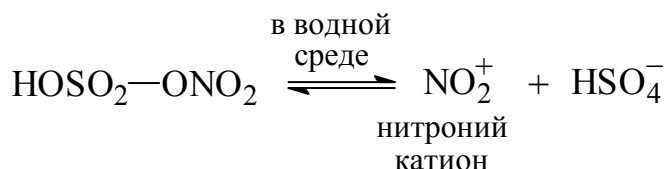
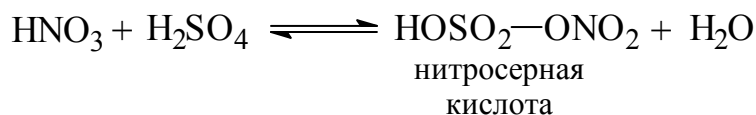
Для каждого процесса нитрования имеется предел Ф. Н. А., ниже которого нитрование практически не идет.

Количество вводимой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  определяется Ф. Н. А., который устанавливается для каждого процесса на основании опыта. Ф. Н. А. увеличивается с ростом количества вводимых нитрогрупп в молекулу ароматического углеводорода.

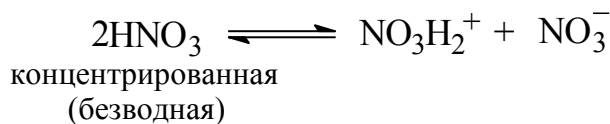
Промышленность производит смесь концентрированных серной и азотной кислот (меланж) с содержанием не более 5% воды

и не менее 7%  $\text{HNO}_3$ . Хранят и перевозят меланж в емкостях из углеродистой стали.

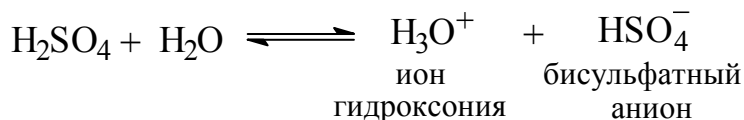
Нитрование ароматических углеводородов смесями азотной и серной кислот протекает по *ионному механизму*:



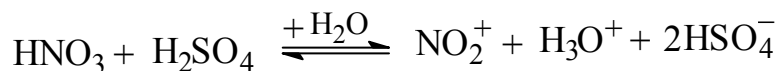
или



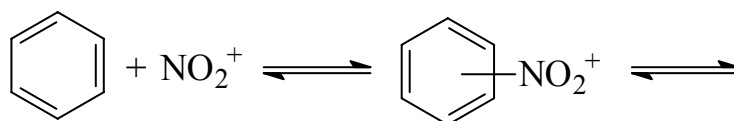
При добавлении воды к азотной кислоте диссоциация  $\text{HNO}_3$  с образованием нитроний-катиона  $\text{NO}_2^+$  подавляется почти полностью и концентрация этих ионов становится ничтожно малой:

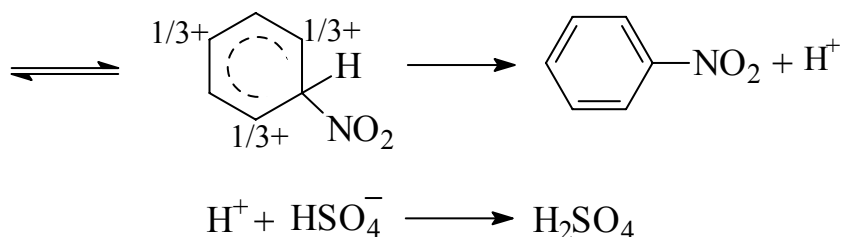


Таким образом, весь процесс взаимодействия азотной и серной кислот можно выразить следующим уравнением:



Нитрование ароматических соединений протекает необратимо с выделением большого количества теплоты (150–160 кДж/моль):





Образование  $\sigma$ -комплексов зависит как от реакционной способности ароматических соединений, так и от сольватационных эффектов среды. Возникающий при нитровании бензола  $\sigma$ -комплекс – это сильная кислота, которая быстро отдает свой протон основанию.

При нитровании в безводной среде, не содержащей серной кислоты, протон взаимодействует с анионом  $\text{NO}_3^-$ .

Процесс нитрования смесью  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  протекает в гетерогенной среде, так как образуется органическая (углеводородная) и кислотная фазы. За счет частичной взаимной растворимости реагирующие компоненты распределяются между двумя фазами и реакция протекает как в этих фазах, так и на поверхности их раздела.

Нитрование алкилбензолов в уксусном ангидриде при 0°C преимущественно протекает в *орто*- и *мета*-положения. Однако, с увеличением объема алкильной группы больше становится *пара*- и *мета*-изомеров.

## Лабораторная работа ПОЛУЧЕНИЕ НИТРОБЕНЗОЛА

**Цель работы:** ознакомиться с реакциями нитрования ароматических соединений.

Нитробензол – жидкость желтого цвета с запахом горького миндаля,  $t_{\text{кип}} = 210,9^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{пл}} = 5,7^\circ\text{C}$ , относительная плотность  $\rho_4^{20} = 1,2$ . Слабо растворяется в воде. В жидком виде не обладает взрывчатыми свойствами; пары его при нагревании в закрытом сосуде могут разлагаться с большой скоростью.

Нитробензол используется как полупродукт в анилинокрасочной, фармацевтической, парфюмерной промышленности, растворяет многие органические соединения.

**Оборудование, реактивы и материалы:** колба трехгорлая на 250 мл; капельная воронка; обратный холодильник; мешалка с гидрозатвором; термометр 0–100°C; водяная баня; колба плоскодон-

ная на 1 л; делительная воронка; электроплитка; бензол; азотная кислота ( $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ );  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ ; карбонат натрия; хлорид кальция; бензол.

**Методика выполнения работы.** В трехгорлой колбе емкостью 250 мл осторожно, при охлаждении, смешивают 20 мл азотной кислоты с 25 мл серной. Смесь охлаждают до комнатной температуры. Колбу снабжают мешалкой и обратным холодильником. К охлажденной смеси при перемешивании прибавляют 18 мл бензола через капельную воронку, наблюдая за тем, чтобы температура смеси не превышала 50–60°C. В случае необходимости колбу охлаждают водой. После прибавления всего бензола колбу помещают на водяную баню, нагретую до 60°C, и ведут реакцию при этой температуре в течение получаса, энергично перемешивая жидкость.

Затем реакционную смесь переливают в литровую колбу, содержащую 300 мл воды, перемешивают жидкость, охлаждают и при помощи делительной воронки отделяют находящийся в нижнем слое нитробензол. Его промывают в делительной воронке сначала разбавленным раствором углекислого натрия, а затем чистой водой.

Промытый нитробензол переливают в небольшую колбу и прибавляют прокаленный хлористый кальций. Колбу снабжают обратным воздушным холодильником и нагревают на водяной бане. После того, как жидкость станет прозрачной, переливают нитробензол в перегонную колбу и перегоняют с воздушным холодильником. По окончании отгонки небольшого количества непрореагировавшего бензола перегоняется нитробензол при температуре 204–207°C. Отгонять продукт досуха не следует во избежание разложения остающегося в колбе динитробензола. Выход около 22 г.

**Задание:** написать реакции получения нитробензола и побочных продуктов. Определить выход нитробензола.

## ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

1. Механизм газофазного нитрования парафиновых углеводородов.
2. Механизм жидкофазного нитрования парафиновых углеводородов.
3. Механизм нитрования олефинов.
4. Механизм нитрования бензола.
5. Способы нитрования парафиновых углеводородов.
6. Что такое «фактор нитрующей активности»?

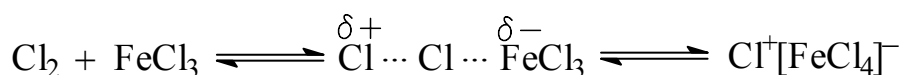
## V. ПРОЦЕССЫ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ

---

**Галогенирование** (галоидирование) органических соединений – это введение галогена в молекулу, осуществляемое путем замещения или присоединения.

В качестве галогенирующих агентов в многотоннажном органическом синтезе применяют главным образом молекулярный хлор и хлороводород.

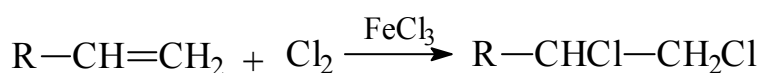
Ионно-каталитическое галогенирование, в частности хлорирование, углеводородов проводят в присутствии апротонных кислот – кислот Льюиса ( $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{ZrCl}_4$  и др.). Все эти катализаторы необходимы для получения из галогенов электрофильных частиц, которые, возможно, образуются по схеме



Однако нет прямых доказательств того, что при этой реакции образуется в виде кинетически независимой частицы катион галогена. Более вероятно, что действие катализаторов сводится лишь к поляризации молекулы галогена с образованием электрофильной частицы.

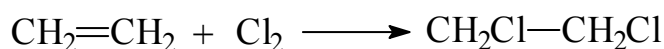
В качестве органических реагентов при галогенировании используют олефины, ацетилен, ароматические соединения.

При кислотном катализе хлорирования олефинов углеводородов образуются дихлорсодержащие производные соответствующих углеводородов:

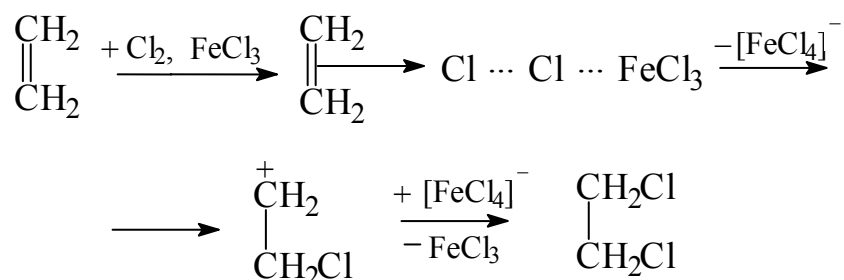


Наиболее многотоннажным продуктом является 1,2-дихлорэтан, который широко используется для производства мономеров (винилхлорид), растворителей (три- и тетрахлорэтилен), этилендиамина, полисульфидного каучука.

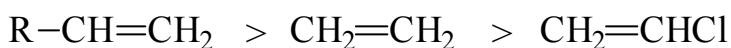
Синтез 1,2-дихлорэтана осуществляют путем барботирования газообразных реагентов ( $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{Cl}_2$ ) через жидкий продукт ( $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ). Реакцию проводят при 70–100°C в присутствии катализаторов  $\text{FeCl}_3$ :



Механизм процесса состоит в электрофильном присоединении активированной молекулы хлора к этилену с промежуточным образованием  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексов:



Реакционная способность олефинов зависит от стабильности промежуточного катиона и изменяется в следующем порядке:



Хлорированием пропилена получают 1,2-дихлорпропан:



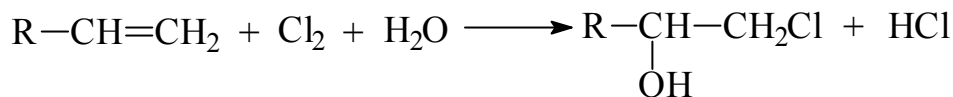
Продукт применяют при синтезе полисульфидного каучука и как фумигант.

Ацетилен в присутствии  $\text{FeCl}_3$  весьма легко присоединяет молекулярный хлор с выделением большого количества теплоты:



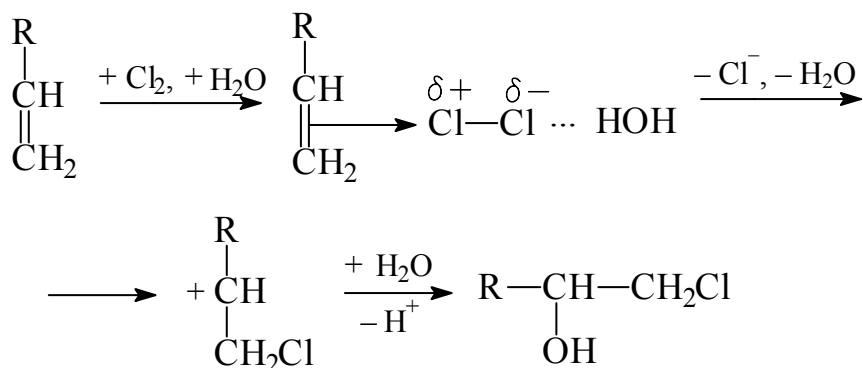
1, 1, 2, 2-тетрахлорэтан используют для производства растворителя – трихлорэтилена.

В промышленности хлорированием олефинов в водной среде получают хлоргидрины:

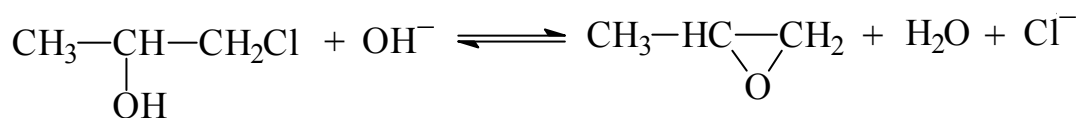


Вероятно, что в этом случае электрофильным агентом, атакующим двойную связь, является активированная полярной молекулой воды молекула хлора:

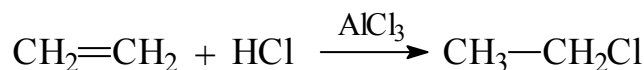




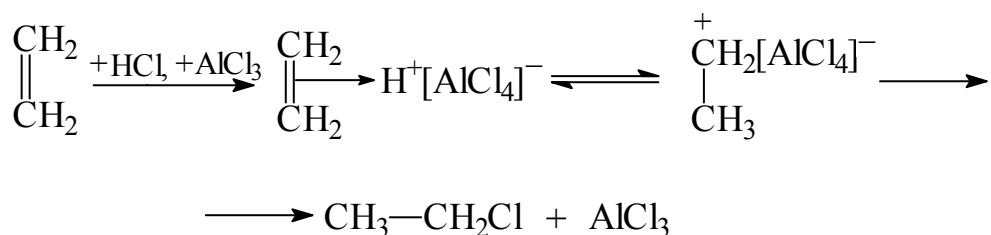
В частности, при хлоргидринировании пропилена образуется пропиленхлоргидрин  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ , из которого далее при обработке щелочью получают пропиленоксид:



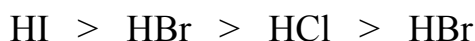
Гидрогалогенирование олефиновых углеводородов и ацетилена имеет большое практическое значение. Так, гидрохлорированием этилена при температуре ниже  $40^\circ\text{C}$  в присутствии  $\text{AlCl}_3$  получается этилхлорид:



Механизм реакции электрофильный и может быть представлен следующими стадиями:

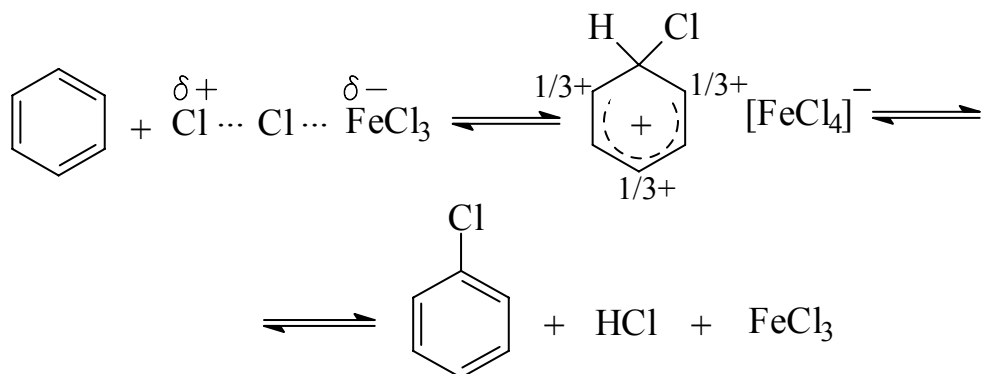


Реакционная способность галогенводородов уменьшается в ряду



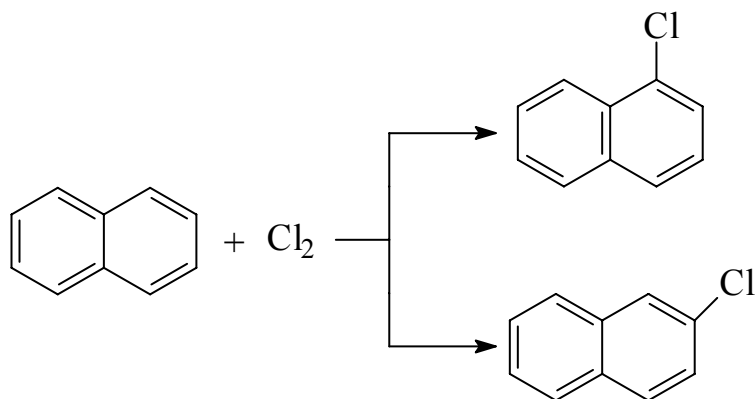
В промышленности широко используется хлорирование ароматических соединений. Катализаторами хлорирования ароматиче-

ских углеводородов в ядро являются апротонные кислоты. Механизм реакции электрофильный и может быть представлен схемой



Электронодонорные заместители активируют ароматическое кольцо и направляют заместители преимущественно в *орто*- и *пара*-положения. Электроноакцепторные группы ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{C}\equiv\text{N}$  и т. д.) дезактивируют ядро и направляют заместители предпочтительно в *мета*-положение. Хлорирование очень чувствительно к влиянию заместителей. Так, толуол хлорируется значительно легче, чем бензол, а фенол вступает в реакцию в отсутствии катализатора.

Нафталин хлорируется значительно легче, чем бензол. Реакцию проводят при  $110\text{--}120^\circ\text{C}$  в среде растворителя (полихлоридов бензола) или же без растворителя пропусканием хлора в расплавленный нафталин в присутствии катализатора  $\text{FeCl}_3$  в чугунном аппарате, снабженном мешалкой.



Главным продуктом монохлорирования является 1-хлорнафталин (выход до 90%).

Практический интерес представляет смесь полихлорнафталинов, образующихся при более глубоком хлорировании. Она имеет воскоподобную консистенцию и применяется в качестве диэлек-



Реакционная способность галогеноводородных кислот понижается в ряду  $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$  (уменьшаются сила кислоты и нуклеофильность анионов).

Реакции с иодистоводородной и бромистоводородной кислотами осуществляются в большинстве случаев легко, тогда как хлористоводородная кислота уже настолько малоактивна, что в присутствии ее водных растворов без труда этерифицируются только наиболее реакционноспособные спирты (третичные и бензиловые). В остальных случаях необходимо создать более высокую концентрацию хлористого водорода путем насыщения спирта газообразным  $\text{HCl}$  и повысить температуру. Прибавление безводного хлористого цинка повышает реакционную способность как спирта, так и соляной кислоты.

Реакционная способность спиртов понижается с увеличением длины углеродной цепи. Скорость этерификации возрастает при переходе от первичных спиртов к третичным. Первичные спирты реагируют с галогеноводородными кислотами, как правило, по бимолекулярному механизму, третичные – по мономолекулярному, вторичные – по пограничному.

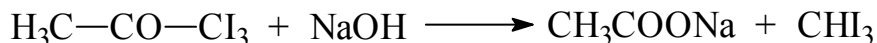
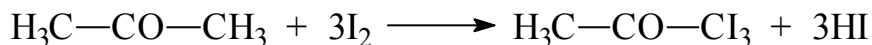
Равновесие реакции смещается вправо при увеличении концентрации одного из реагентов и / или удалении продуктов. Образующуюся при этерификации воду, например, можно удалять азеотропной отгонкой. В случае образования низших алкилгалогенидов их можно отгонять из реакционной смеси, так как они более летучи, чем исходные спирты.

## **Лабораторная работа ПОЛУЧЕНИЕ ЙОДОФОРМА**

**Цель работы:** ознакомиться с реакциями галогенирования карбонильных соединений.

Йодоформ (трийодметан) – это твердое кристаллическое вещество желтого цвета со специфическим запахом,  $t_{\text{пл}} = 119^\circ\text{C}$ . Растворяется в этиловом спирте, диэтиловом эфире, хлороформе. В воде практически не растворим, не перегоняется с водяным паром. Под действием света быстро гидролизуется раствором щелочи, поэтому следует избегать сильнощелочной среды в процессе синтеза.

Йодоформ получают в результате прямого галогенирования ацетона:



**Оборудование, реактивы и материалы:** химический стакан на 150 мл; капельная воронка; ацетон; йод; йодид калия; гидроксид натрия.

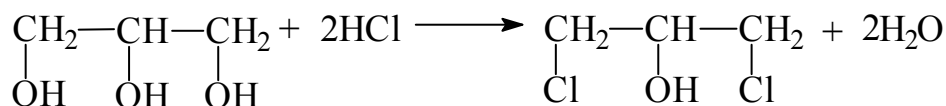
**Методика выполнения работы.** В стакан помещают 4 г йодид калия, приливают 7,5 мл дистиллированной воды и после растворения соли добавляют 2 г йода. К полученному раствору приливают 17,5 мл воды. Затем в реакционную массу вводят 5 мл (4 г) ацетона и при перемешивании по каплям добавляют из капельной воронки 10%-ный раствор гидроксида натрия до исчезновения красноватой окраски раствора (~4,5 мл). Йодоформ, который при этом выпадает в виде желтого кристаллического осадка, через 30 мин отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством воды и высушивают на воздухе. Выход – 90% от теоретического.

**Задание:** определить выход йодоформа.

## Лабораторная работа ПОЛУЧЕНИЕ $\alpha$ , $\gamma$ -ДИХЛОРГИДРИНА ГЛИЦЕРИНА

**Цель работы:** изучить реакцию заместительного галогенирования галогеноводородами.

Дихлоргидрин глицерина образуется по реакции



**Оборудование, реактивы и материалы:** круглодонная колба на 100 мл; сепаратор; колба Бунзена; капельная воронка; масляная баня; промывная склянка; стакан на 500 мл; стакан на 50 мл; делительная воронка; прибор для перегонки в вакууме; глицерин; ле-

дяная уксусная кислота;  $\text{HCl}_{(\text{конц})}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ ; хлорид натрия; карбонат натрия.

**Методика выполнения работы.** Работу следует проводить под тягой! 45 г (0,49 моль) глицерина высшего сорта и 1 г уксусной кислоты помещают во взвешенную колбу, на 100 мл погруженную в масляную баню? последнюю нагревают до 100–110°C. Колбу закрывают пробкой с двумя отверстиями: для длинной трубки, доходящей до дна колбы, и для короткой отводной трубки. Первая трубка предназначена для пропускания газообразного хлористого водорода и соединена через сепаратор с соответствующим генератором (см. примечание), вторая трубка соединена с системой для поглощения избытка хлористого водорода. Схема собранной реакционной установки представлена на рис. 2.

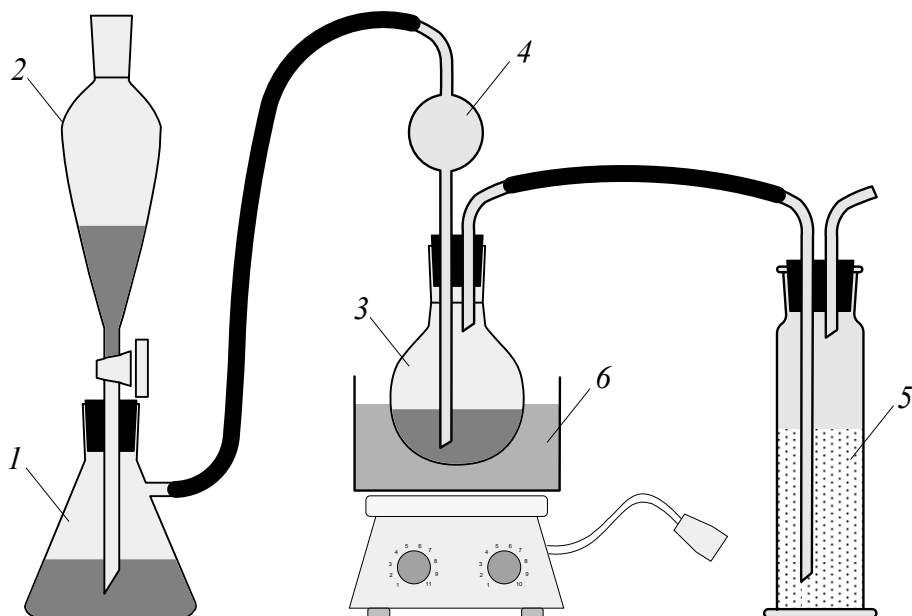


Рис. 2. Установка для получения дихлоргидрина глицерина:

- 1 – колба Бунзена; 2 – капельная воронка;  
3 – реакционная колба; 4 – сепаратор; 5 – ловушка для  $\text{HCl}$   
(заполнена твердой щелочью); 6 – масляная баня

Через смесь пропускают струю сухого хлористого водорода. Поглощение газа происходит вначале очень быстро, но постепенно к концу реакции замедляется; соответственно с этим нужно регулировать скорость пропускания газа. Время от времени колбу отсоединяют и взвешивают. К концу поглощения газа увеличение в массе должно составлять ~34 г (избыток в 25% против теоретического).

После окончания реакции реакционную жидкость охлаждают, переливают в поллитровый стакан и обрабатывают твердой содой до появления щелочной реакции на лакмус. Во время добавления соды приливают понемногу воду, чтобы облегчить реакцию с содой и предупредить выделение соли (хлористого натрия); требуется около 30 мл воды. Затем смесь выливают в делительную воронку и удаляют водный слой. Сырой дихлоргидрин перегоняют в вакууме. Первая фракция, кипящая ниже 68°C/14 мм рт. ст., состоит из воды и небольшого количества дихлоргидрина. Дихлоргидрин перегоняется при температуре 68–75°C/14 мм рт. ст. От первой фракции отделяют воду, а масло также перегоняют в вакууме, в результате чего получают дополнительное количество дихлоргидрина. Дихлоргидрин, перегоняющийся в пределах указанных семи градусов, достаточно чист для большинства целей. Он почти не содержит изомерного дихлоргидрина. Выход продукта составляет 70% теоретического.

**Примечание.** Наиболее удобным представляется следующий генератор хлористого водорода: концентрированная серная кислота приливается в концентрированную соляную кислоту, насыщенную хлоридом натрия, с помощью капельной воронки 2 (см. рис. 2) и капиллярной трубки, конец которой доходит до дна сосуда с соляной кислотой 1. Подходящим сосудом для этой цели является литровая колба Бунзена. Для подсушивания газ можно пропускать через промывную склянку с концентрированной серной кислотой (на схеме не показана). Между генератором и поглощающей колбой во избежание засасывания глицерина в начале реакции необходимо включить буферную емкость (сепаратор 4). Для одного синтеза требуется около 300 г концентрированной соляной и около 500 г концентрированной серной кислоты. Генераторная склянка должна быть на одну треть заполнена соляной кислотой. Аппарат не требует никакого ухода.

**Задание:** определить выход  $\alpha,\gamma$ -дихлоргидрина глицерина.

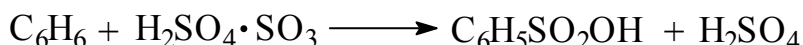
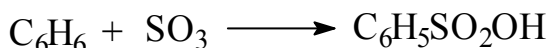
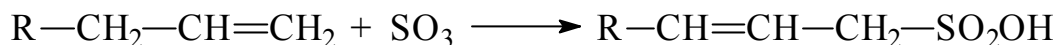
## ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

1. Механизм ионно-каталитического галогенирования.
2. Галогенирующие агенты и их реакционная способность.
3. Катализаторы реакций галогенирования.
4. Реакции, лежащие в основе синтеза иодоформа.
5. Особенности синтеза дихлоргидрина глицерина.



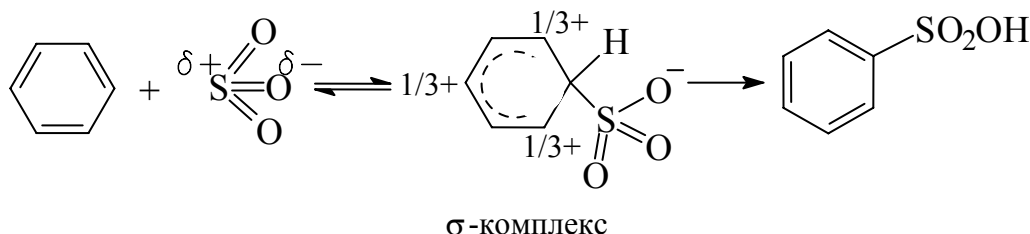
## VI. ПРОЦЕССЫ СУЛЬФИРОВАНИЯ

**Сульфирование** – это химический процесс введения сульфогруппы в органическое соединение путем реакции присоединения или замещения атома водорода:

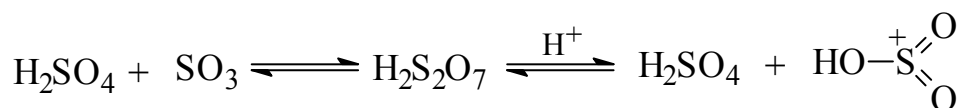


Для осуществления сульфирования применяют 70–100%-ную серную кислоту, олеум с различным содержанием  $SO_3$ , а также свободный триоксид серы.

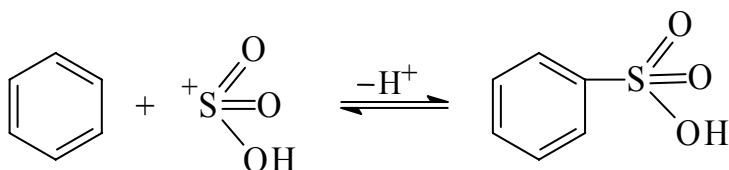
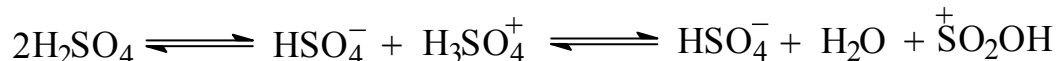
Непосредственно сульфирующим агентом является серный ангидрид:



а также катион  $^+SO_2OH$ , который может образовываться в результате протекания следующих реакций:



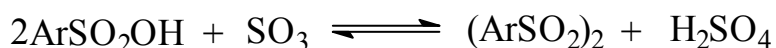
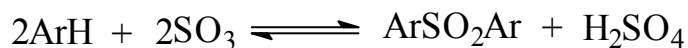
или



Сульфирование серной кислотой представляет собой обратимую реакцию.

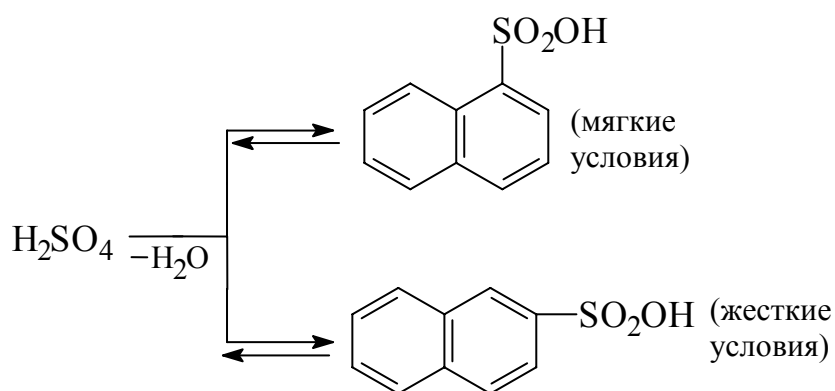
Образование побочных продуктов при сульфировании серной кислотой незначительно.

Сульфирование триоксидом серы является необратимой реакцией, которая относится к числу наиболее экзотермических процессов. Ее тепловой эффект может составлять ~217 кДж/моль. Если для сульфирования применяют олеум, то тепловой эффект уменьшается в связи с затратой энергии на разрыв избыточного триоксида серы с серной кислотой. При сульфировании олеумом и триоксидом серы протекает значительное число побочных реакций: образование дисульфокислот, сульфонатов и ангидридов сульфокислот:



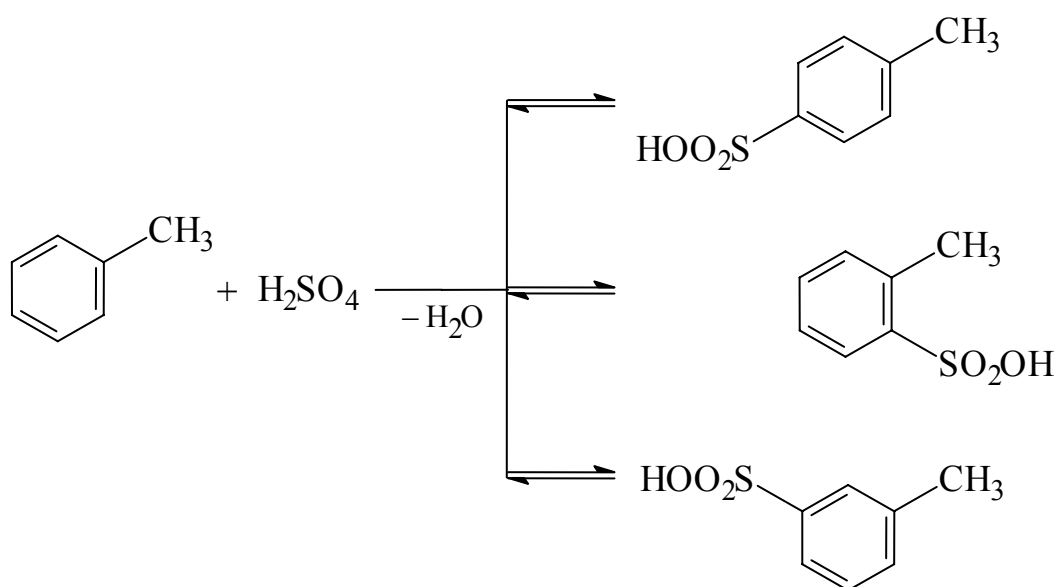
Влияние заместителей при сульфировании аналогично такому при других реакциях электрофильного замещения в ароматическое кольцо, причем для сульфирования характерна средняя селективность в отношении ориентации сульфогруппы и относительной реакционной способности.

В отношении состава изомеров сульфирование имеет некоторые особенности, зависящие от обратимости процесса. При «мягких» условиях состав изомеров определяется относительной реакционной способностью различных положений кольца (кинетический контроль реакции), при повышенной температуре и большой продолжительности реакции состав изомеров определяется их термодинамической стабильностью (термодинамический контроль реакции):



Гидролиз сульфокислот в зависимости от их устойчивости может происходить под действием серной кислоты различных концентраций или даже воды, особенно при повышенной температуре.

В ходе сульфирования скорость реакции уменьшается в результате разбавления серной кислоты водой, образующейся по реакции, и реакция замещения в конечном счете останавливается. Чтобы сместить равновесие сульфирования в правую сторону, следует применять избыток серной кислоты (однако это затрудняет выделение сульфокислоты) либо удалять образующуюся воду (например, азеотропной отгонкой с хлороформом, лигроином либо избытком сульфируемого соединения).



При повышенных температурах получают значительное развитие побочные реакции, например образование сульфона, когда уже образовавшаяся сульфокислота действует как сульфирующий агент. Кроме того, серная кислота может окислять органические соединения, приводя к обугливанию.

Сульфокислоты хорошо растворимы в воде и представляют собой сильные кислоты, поэтому, например, *n*-толуолсульфокислота успешно используется как гомогенный катализатор некоторых ионных реакций. Наибольшее же практическое применение имеют процессы сульфирования, проводимые с целью дальнейшего превращения ароматических сульфокислот в фенолы, а также сульфирование алкилбензолов для получения важных поверхностно-активных веществ – алкиларилсульфонатов.

## Лабораторная работа ПОЛУЧЕНИЕ *n*-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

**Цель работы:** ознакомиться с реакциями сульфирования ароматических соединений.

**Оборудование, реактивы и материалы:** колба круглодонная на 200 мл; ловушка Дина – Старка; холодильник шариковый; нисходящий холодильник; стакан на 250 мл; толуол; серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ); бикарбонат натрия; хлорид натрия.

**Методика выполнения работы.** В круглодонной колбе смешивают 76 мл толуола и 19 мл серной кислоты. Колбу соединяют через ловушку Дина – Старка с обратным холодильником и нагревают смесь до слабого кипения.

После 5-часового кипячения (в ловушке соберется около 3,5 мл воды) реакцию можно считать законченной. Образовавшаяся сульфокислота может быть выделена или в свободном состоянии, или в виде натриевой соли.

Для выделения сульфокислоты в свободном состоянии к содержимому колбы прибавляют 2,5 мл воды; сульфокислота при этом закристаллизовывается. Для удаления взятого в избытке толуола и побочного продукта – *o*-толуолсульфокислоты кристаллы отсасывают и отжимают на воронке с пористым стеклянным фильтром. Оставшийся на фильтре кристаллический гидрат *n*-толуолсульфокислоты растворяют в небольшом объеме горячей воды и прибавляют к раствору тройной объем концентрированной соляной кислоты. Раствор охлаждают в ледяной воде, выпавшие кристаллы отсасывают на фильтре из пористого стекла и промывают их небольшим количеством холодной соляной кислоты. Снова растворив кристаллы в горячей воде, проводят вторичную кристаллизацию.

Промыв кристаллы соляной кислотой, их сушат в эксикаторе над твердым гидроксидом калия до тех пор, пока они не будут больше давать реакцию на соляную кислоту (проба с раствором азотнокислого серебра). Выход продукта около 8–9 г,  $t_{\text{пл}} = 104\text{--}105^\circ\text{C}$ .

Для получения натриевой соли *n*-толуолсульфокислоты удаляют по окончании реакции ловушку, заменяют обратный холодильник нисходящим и отгоняют взятый в избытке толуол, избегая излишнего перегрева жидкости. Еще теплый продукт реакции выливают в стакан с 80 мл воды, колбу споласкивают не-

большим количеством воды. Кислый раствор частично нейтрализуют, прибавляя малыми порциями 7 г бикарбоната натрия. Затем прибавляют 30–35 г хлористого натрия, нагревают смесь до кипения, подливая, если нужно, немного воды, чтобы полностью растворить соль. Раствор фильтруют, охлаждают его водой со льдом и отсасывают выпавшие кристаллы толуолсульфокислового натрия, смывая порцией фильтрата кристаллы, остающиеся на стенках сосуда. Осадок отжимают на фильтре и промывают 20 мл насыщенного раствора хлористого натрия. Выход 15 г.

**Задание:** определить выход сульфокислоты и натриевой соли *n*-толуолсульфокислоты, температуру плавления.

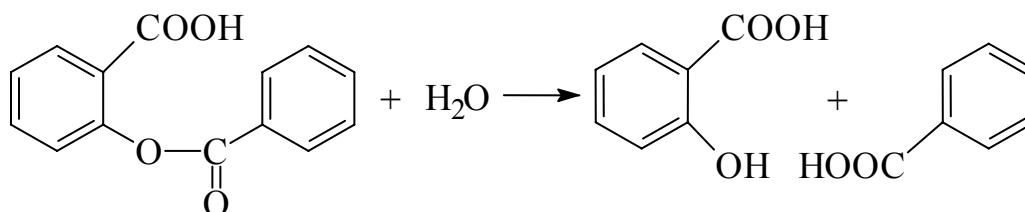
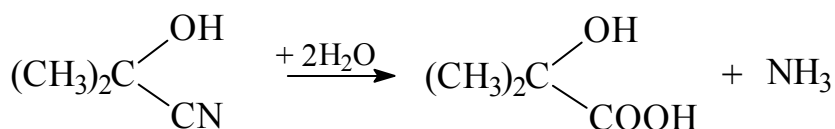
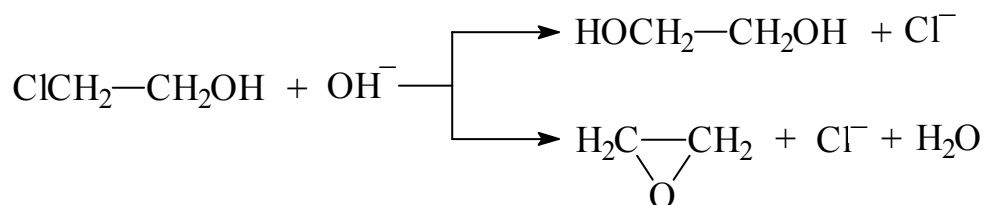
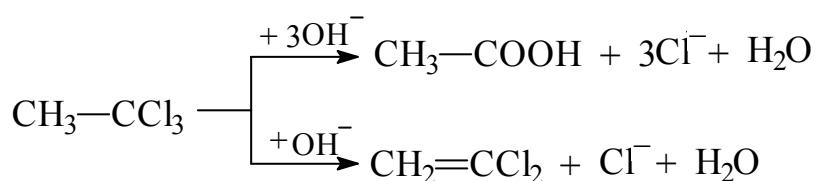
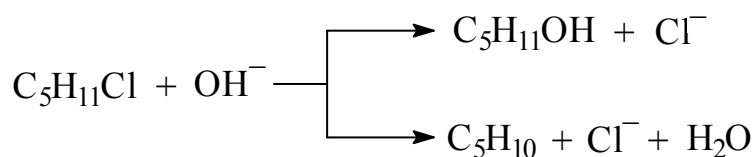
### ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

1. Какие химические процессы относятся к сульфированию?
2. Сульфирующие агенты.
3. Механизм сульфирования бензола  $\text{SO}_3$ .
4. Какие побочные продукты образуются при сульфировании?
5. Условия синтеза *n*-толуолсульфокислоты.
6. Как выделяют и очищают *n*-толуолсульфокислоту?

## VII. ПРОЦЕССЫ ГИДРОЛИЗА, ГИДРАТАЦИИ, ДЕГИДРАТАЦИИ

Реакциями **гидролиза** называют процессы замещения или двойного обмена, протекающие под действием воды либо щелочей. Их классифицируют на реакции гидролиза, идущие с расщеплением связей C–Cl, C–O, C–N, и др.

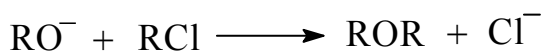
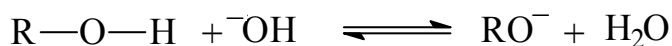
Например:



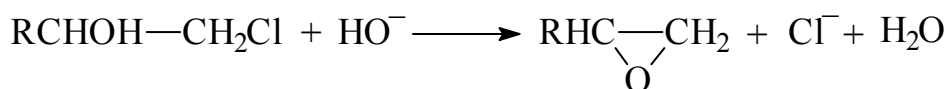
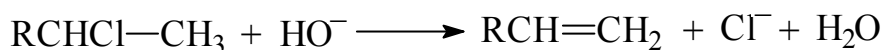
Гидролиз алкилгалогенидов можно ускорить добавлением щелочи. Нуклеофильная сила или основность иона гидроксила гораздо выше, чем у воды. Кроме того, одновременно смещается положение равновесия в сторону продуктов омыления, так как обратная реакция в щелочной среде невозможна.

Алкилгалогениды нерастворимы в воде, поэтому гидролиз может происходить только на поверхности раздела фаз. Чтобы получить гомогенную смесь, часто в качестве растворителя добавляют спирт.

Спирт, образующийся при гидролизе, а также прибавляемый для гомогенизации, делает возможным протекание побочных реакций. Он находится в равновесии, которое сильно смещено влево, с гидроксил-ионами, так что образуются небольшие количества алкоголята, которые реагируют с алкилгалогенидом, образуя простой эфир:



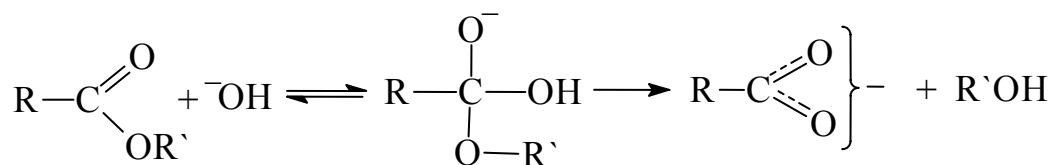
Кроме образования простых эфиров как побочной реакции, сильные основания часто приводят к элиминированию галогенидов (реакция щелочного дегидрохлорирования), в результате чего образуются ненасыщенные соединения и  $\alpha$ -оксиды:



Гидролиз по C-O- и C-N-связям наиболее характерен для сложных эфиров и амидов соответственно.

Взаимодействие эфиров и амидов с водой протекает медленно даже при нагревании, поскольку эти вещества проявляют незначительную карбонильную активность, а вода обладает малой нуклеофильностью. В присутствии же сильных кислот или едких щелочей сложные эфиры и амиды легко гидролизуются при нагревании.

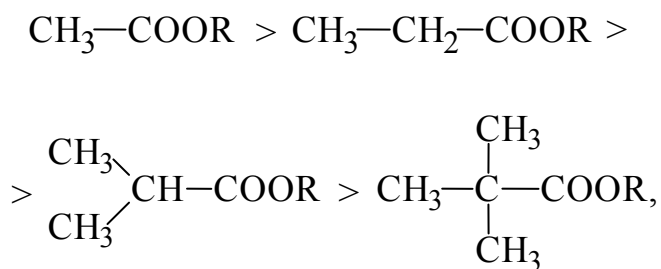
Кислотным гидролизом пользуются в случаях неустойчивости образующейся кислоты к щелочам (например, в случае галогензамещенных жирных кислот). В основном применяют гидролиз в присутствии щелочей, поскольку он протекает быстрее ввиду большой нуклеофильности и малого объема иона гидроксила:



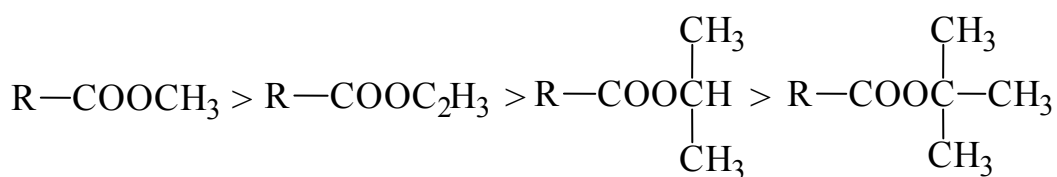


Последняя стадия необратима, поэтому равновесие в щелочной среде постоянно сдвигается вправо, в сторону гидролиза. В этой реакции катализатор принимает непосредственное участие в необратимой реакции, поэтому выражение «катализируемая основанием реакция» не совсем верно.

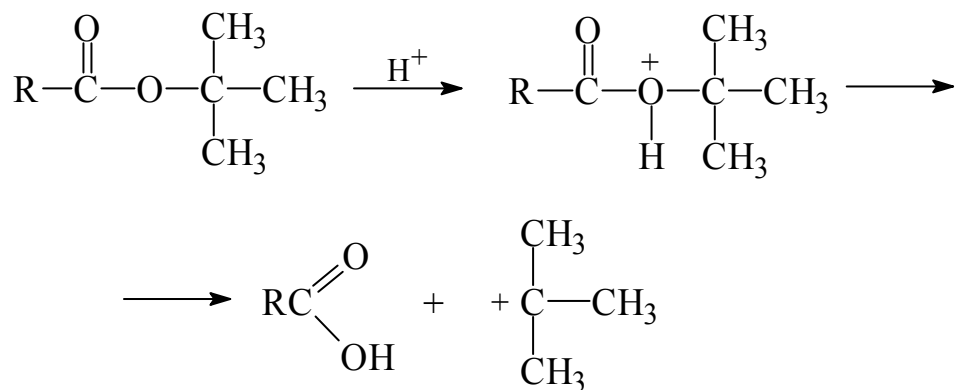
Скорость реакции омыления (гидролиза) сложных эфиров зависит от электрофильной активности карбонильной группы и пространственных факторов. Так, скорость гидролиза быстро падает в ряду

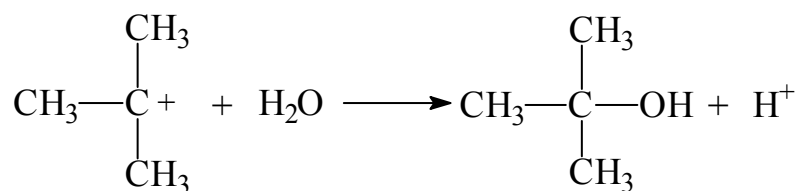


а также

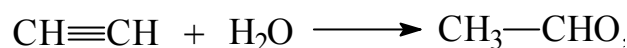
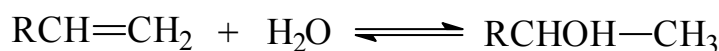


Установлено, что гидролиз эфиров третичных спиртов легко протекает при катализе кислотами. В этом случае вначале протекает протонизация сложного эфира с последующим отщеплением третичного алкил-катиона. Последний в зависимости от условий реакции превращается в алкен разветвленного строения или третичный спирт:





В отличие от гидролиза реакции **гидратации** сводятся к присоединению воды по ненасыщенным С–С-связям:



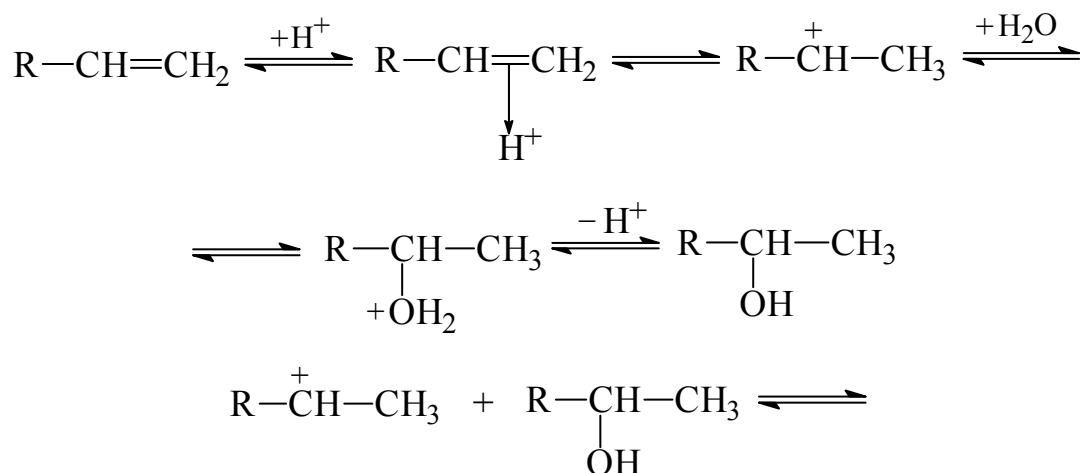
тройной С–N-связи нитрилов и т. д:

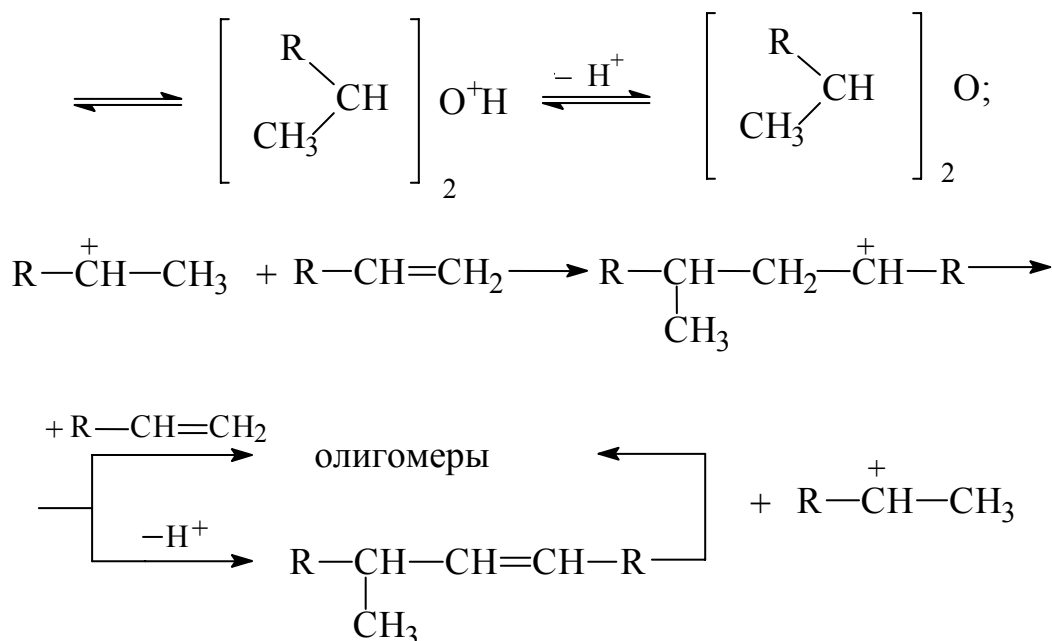


Процесс гидратации применяется главным образом при получении низших спиртов  $\text{C}_2-\text{C}_4$ . Спирты используются в качестве растворителей, экстрагентов промышленных продуктов органического синтеза в производстве полимеров и т. д.

Гидратацию алкенов проводят в присутствии гомогенных кислотных катализаторов (главным образом, в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и гетерогенных кислотных катализаторов ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  на носителях, сульфокатиониты, оксид вольфрама на носителях).

Процесс превращения алкенов в спирт и протекание побочных реакций на поверхности катализатора (например, в тонкой пленке фосфорной кислоты на поверхности носителя) можно представить следующей схемой:



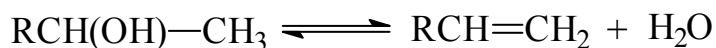


Электрофильный механизм гидратации алкенов определяет изменение реакционной способности алкенов в следующий ряд:



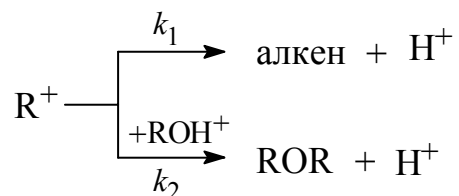
Гидратация алкенов обратима и протекает с выделением теплоты. Тепловой эффект зависит от строения алкена, его молекулярной массы и составляет для этилового спирта при паровом процессе – 45,6 кДж/моль, для изопропилового спирта – 51,4 кДж/моль. Повышению равновесного выхода спиртов благоприятствуют понижение температуры и повышение давления (гидратация протекает с уменьшением объема).

Процесс, обратный реакции гидратации, т. е. процесс отщепления воды, называют **дегидратацией**, которая может быть не только внутри-, но и межмолекулярной:



В соответствии с этим селективность процесса по ненасыщенному веществу и эфиру зависит от степени превращения спирта, природы катализатора, температуры и давления. Повышение температуры способствует образованию алкена по причине смещения равнове-

сия и более высокой энергии активации реакции. Этому же направлению процесса способствует снижение парциального давления (концентрации) спирта, так как его внутримолекулярная дегидратация протекает с увеличением числа молей вещества. Кроме того, поскольку алкен образуется при мономолекулярном распаде иона карбония, а эфир – при взаимодействии этого иона с молекулой спирта



отношение скоростей их параллельного образования оказывается обратно пропорциональным парциальному давлению (концентрации) спирта:

$$\frac{d[\text{алкен}]}{d[\text{эфир}]} = \frac{k_1}{k_2[\text{ROH}]}$$

При жидкофазной дегидратации спиртов процесс осуществим в практически необратимых условиях благодаря непрерывной отгонке более летучих алкенов или простого эфира. Легкость элиминирования возрастает при переходе от первичного спирта к третичному. С повышением температуры и снижением концентрации свободного спирта в жидкости получается преимущественно ненасыщенное вещество, а при обратном изменении параметров – простой эфир.

При дегидратации первичных спиртов надо применять высокие температуры (180–200°C), а для достаточной скорости реакции – высокие концентрации сильных кислот. Вторичные спирты – прежде всего симметричные циклические соединения, такие, как циклогексано́л или циклопентано́л, реагируют при температуре около 140°C в присутствии фосфорной кислоты. В случае третичных спиртов реакция дегидратации осуществляется уже при помощи *n*-толуолсульфокислоты, щавелевой или фосфорной кислот при температуре около 100°C.

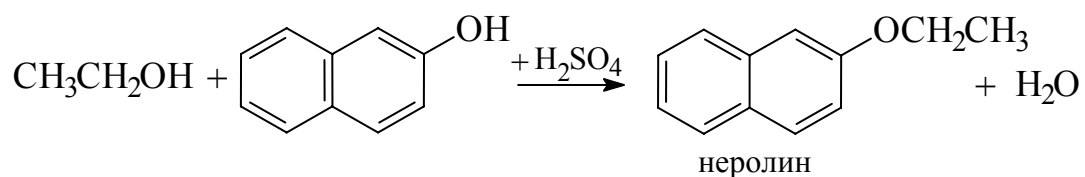
В процессе дегидратации спиртов имеют место реакции перегруппировки промежуточного карбониевого иона, которые могут приводить к образованию энергетически более выгодного карбониевого иона. В результате образуются изомерные алкены с различным положением двойной связи. Более жесткие условия могут вызывать перегруппировки углеродного скелета.

## Лабораторная работа ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА $\beta$ -НАФТОЛА (НЕРОЛИН, БРОМЕЛИЯ)

**Цель работы:** изучить реакцию дегидратации, приводящую к получению эфиров.

Неролин представляет собой пластинки белого цвета,  $t_{\text{пл}} = 37,5^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 282^\circ\text{C}$ . Неролин растворим в большинстве органических соединений и применяется для отдушки мыла.

Получают неролин по реакции



**Оборудование, реактивы и материалы:** круглодонная колба объемом 100 мл; водяная баня; коническая колба объемом 250 мл; мешалка; воронка Бюхнера;  $\beta$ -нафтол; этиловый спирт; серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ); 5%-ный раствор гидроксида натрия; индикаторная бумага.

**Методика выполнения работы.** В круглодонную колбу объемом 100 мл помещают 25 г  $\beta$ -нафтола, вливают 38 мл абсолютно-го этилового спирта и осторожно встряхивают колбу до растворения большей части  $\beta$ -нафтола, затем добавляют 5,5 мл концентрированной серной кислоты (наблюдается сильное разогревание смеси). Колбу помещают на водяную баню и нагревают при кипении в течение 3–4 ч. После окончания нагревания теплый раствор выливают в коническую колбу объемом 250 мл, в которой содержится 90 мл 5%-ного раствора NaOH, нагретого до  $50^\circ\text{C}$ . При этом этиловый эфир  $\beta$ -нафтола (неролин новый, бромелия) оседает в виде темного масла, которое мешалкой перемешивают с раствором щелочи до тех пор, пока неролин полностью не затвердеет. Для избежания моментального затвердевания сырого неролина в момент вливания реакционной смеси в раствор щелочи нужно последний хорошо нагреть, причем нагревание конической колбы следует вести осторожно на водяной бане.

Осадок грязно-песочного цвета отфильтровывают на воронке Бюхнера и снова обрабатывают, как и в первый раз, таким же ко-

личеством раствора NaOH. Неролин отсасывают, промывают водой до исчезновения щелочной реакции на лакмус и сушат при температуре не выше 50°C.

Высушенный продукт перегоняют с перегретым до 150°C водяным паром. В случае необходимости продукт можно очистить перекристаллизацией из спирта или перегонкой в вакууме ( $t_{\text{кип}} = 140^\circ\text{C}$  при 12 мм рт. ст.).

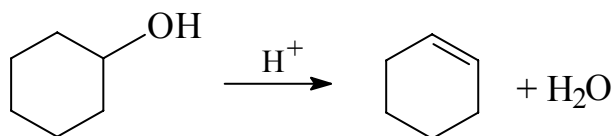
Выход этилового эфира  $\beta$ -нафтола ~24 г.

**Задание:** составить материальный баланс опыта, определить выход и температуру плавления продукта.

## Лабораторная работа ПОЛУЧЕНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Цель работы:** изучение реакции дегидратации симметричных циклических спиртов.

### Дегидратация циклогексанола



**Оборудование, реактивы и материалы:** колба круглодонная на 50 мл; обратный холодильник; нисходящий водяной холодильник; соединительная силиконовая трубка; аллонж; колба-приемник плоскодонная; ультратермостат; электроплитка; термометр; аппарат для атмосферной перегонки; циклогексанол;  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ ; хлорид натрия; хлорид кальция; лед.

**Методика выполнения работы.** Технический циклогексанол перегоняют, отбирая для дальнейшего синтеза фракцию 158–163°C.

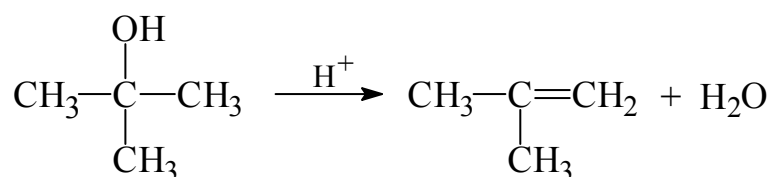
В круглодонную колбу емкостью 50 мл помещают 40 г (0,4 моль) перегнанного циклогексанола и 1,2 мл концентрированной серной кислоты. Колбу присоединяют к обратному холодильнику, температуру в котором поддерживают при 75°C с помощью ультратермостата. Верхнюю часть обратного холодильника с помощью силиконовой трубки присоединяют к нисходящему водяному холодильнику. Водяной холодильник – к приемнику, погруженному в баню со льдом. Реакционную смесь нагревают до кипения на элек-

тропелитке. Перегонку продолжают до тех пор, пока в колбе не останется небольшой остаток и не появится запах сернистого газа. Приемник следует непрерывно охлаждать в течение всей перегонки.

Полученный дистиллят насыщают солью, после чего циклогексен отделяют от водного слоя, сушат над хлористым кальцием и перегоняют с дефлегматором. При перегонке собирают фракцию с  $t_{\text{кип}} = 80\text{--}82^\circ\text{C}$ .

**Задание:** определить показатель преломления продукта.

### Дегидратация третичного бутилового спирта



**Оборудование, реактивы и материалы:** колба трехгорлая на 200 мл; обратный холодильник; капельная воронка; термометр  $0\text{--}150^\circ\text{C}$ ; газометр; электроплитка; третбутиловый спирт; серная кислота 29%-ная; хлорид кальция.

**Методика выполнения работы.** В круглодонную колбу, снабженную обратным шариковым холодильником, термометром и капельной воронкой, помещают 16 г 29%-ной серной кислоты; нагревают кислоту до  $135^\circ\text{C}$  и постепенно, по каплям, вводят в колбу в течение 4 ч 84 г технического третичного бутилового спирта (что соответствует 74 г абсолютного трет-бутилового спирта). Образующийся изобутилен, пройдя обратный холодильник, две U-образные трубки, заполненные безводным хлоридом кальция (для освобождения от паров воды), и счетчик пузырьков газа, поступает в газометр. Образующиеся по реакции пары воды, конденсируясь в обратном холодильнике, возвращаются в реакционную колбу. Выход газообразного изобутилена составляет 21,0–21,5 л (96–99% от теоретического). Изобутилен может содержать в виде примесей до 2% (об.) посторонних газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ).

### Дегидратация касторового масла

Касторовое масло – растительное масло, добываемое из семян клещевины путем прессования или экстрагирования растворите-



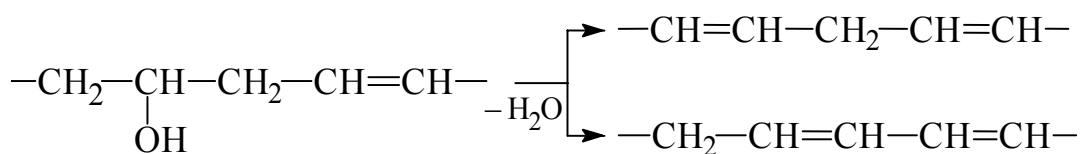
лями. Основой в составе касторового масла (80–85% мас.) являются глицериды рицинолевой кислоты – ненасыщенной оксикислоты, имеющей брутто-формулу  $C_{18}H_{34}O_3$ . В масле присутствуют также глицериды стеариновой, олеиновой, линолевой, диокси-стеариновой кислот.

Масло клещевины обладает уникальными свойствами: имеет высокую плотность и вязкость, слабо растворяется в бензине и других органических растворителях, не застывает при отрицательных температурах, что делает его качественным смазочным материалом, особенно для моторов, работающих в сложных условиях Крайнего Севера.

Касторовое масло является высококачественным и широкодиапазонным сырьем для органического синтеза. Оно используется при производстве нитролаков, гидротормозной жидкости, обладающей антикоррозионными свойствами. При окислении масла получают себациновую и азелаиновую кислоты, которые применяют при производстве полиамидных волокон, пластмасс и пластификаторов. Кроме того, масло широко используется в полиграфии, парфюмерии и медицине для производства различных лекарств.

Масло клещевины относится к невысыхающим, но после дегидратации меняет свои свойства и становится быстровысыхающим, что позволяет его использовать для производства касторовой глифталевой олифы, обеспечивающей в три раза большую стойкость покрытий, чем обычные олифы и не вызывающей потемнение окрашенных поверхностей.

Отщепление молекулы воды в жирнокислотном остатке рицинолевой кислоты происходит в процессе каталитической обработки масла при 270–290°C. В результате образуются два изомера линолевой кислоты: с изолированной и сопряженной системой двойных связей:



Ненасыщенность масла возрастает при этом в 1,5–2,0 раза.

В качестве катализаторов дегидратации используют минеральные кислоты (серную, фосфорную), кислые соли ( $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{KHSO}_3$ ) и оксиды некоторых металлов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ).

Для уменьшения доли окислительных и деструктивных процессов дегидратацию лучше проводить в среде инертного газа.

**Оборудование, реактивы и материалы:** фарфоровый стакан; механическая мешалка; рефрактометр; касторовое масло; катализатор (см. табл. 1).

Таблица 1

Составы реакционной смеси

Компоненты	Состав, % мас.			
	1	2	3	4
Касторовое масло	98,0	99,5	97,0	98,0
Катализатор: бисульфит Na или K	2,0	—	—	—
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (конц)	—	0,5	—	—
фталевый ангидрид	—	—	3,0	—
оксид алюминия	—	—	—	2,0

**Методика выполнения работы.** В фарфоровый стакан загружают касторовое масло, медленно нагревают его до 130–140°C при непрерывно работающей мешалке и выдерживают при этой температуре до полного обезвоживания масла (пока не прекратится вспенивание). Затем вводят расчетное количество катализатора (см. табл. 1) в виде пасты с касторовым маслом. После этого температуру постепенно поднимают до 270–280°C. Контроль за процессом дегидратации осуществляют по изменению показателя преломления (к концу процесса он должен достигнуть величины 1,489–1,491). По достижении указанного показателя масло охлаждают и определяют йодное число.

**Задание:** определить йодное число дегидратированного касторового масла.

## ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

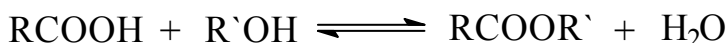
1. Какие химические процессы относятся к гидролизу?
2. Основные и побочные реакции щелочного гидролиза.
3. Механизм гидролиза при катализе кислотами.
4. Механизм реакций гидратации.
5. Условия протекания реакций дегидратации.
6. Как осуществляют выделение и очистку неролина?
7. Основные отличия в условиях дегидратации циклогексанола, третичного бутилового спирта и касторового масла.

## VII. ПРОЦЕССЫ ЭТЕРИФИКАЦИИ И АМИДИРОВАНИЯ

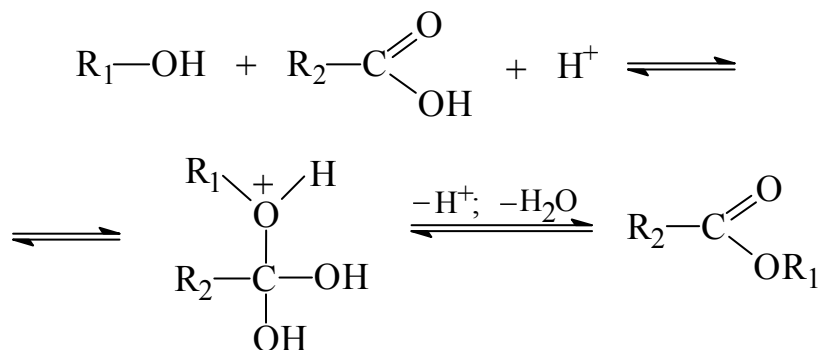
---

Этерификация карбоновых кислот спиртами является важнейшим многотоннажным промышленным процессом получения сложных эфиров. Сложные эфиры имеют большое практическое значение в качестве растворителей, гидравлических жидкостей, смазочных масел, пластификаторов и мономеров.

Реакция взаимодействия карбоновых кислот со спиртами в жидкой фазе с образованием сложных эфиров протекает практически без теплового эффекта по обратимой реакции:



В качестве катализаторов при этерификации в жидкой фазе главным образом применяют сильные кислоты (серную кислоту, толуолсульфокислоты, безводный хлористый водород), так как в их присутствии создается высокая концентрация водородных ионов, катализирующих реакцию. В присутствии кислых катализаторов этерификация протекает при 70–150°C по следующей схеме:



Скорость этерификации карбоновых кислот возрастает с увеличением положительного заряда их карбонильного атома углерода, т. е. с ростом силы кислоты. Например, муравьиная, щавелевая, пировиноградная кислоты достаточно быстро реагируют и без катализатора.

Равновесие хорошо описывается концентрационными константами:

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

Константа равновесия зависит от строения кислоты и особенно от строения спирта. С ростом объема алкильных остатков, связанных с карбоксильной группой, и увеличением объема радикала в этерифицирующем спирте скорость этерификации понижается. По этой причине замещенные в  $\alpha$ -положении алифатические или замещенные в *орто*-положении ароматические кислоты этерифицируются медленно и с плохими выходами. Трудности этерификации возрастают и по мере перехода от первичных к третичным спиртам. Кроме того, в условиях этерификации (сильнокислая среда) одновременно возрастает склонность к образованию простых эфиров или алкенов из спиртов. Поэтому эфиры третичных спиртов могут быть получены прямой этерификацией карбоновых кислот лишь с плохим выходом. Нельзя этим способом получать и сложные эфиры фенолов.

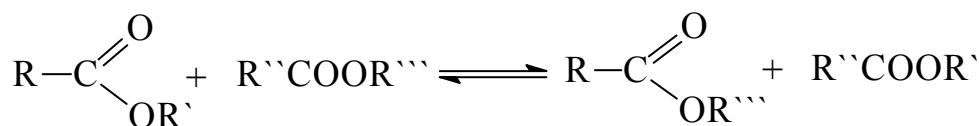
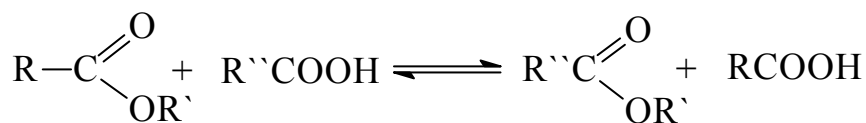
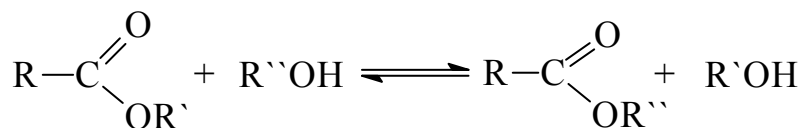
В связи с вышеизложенным ясно, что положение равновесия реакции этерификации не особенно благоприятно. Его можно сдвинуть вправо, применяя одно из исходных веществ (обычно это более дешевый спирт) в 5–10-кратном избытке или постоянно удаляя из реакционной смеси продукты реакции – воду либо сложный эфир.

В простейшем случае вода связывается добавленным катализатором ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ). Часто, особенно в случаях нестойких соединений, лучше удалять воду азеотропной отгонкой. Выбор растворителя, с которым отгоняется вода, производят с учетом температуры кипения самого низкокипящего компонента реакционной смеси. Высшие спирты, начиная с бутилового, сами образуют азеотропные смеси с водой, так что нет необходимости добавлять уносящий воду растворитель. В тех случаях, когда осуществить азеотропную этерификацию сложно (например, при получении метиловых эфиров метиловый спирт отгоняется в таких больших количествах с применяемым растворителем, что в водоотстойнике не происходит разделения фаз), целесообразно применять экстрактивную этерификацию: эфир удаляется из реакционной смеси с помощью растворителя, который хорошо растворяет сложный эфир, но очень плохо растворяет воду.

В отличие от реакции в жидкой фазе, газофазная этерификация карбоновых кислот спиртами протекает с экзотермическим эффектом и более высокими значениями констант равновесия. Реакцию проводят над твердыми катализаторами ( $ThO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  и др.) при температуре около  $300^\circ C$ .

Сложные эфиры могут образовываться и при взаимодействии спиртов с хлорангидридами и ангидридами, которые по этерифицирующей способности превосходят карбоновые кислоты.

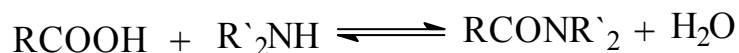
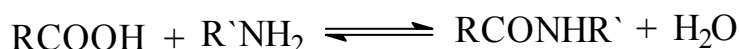
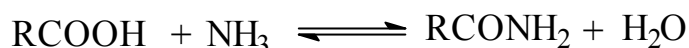
К рассматриваемому классу реакций этерификации относятся также алкоголиз, ацидолиз и переэтерификация сложных эфиров, которые катализируются протонными кислотами:



Положение равновесия при алкоголизе, ацидолизе и переэтерификации определяется равновесием соответствующих процессов этерификации.

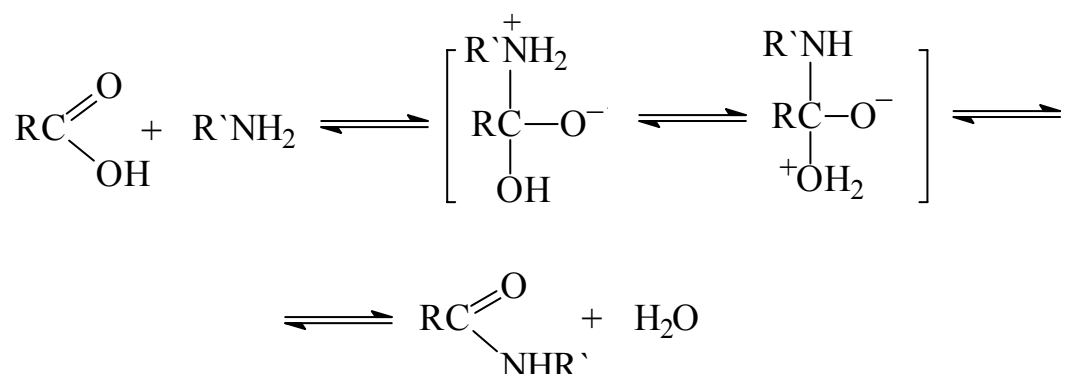
При этерификации в паровой фазе (250–400°C) в качестве катализаторов используют оксиды различных металлов.

Под действием аммиака, первичных или вторичных аминов на карбоновые кислоты получают амиды кислот:

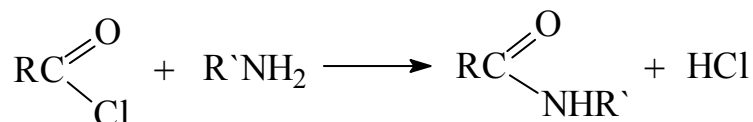


Реакция обратима, но по сравнению с этерификацией, ее равновесие сильнее смещено вправо. Разветвление и удлинение углеводной цепи кислот повышает константу равновесия, но снижает скорость процесса. Реакции могут протекать в отсутствие катализаторов при температуре 120–200°C в жидкой фазе. Удаление воды при применении избытка аммиака (или амина) способствует достижению высокой конверсии.

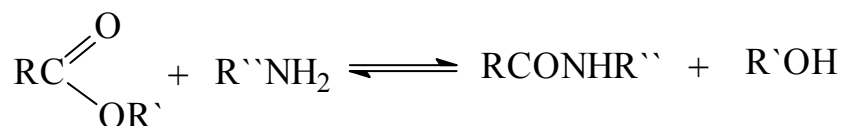
При взаимодействии карбоновой кислоты с аммиаком (или амином) образуется соль, но эта реакция обратима и в действительности процесс протекает между свободной кислотой и амином:



Амидирование можно провести, как и этерификацию, в мягких условиях действием хлорангидридов кислот:



Сложные эфиры быстрее, чем карбоновые кислоты, реагируют с аммиаком и аминами по обратимой реакции, равновесие которой сдвинуто вправо без катализаторов, при температуре 50–100°C:

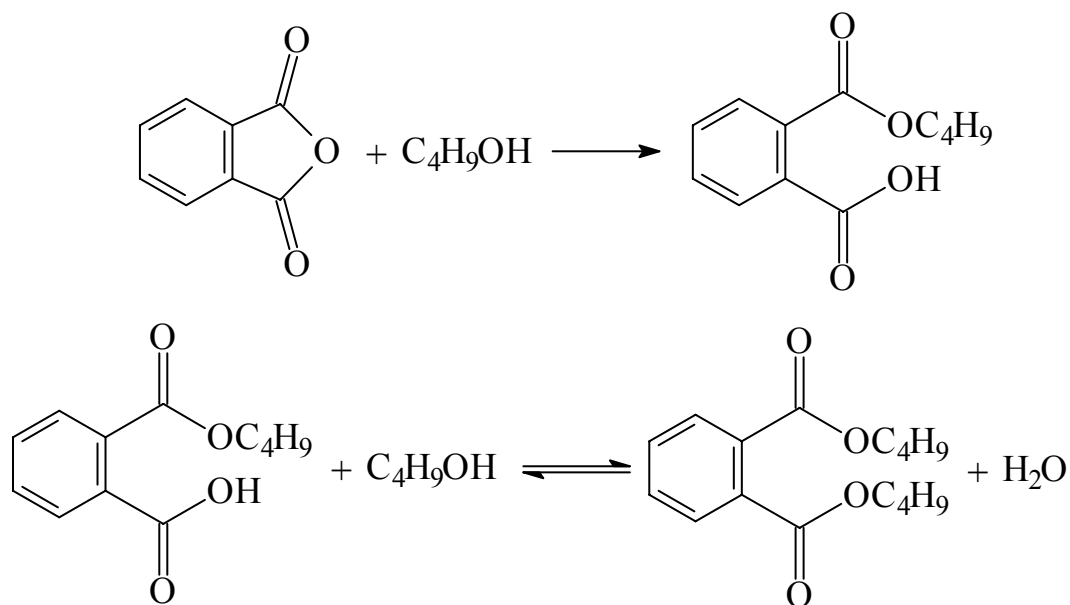


Реакции амидирования используются в процессе синтеза растворителей, пластификаторов, пестицидов, полиамидов и т. д.

## Лабораторная работа ПОЛУЧЕНИЕ ДИБУТИЛФТАЛАТА

**Цель работы:** ознакомиться с реакциями этерификации.

Дибутилфталат – это известный пластификатор полимерных материалов, который получают при взаимодействии фталевого ангидрида с *n*-бутиловым спиртом. Синтез идет в две стадии с промежуточным образованием неполного эфира фталевой кислоты:



Первая стадия протекает относительно быстро и необратимо, а для смещения равновесия второй стадии в сторону образования полного эфира добавляют избыток спирта и образовавшуюся воду отгоняют в виде азеотропной смеси с *n*-бутанолом.

**Оборудование, реактивы и материалы:** колба круглодонная на 500 мл; ловушка Дина – Старка; обратный холодильник; электроплитка; лабораторный автотрансформатор; делительная воронка на 400 мл; прибор для атмосферной перегонки; фталевый ангидрид; *n*-бутиловый спирт;  $H_2SO_{4(конц)}$ ; бензол; карбонат натрия; хлорид кальция.

**Методика выполнения работы.** В колбу загружают 37 г фталевого ангидрида, 111 г *n*-бутилового спирта, 0,5 мл концентрированной серной кислоты и опускают керамические центры кипения. Колбу снабжают ловушкой Дина – Старка, к которой подсоединяют обратный холодильник. В холодильник подают воду и включают обогрев реакционной массы. Температуру нагрева регулируют автотрансформатором таким образом, чтобы реакционная масса кипела умеренно и количество конденсата, стекающего из обратного холодильника в сепаратор, составляло 1–2 капли в секунду. Вода, образующаяся в процессе этерификации, отгоняется в виде азеотропной смеси с *n*-бутиловым спиртом и накапливается в нижней части сепаратора.

Конец реакции определяют по прекращению выделения воды из конденсата, стекающего из обратного холодильника в сепаратор. В процессе этерификации должно выделиться не менее 4,5 мл воды.



По окончании опыта выключают обогрев реактора, реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, переливают в делительную воронку, добавляют 100 мл бензола и последовательно промывают 100 мл 5%-ного раствора карбоната натрия и 100 мл воды. После каждой промывки реакционной массе дают хорошо отстояться. Органический слой отделяют от воды, сливают в сухую коническую колбу и сушат над безводным хлористым кальцием. Фильтруют содержимое колбы в предварительно взвешенную на технических весах колбу для перегонки, определяют массу фильтрата, опускают в колбу центры кипения и отгоняют из реакционной массы все вещества, выкипающие до 150°C.

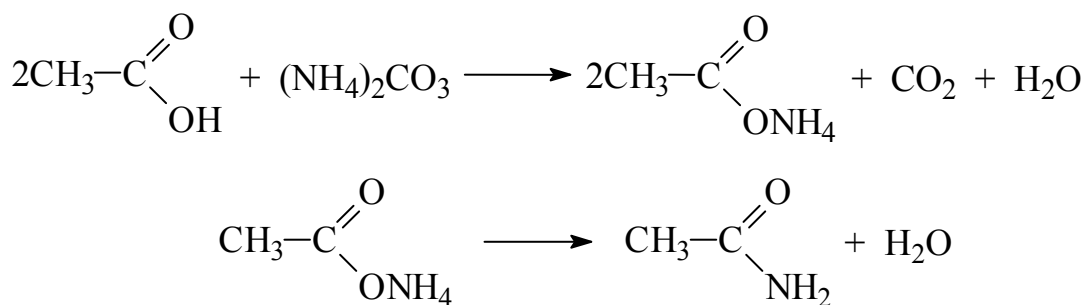
Остаток представляет собой достаточно чистый дибутилфталат. Его охлаждают до 40–50°C, переливают в предварительно взвешенную на технических весах колбу.

**Задание:** определить выход продукта по фталевому ангидриду и потери, а также массу, показатель преломления, кислотное и эфирное число дибутилфталата

## Лабораторная работа ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТАМИДА

**Цель работы:** ознакомиться с реакциями амидирования карбоновых кислот и их производных.

Ацетамид образуется в результате следующих реакций:



**Оборудование, реактивы и материалы:** колба круглодонная на 100 мл; дефлегматор; насадка; нисходящий воздушный холодильник; термометр 0–250°C; мерный цилиндр; электроплитка; лабораторный автотрансформатор; ледяная уксусная кислота; карбонат аммония; бензол; этилацетат.

**Методика выполнения работы.** В круглодонную колбу наливают 30 г уксусной кислоты и постепенно прибавляют 15 г углекислого аммония (при этом наблюдается вспенивание от выделения углекислого газа). В колбу бросают несколько кусочков керамики и присоединяют к небольшому дефлегматору с термометром и коротким воздушным холодильником.

Смесь нагревают 40–50 мин до слабого кипения, наблюдая, чтобы жидкость не перегонялась. Затем усиливают нагревание и, используя в качестве приемника мерный цилиндр, регулируют отгонку таким образом, чтобы за 10 мин отгонялось около 5 мл жидкости. При температуре паров  $160^{\circ}\text{C}$  удаляют воздушный холодильник и отводную трубку насадки вставляют непосредственно в сухой приемник, который погружают в чашку с холодной водой; продолжают перегонку и, при достижении температуры  $210^{\circ}\text{C}$ , меняют приемник (взамен него берут предварительно взвешенную коническую колбу) и перегоняют почти чистый ацетамид в пределах  $210\text{--}216^{\circ}\text{C}$ . Выход около 11 г,  $t_{\text{пл}} = 81\text{--}82^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} = 222^{\circ}\text{C}$ .

Вполне чистый продукт может быть получен перекристаллизацией сырого ацетамида из смеси 10 мл бензола с 3 мл этилацетата.

Ацетамид гигроскопичен, поэтому его нельзя оставлять открытым на воздухе.

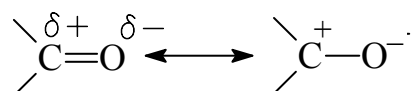
**Задание:** определить температуру плавления ацетамида.

## ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

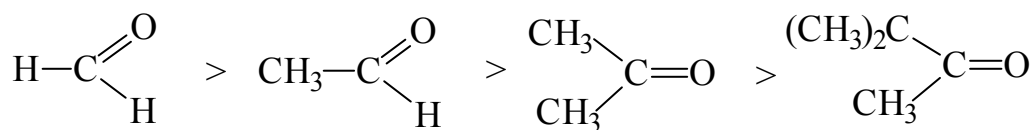
1. Особенности реакций взаимодействия карбоновых кислот со спиртами в жидкой среде.
2. Механизм реакций этерификации.
3. Особенности реакций этерификации в газовой фазе.
4. Какие реакции относятся к алкоголизу, ацидолизу, переэтерификации?
5. Условия протекания и механизм реакций амидирования.
6. Реакции, лежащие в основе синтеза дибутилфталата.
7. Как выделяют дибутилфталат и определяют его качество?
8. Условия синтеза ацетамида.

## IX. ПРОЦЕССЫ КОНДЕНСАЦИИ ПО КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЕ

Реакционная способность карбонильной группы обусловлена ее поляризацией, которая происходит за счет смещения пары  $\pi$ -электронов в направлении более электроотрицательного атома кислорода:

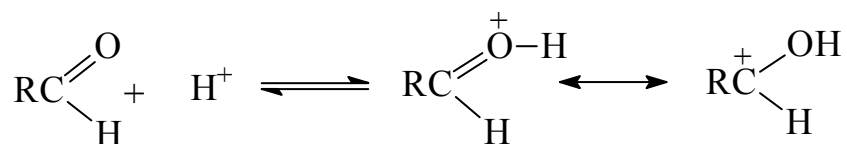


Чем сильнее поляризована связь  $\text{C}=\text{O}$  и больше положительный заряд на атоме углерода, тем выше способность карбонильных соединений к реакциям присоединения. Алкильные группы уменьшают положительный заряд и затрудняют нуклеофильную атаку на атом углерода карбонильной группы. Поэтому реакционная способность кетонов всегда ниже, чем у альдегидов, и уменьшается с удлинением и разветвлением алкильного заместителя при карбонильной группе:



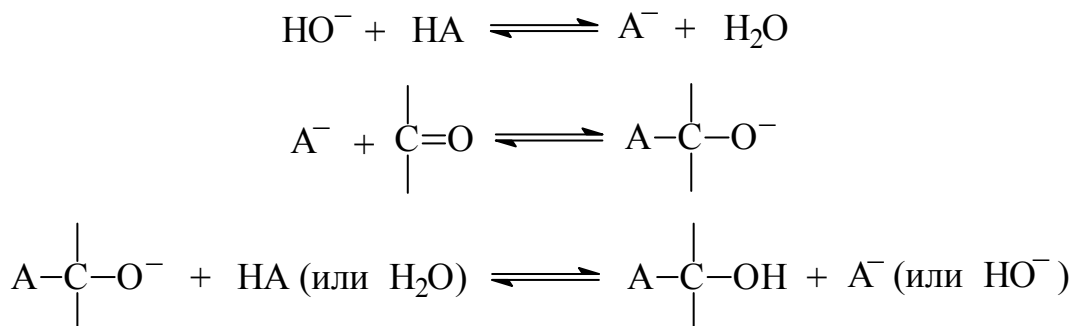
Процесс конденсации по карбонильной группе можно свести к двум основным типам:

1) реакции альдегидов и кетонов с основаниями – это соединения с неподеленными электронными парами на гетероатоме и  $\pi$ -электронными системами (алкены и арены). Активирование карбонильной группы достигается при помощи протонных кислот с образованием иона карбония:



2) реакция альдегидов и кетонов со слабыми кислотами ( $\text{HCN}$ ) и псевдокислотами (карбонильными и нитросоединениями, ацети-

леном и с другими веществами с активированными атомами водорода). В этом случае осуществляется катализ основаниями, превращающими кислотный реагент в сопряженное ему основание, которое становится сильным нуклеофилом, способным к прямой атаке карбонильного углерода:



Все реакции по карбонильной группе экзотермичны (тепловой эффект  $\sim 100$  кДж/моль). Сильно экзотермические и практически необратимые реакции протекают с соединениями, содержащими  $\pi$ -электронные системы. А реакции альдольной конденсации и реакции с азотистыми основаниями являются обратимыми и имеют сравнительно небольшой тепловой эффект ( $\sim 20\text{--}60$  кДж/моль). Однако последующие реакции конденсации или дегидратации могут влиять на тепловые эффекты и равновесие.

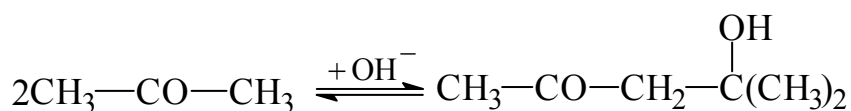
### **Лабораторная работа СИНТЕЗ ОКИСИ МЕЗИТИЛА (МЕТИЛИЗОБУТЕНИЛКЕТОНА)**

**Цель работы:** изучить реакции конденсации ацетона в диацетоновый спирт и дегидратации диацетонового спирта в окись мезитила.

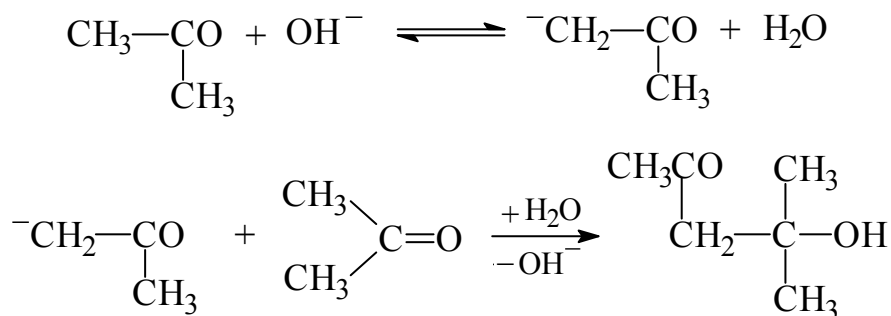
Окись мезитила – бесцветная маслянистая жидкость, растворима в спирте, эфире,  $t_{\text{кип}} = 131,4^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{пл}} = 59^\circ\text{C}$ .

Используется как растворитель, применяется для получения метилизобутилкетона, который является лучшим растворителем для лаков, а также используется как экстрагент при депарафинизации нефтепродуктов.

Окись мезитила получают из ацетона в две стадии. В начале две молекулы ацетона конденсируют в диацетоновый спирт при низкой температуре в присутствии щелочного катализатора:

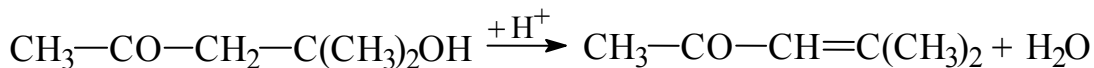


Конденсация ацетона идет в две стадии:



При альдольной конденсации кетонов их карбонильная группа менее склонна к присоединению, чем в случае конденсации альдегидов и общая скорость определяется скоростью второй стадии, а в первой – достигается равновесие.

Равновесная степень конверсии очень низка и при 20°C составляет около 12%, а при 0°C – 16%. Затем полученный диацетоновый спирт подвергают дегидратации в присутствии органических кислот:



Дегидратацию проводят при 100–220°C в присутствии, например, щавелевой кислоты.

**Оборудование, реактивы и материалы:** автотрансформатор; реле-регулятор; электромотор мешалки; обратный холодильник; термометр; контактный термометр; капельная воронка; реактор (круглодонная четырехгорловая колба из термостойкого стекла вместимостью 500 мл); ледяная баня и электроплитка; нисходящий холодильник; ацетон (чда); гидроксид кальция; щавелевая кислота; изопропилбензол; индикаторная бумага.

**Методика выполнения работы.** Перед началом опыта проверяют правильность сборки и герметичность всех соединений установки. Убеждаются в надежной работе механической мешалки.

Загружают в реактор 116 г ацетона, охлаждают его на ледяной бане до 5°C, добавляют 0,5 г тонкоизмельченного гидроксида кальция и выдерживают реакционную массу при этой температу-

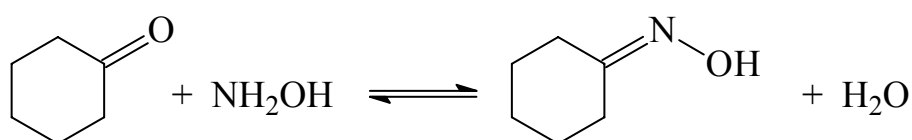
ре, энергично перемешивая ее в течение 1,5 ч. Затем гидроксид кальция нейтрализуют щавелевой кислотой до кислой реакции по лакмусовой бумаге. Ледяную баню заменяют электронагревателем, на место обратного холодильника устанавливают нисходящий холодильник, приливают 30 мл изопропилбензола и отгоняют непрореагировавший ацетон. После отгонки ацетона к остатку добавляют 5,4 г тонкоизмельченной щавелевой кислоты и поднимают температуру реакционной массы до 110°C, выдерживают при этой температуре 1 ч. По окончании реакции массу охлаждают, фильтруют в куб ректификационной колонны, осадок на фильтре промывают 20 мл изопропилбензола и перегоняют. Выделяют головную фракцию, выкипающую до 128°C, и фракцию окиси мезитила с пределами кипения от 122 до 131°C.

**Задание:** составить материальный баланс опыта; определить основные физико-химические свойства продукта (показатель преломления, температуру кипения); проанализировать продукт на содержание карбонильной группы и непредельных соединений.

## Лабораторная работа ПОЛУЧЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНОНОКСИМА

**Цель работы:** изучить реакцию конденсации карбонильных соединений с азотистыми основаниями.

В промышленности циклогексаноноксим получают конденсацией циклогексанона с гидроксиламином:



Из циклогексаноноксима перегруппировкой по Бекману синтезируют капролактамы – крупнотоннажный мономер для производства поликапроамида.

**Оборудование, реактивы и материалы:** механическая мешалка; водяная баня; электроплитка; прибор для перегонки в вакууме; трехгорлая колба на 500 мл; капельная воронка; термометр 0–100°C; циклогексанон; гидроксиламина гидрохлорид; ацетат натрия; диэтиловый эфир; сульфат натрия.

**Методика выполнения работы.** В полулитровой трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром и капельной воронкой, нагревают на водяной бане до 60°C раствор 35 г гидрохлорида гидроксиламина и 33 г кристаллического ацетата натрия в 140 мл воды. При перемешивании прибавляют (по каплям) 32 г циклогексанона, продолжают перемешивать еще 30 мин, затем охлаждают до 0°C и выделившийся оксим отсасывают. Водный слой 3 раза экстрагируют эфиром. Твердый оксим сушат в вакуум-эксикаторе, а эфирный раствор – сульфатом натрия. Эфир отгоняют, добавляют к остатку твердый оксим и перегоняют в вакууме ( $t_{\text{кип}} = 104^\circ\text{C}$  при 12 мм рт. ст.);  $t_{\text{пл}} = 90^\circ\text{C}$ ; выход 70%.

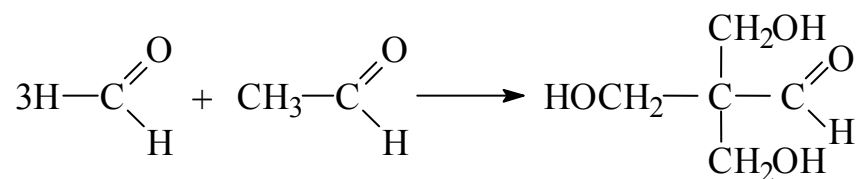
**Задание:** определить температуру плавления и выход циклогексаноноксима.

## Лабораторная работа ПОЛУЧЕНИЕ ПЕНТАЭРИТРИТА

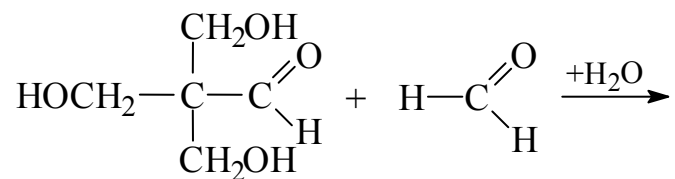
**Цель работы:** ознакомиться с реакциями типа альдольной конденсации и Канниццаро.

Пентаэритрит применяется для получения алкидных полимеров, пластификаторов, а также взрывчатого вещества пентрита  $\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_4$ .

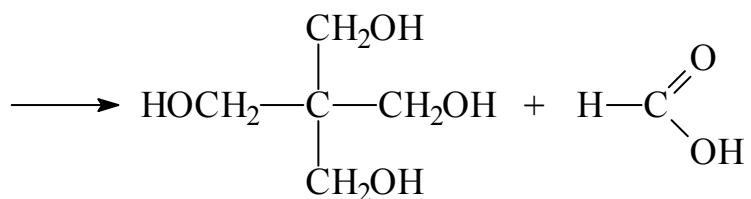
Альдегиды легко вступают в реакцию альдольной конденсации в роли карбонильных компонентов. Особенно реакционноспособен формальдегид. Он может давать продукты, в которых замещены все водородные атомы у  $\alpha$ -углеродного атома метиленового компонента, например:



Это метилольное соединение очень легко вступает в перекрестную реакцию Канниццаро, образуя пентаэритрит:







**Оборудование, реактивы и материалы:** механическая мешалка с гидрозатвором; термометр 0–100°C; водяная баня; электроплитка; колба четырехгорлая на 500 мл; капельная воронка; обратный холодильник; параформальдегид; водный раствор ацетальдегида; оксид кальция; серная кислота; активированный уголь.

**Методика выполнения работы.** В реакционную колбу к суспензии 16 г параформальдегида в 50 мл воды добавляют небольшими порциями при энергично работающей мешалке 3,6 г порошкообразного оксида кальция, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 50°C. Затем колбу охлаждают проточной водой до 15–20°C, снабжают обратным холодильником и капельной воронкой, через которую вводят по каплям 60 мл 1,6 М водного раствора ацетальдегида (содержит 4,2 г ацетальдегида). Поддерживают температуру не выше 20°C, затем в течение часа ее поднимают до 45°C и продолжают перемешивание еще 2 ч. Точно нейтрализуют реакционную смесь разбавленной серной кислотой (в качестве индикатора служит лакмус), охлаждают и фильтруют. В случае, если фильтрат имеет желтую окраску, добавляют 0,6 г активированного угля, перемешивают 5 мин и раствор вновь фильтруют.

Фильтрат, который должен быть бесцветным, упаривают на водяной бане в вакууме до начала выпадения кристаллов. Полученную суспензию помещают в холодильный шкаф на 1 ч, после чего отфильтровывают первую порцию кристаллов ( $t_{\text{пл}} \sim 237^\circ\text{C}$ ). Маточник упаривают далее и по описанной выше технологии получают вторую порцию продукта ( $t_{\text{пл}} = 242^\circ\text{C}$ ). Дальнейшим упариванием маточника получают третью порцию с  $t_{\text{пл}} = 249^\circ\text{C}$ .

Соединенные порции продукта перекристаллизовывают из воды. Путем соответственного упаривания маточных растворов получают вторую, третью и четвертую порции кристаллов. Общий выход продукта с  $t_{\text{пл}} = 258\text{--}260^\circ\text{C}$  составляет ~50% от теоретического. Чистый пентаэритрит имеет  $t_{\text{пл}} = 260^\circ\text{C}$ .

Пентаэритрит, полученный по вышеприведенной прописи, всегда содержит заметное количество дипентаэритритового эфира ( $t_{\text{пл}} = 221^\circ\text{C}$ ), который не удаляется при перекристаллизации из воды.

**Задание:** определить выход и температуру плавления пентаэритрита.

### **ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ**

1. Чем обусловлена реакционная способность карбонильной группы?
2. Основные типы процессов конденсации по карбонильной группе.
3. Реакции, лежащие в основе синтеза мезитила.
4. Условия конденсации циклогексанона с гидроксиламином.
5. Реакции, лежащие в основе синтеза пентаэритрита.
6. Как выделяют и очищают пентаэритрит?

## Х. ПРОИЗВОДСТВО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

---

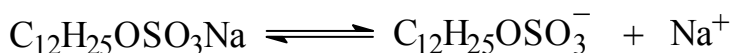
**Поверхностно активные вещества (ПАВ)** – дифильные соединения, содержащие в своем составе липофильный (маслорастворимый) углеводородный радикал и гидрофильную функциональную группу. Дифильное строение молекул ПАВ определяет их характерные коллоидные свойства: способность адсорбироваться на границе раздела фаз, снижая поверхностное (межфазное) натяжение, и ассоциировать в жидкой фазе с образованием мицелл различной структуры.

Гидрофобная часть молекулы ПАВ может быть линейной или разветвленной. Полярная группа, как правило, но не всегда, присоединена к концу алкильной цепи, которая содержит обычно от 8 до 18 атомов углерода. Степень разветвленности цепи, положение полярной группы и длина цепи – важнейшие параметры, определяющие физико-химические свойства ПАВ. Также неполярные гидрофобные группы ПАВ могут быть насыщенными и ненасыщенными, включающими небольшие полярные группы алифатическими радикалами.

Функцию гидрофобной основы углеводородных ПАВ могут выполнять также алкилбензолы, алкилфенолы, остатки стероидных спиртов и кислот, полиоксипропиленовые блоки.

В зависимости от природы функциональной группы и ее способности к диссоциации на ионы различают: неионогенные (т. е. не диссоциирующие на ионы), анионные, катионные и амфолитные ПАВ.

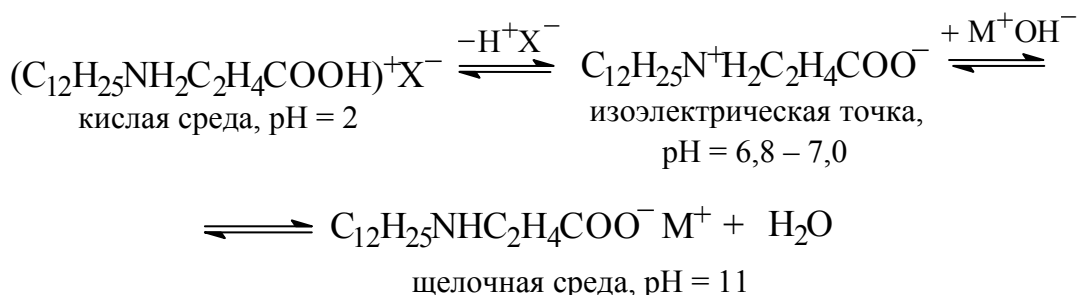
При диссоциации анионные ПАВ образуют в воде поверхностно-активный анион и гидратированный катион, например катион щелочного металла или аммония:



У катионных ПАВ, наоборот, ответственность за поверхностную активность несет катион:



Амфотерные (амфолитные) ПАВ отличаются тем, что обладают двумя заряженными фрагментами в органической части молекулы. Амфолитные ПАВ могут существовать в виде трех различных структур в кислых и в основных системах и в изоэлектрической точке:



здесь  $\text{M}^+$  – катион щелочного металла;  $\text{X}^-$  – анион.

В зависимости от сырья, из которого получают ПАВ, их можно разделить на два класса: олеохимические и нефтехимические. Олеохимические ПАВ производят из возобновляемого сырья, обычно из растительных масел. Для нефтехимических ПАВ сырьем являются продукты переработки нефти. Часто сырьем для ПАВ одновременно служат растительные масла и продукты нефтехимии. Этоксильированные жирные кислоты – один из многочисленных тому примеров.

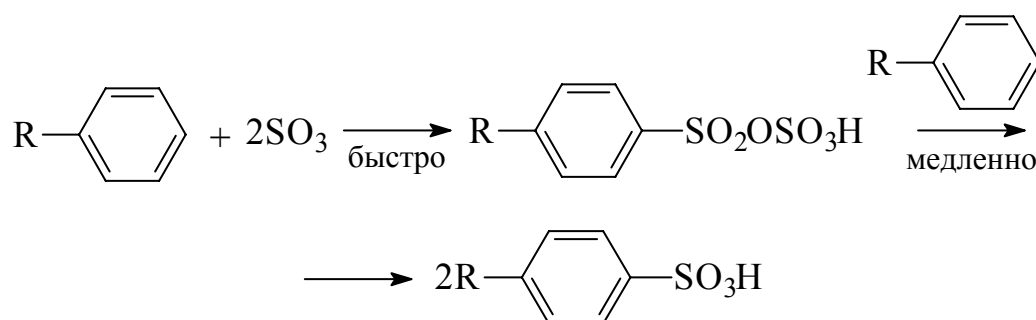
Методы синтеза ПАВ в большинстве случаев основаны на последовательном проведении общеизвестных реакций органической химии. Выбор методов синтеза обусловлен не только простотой проведения реакции, но и возможностью получения более чистых продуктов. Требования к степени чистоты ПАВ определяются областями их применения.

**Анионные ПАВ (АПАВ).** Это самый распространенный класс ПАВ. Главная причина их популярности – простота и низкая стоимость производства. Полярными группами в анионных ПАВ обычно служат карбоксилатные ( $-\text{OCH}_2\text{COO}^-$ ), сульфатные ( $-\text{OSO}_3^-$ ), сульфонатные ( $-\text{SO}_3^-$ ) и фосфатные ( $-\text{OPO}_3^{2-}$ ) группы. В качестве противоионов чаще всего выступают ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и различные протонированные алкиламины. Ионы натрия и калия усиливают растворимость ПАВ в воде, в то время как ионы кальция и магния способствуют увеличению растворимости ПАВ в масляной фазе. Протонированные амины и алканолламины обеспечивают растворимость ПАВ в обеих фазах.

Мыла составляют огромный класс А ПАВ. Они производятся путем омыления природных масел и жиров. Обычно мылами называют соли щелочных металлов карбоновых кислот, получаемых из животных жиров или растительных масел. Главный недостаток – чувствительность к жесткой воде, что и определило необходимость создания синтетических А ПАВ.

Наиболее распространены среди синтетических анионных ПАВ алкилбензолсульфонаты. Они широко используются в моющих средствах бытового назначения, а также в самых разных областях промышленности. Их получают в процессе сульфирования алкилбензолов. В крупномасштабном синтезе в качестве сульфлирующего агента чаще всего используется триоксид серы, но возможно применение и других веществ, например серной кислоты, олеума, хлорсульфоновой или амидосульфоновой кислот.

Процесс получения алкилбензолсульфонатов состоит из нескольких стадий. На первой стадии процесса образуется пиросульфоновая кислота, которая медленно и самопроизвольно реагирует далее, образуя сульфоновую кислоту:



R – алкильная группа, обычно содержащая 12 атомов углерода.

Затем сульфоновую кислоту нейтрализуют каустической содой, при этом образуется соль алкилбензолсульфоната. Ввиду большого объема алкильных заместителей образуются почти исключительно *n*-сульфо кислоты. Алкилбензолсульфонаты с разветвленной углеводородной цепочкой растворяются в воде лучше, чем алкилбензолсульфонаты с прямой цепочкой, но их моющие свойства хуже, а способность к биохимическому разложению ниже. Поэтому в настоящее время применяются преимущественно линейные производные.

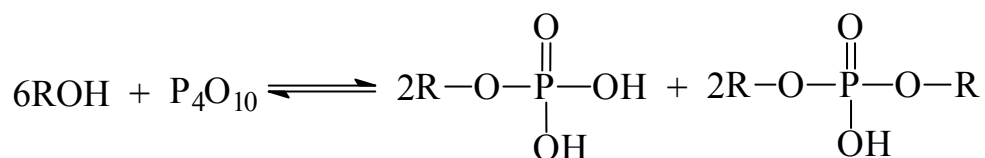
При перемещении бензольного кольца к центру алкильной цепи моющее действие уменьшается, а растворимость в воде увеличивается. Такие соединения дают хорошую пену. Максимум

моющего действия наблюдается при присоединении бензола к третьему атому углеродоалкильной цепи.

Другим типом сульфонатных ПАВ выступают сульфонаты парафинов и  $\alpha$ -олефинов. Сульфонаты парафинов получают, как правило, по реакциям сульфохлорирования или сульфоокисления парафиновых углеводородов диоксидом серы и кислородом при облучении ультрафиолетовым светом. Сульфонаты  $\alpha$ -олефинов получают по реакции линейных  $\alpha$ -олефинов с триоксидом серы. В результате образуется смесь алкенсульфонатов (60–70%), 3- и 4-гидроксилалкилсульфонатов (~30%) и некоторого количества дисульфонатов и других веществ.

Сульфонатные ПАВ, получаемые сульфированием лигнина, нефтяных фракций, алкилнафталинов или других дешевых углеводородных фракций, находят широкое промышленное применение в качестве диспергаторов, эмульгаторов, деэмульгаторов, пеногасителей, смачивателей и т. д.

Фосфатсодержащие анионные ПАВ, например алкилфосфаты или этоксилированные алкилфосфаты, получают обработкой жирных спиртов или этоксилированных спиртов фосфорилирующим агентом. Обычно для этого используют пентаоксид фосфора  $P_4O_{10}$ . В результате реакции получается смесь моно- и диэфиров фосфорной кислоты, причем относительные доли этих веществ контролируются соотношением реагентов и количеством воды в реакционной смеси:



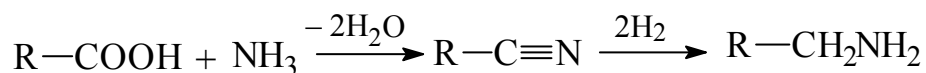
В качестве фосфорилирующего агента для производства алкилфосфатных ПАВ можно использовать оксихлорид фосфора  $POCl_3$ , при этом также образуется смесь моно- и диэфиров фосфорной кислоты.

Фосфатные ПАВ используются в металлообрабатывающей промышленности, а также в качестве эмульгаторов в составах композиций для защиты растений.

**Катионные ПАВ (КПАВ).** Большинство катионных ПАВ содержат атом азота, несущий положительный заряд, т. е. относятся к аминам или четвертичным аммониевым соединениям (ЧАС). Наиболее важными катионными соединениями для использования в качестве ПАВ являются четвертичные соединения азота, так как

они нечувствительны к изменениям pH. Так как амины проявляют свойства ПАВ только в протонированном состоянии, то их нельзя использовать при высоких значениях pH.

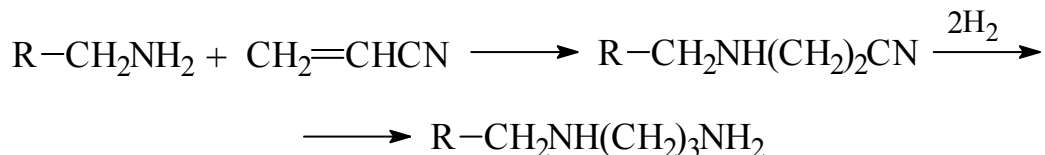
Синтез четвертичных аммониевых ПАВ проходит через образование нитрильных соединений. Жирная кислота реагирует с аммиаком при повышенной температуре, давая соответствующий нитрил. Эта стадия проходит через стадию образования промежуточного амида. Нитрил затем гидрируется до первичного амина в присутствии катализатора (кобальта или никеля):



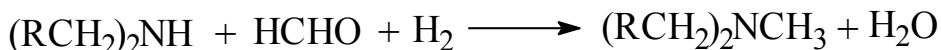
Вторичные амины получают либо непосредственно из нитрила, либо в две стадии из первичного амина. В одностадийном процессе, который проходит, по-видимому, через образование промежуточного имина, аммиак для облегчения образования вторичного амина постоянно удаляют из реакционной смеси:



Первичные амины с помощью цианоэтилирования превращаются в длинноцепочечные 1,3-диамины:



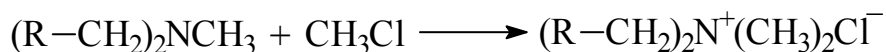
Первичные или вторичные длинноцепочечные амины можно метилировать и превращать в третичные амины, например по реакции с формальдегидом в восстановительных условиях:



В качестве алкилирующего агента для превращения первичных и вторичных аминов в третичные типа  $\text{R}-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$  и  $(\text{R}-\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  можно также использовать этиленоксид.

ЧАС обычно получают из третичных аминов по реакции с подходящим алкилирующим агентом, например с хлористым или бромистым метилом или диметилсульфатом, причем выбор реагента определяет противоион ПАВ:





ЧАС со сложноэфирными группами представляют собой новый класс экологически безопасных ПАВ.

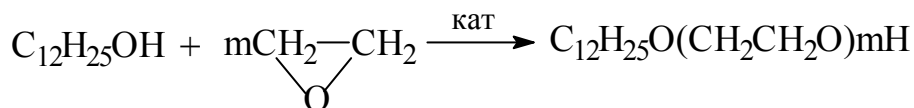
Азотсодержащие соединения составляют основную массу катионных ПАВ, но существуют также фосфониевые, сульфониевые и сульфоксониевые ПАВ.

Катионные ПАВ, как правило, несовместимы с анионными ПАВ. Они более токсичны для водной среды по сравнению с ПАВ других классов, так как устойчивы к гидролизу. Катионные ПАВ сильно адсорбируются на любых поверхностях, но их главное использование связано со способностью адсорбироваться на отрицательно заряженных поверхностях (металлы, минералы, пластики, волокна, клеточные мембраны и т. д.). Они применяются в качестве антикоррозионных агентов, диспергаторов, антистатических агентов, смягчителей, кондиционеров, бактерицидов.

**Неионогенные ПАВ (НПАВ).** В качестве полярных групп содержат либо полиэфирные, либо полигидроксильные фрагменты. В подавляющем большинстве неионогенных ПАВ присутствуют оксиэтиленовые группы, получаемые полимеризацией этиленоксида. Наиболее распространены ПАВ с числом оксиэтиленовых звеньев в полярной цепи от 5 до 10. Этоксילирование обычно проводят в щелочных средах. Этоксилировать можно любое вещество, содержащее активный водород. Обычно в качестве исходных веществ для получения оксиэтиленовых НПАВ служат алифатические спирты, алкилфенолы, жирные кислоты и алифатические амины.

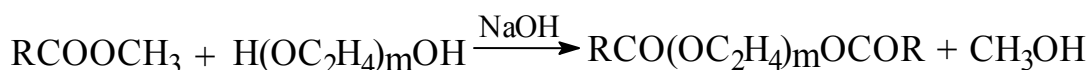
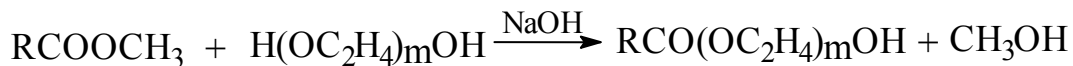
Наиболее важным типом НПАВ являются этоксилированные алифатические спирты. Они используются в составе жидких и порошкообразных моющих средств и широко применяются в промышленности. В частности, они используются в качестве стабилизаторов эмульсий типа «масло в воде».

Технология их промышленного получения основана на реакции присоединения окиси этилена, катализируемой кислотой или щелочью, к реакционноспособному гидроксилсодержащему соединению (спирту):



Также широко используются полиэтиленгликолевые эфиры алифатических кислот, которые получают непосредственной кон-

денсацией кислот, их глицеридов, метиловых эфиров, хлорангидридов с полиэтиленгликолем. При этом в зависимости от условий реакции и соотношения реагентов могут преимущественно образовываться как моно-, так и диэфиры:



Многие типы НПАВ, помимо того, что используются как таковые, служат промежуточными продуктами для производства ПАВ других классов.

НПАВ, как правило, хорошо совместимы с ПАВ других классов, нечувствительны к жесткой воде, на их физико-химические свойства мало влияют электролиты. Физико-химические свойства этоксилированных соединений сильно зависят от температуры.

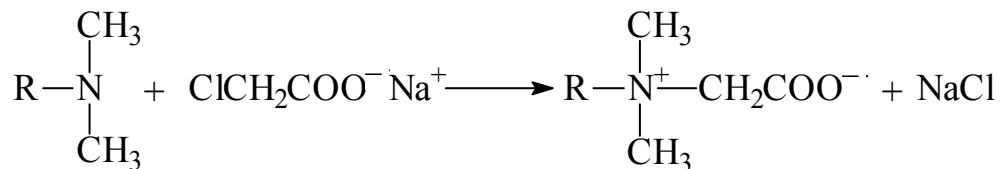
**Амфолитные ПАВ.** Заряды амфолитного ПАВ изменяются в зависимости от pH, при этом при переходе от кислых к щелочным pH изменяется тип ПАВ от катионного до анионного. Изменение заряда с изменением pH амфолитного ПАВ, естественно, влияет на такие его свойства, как пенообразующая и смачивающая способности, моющее действие.

При некоторых значениях pH, называемых изоэлектрической точкой, молекулы амфолитных ПАВ существуют как дипольные сбалансированные ионы.

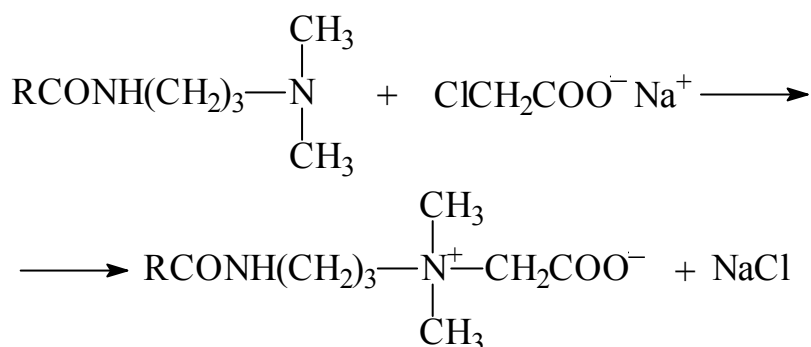
Значение pH изоэлектрической точки может колебаться в широком интервале в зависимости от константы ионизации амфолитного ПАВ. В изоэлектрической точке заряды равны и молекула амфолитного ПАВ представляет собой цвиттерион, а физико-химические свойства аналогичны свойствам неионогенных ПАВ. Ниже и выше изоэлектрической точки происходит постепенный сдвиг к катионному или анионному характеру ПАВ соответственно. Типичными представителями амфолитных ПАВ являются N-алкилпроизводные простых аминокислот (например, глицина ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ), бетаина ( $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ ), аминопропионовой кислоты ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ )). Такие ПАВ получают не из аминокислот, а по реакции длинноцепочечных аминов с хлорацетатом натрия или с производными акриловой кислоты, при этом образу-

ются структуры с одним или двумя атомами углерода соответственно между азотом и карбоксилатной группой.

Схема реакции получения производного бетаина из алкилдиметиламина и монохлорацетата:



Производные амидобетаина получают аналогично исходя из амидоамина:



Амфолитные ПАВ – это самый небольшой класс ПАВ (редко используются ввиду высокой стоимости), совместимы со всеми другими типами ПАВ, нечувствительны к жесткой воде, стабильны в кислой и щелочной средах.

Амфолитные ПАВ характеризуются очень хорошими дерматологическими свойствами, не раздражают глаза и поэтому часто используются в составе шампуней и косметических средств. Поскольку суммарный заряд молекул таких ПАВ равен нулю, они, как и неионогенные ПАВ, не теряют своих свойств в композициях с высоким содержанием электролита. Традиционно они применяются в составе щелочных чистящих средств.

### **Лабораторная работа** **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОМУТНЕНИЯ** **НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ**

**Цель работы:** определить точки помутнения неионогенных ПАВ, изучить влияние электролита на температуру помутнения.

Для неионогенных ПАВ отличительным является снижение растворимости при повышенных температурах ввиду дегидратации оксиэтильных групп. При определенной температуре, известной как температура помутнения ( $t_n$ ), происходит расслоение системы на органическую (концентрат ПАВ с незначительным содержанием воды) и водную фазу с низким содержанием молекулярно растворенного ПАВ. Этот переход носит обратимый характер, т. е. при  $t < t_n$  система вновь становится однородной и прозрачной. Температура помутнения зависит от состава углеводородного радикала и степени оксиэтилирования ПАВ. Как правило, значение  $t_n$  уменьшается с ростом длины углеводородной цепи и/или уменьшением числа оксиэтильных групп.

**Оборудование, реактивы и материалы:** пробирки; колбы с крышками; термометр; термостат; образец НПАВ (0,1%-ный водный раствор); хлорид натрия (5%-ный водный раствор).

**Методика выполнения работы.** Для определения точки помутнения готовят растворы в соответствии с табл. 2.

Таблица 2

Составы рабочих растворов

Состав	Раствор			
	1	2	3	4
Объем раствора ПАВ, мл	1,0	1,0	1,0	1,0
Объем раствора NaCl, мл	–	2,0	4,0	6,0
Объем дистиллированной воды, мл	9,0	7,0	5,0	3,0

Исследуемый раствор в количестве 5–8 мл заливают в пробирку. Пробирку опускают в термостат с горячей водой (85–90°C) и при встряхивании медленно нагревают раствор. Ячейку периодически вытаскивают и рассматривают на просвет для выявления помутнения раствора или расслоения фаз. Записывают температуру раствора во время помутнения. Затем пробирку вынимают из термостата и охлаждают на воздухе, периодически встряхивая, и снова отмечают температуру по термометру, при прозрачном растворе. Испытание проводят три раза. Найденные значения температур не должны отличаться более чем на 3–5°C. Определяют температуру помутнения для остальных растворов. Данные заносят в табл. 3.

Таблица 3

**Результаты измерений температуры помутнения растворов ПАВ**

Концентрация хлорида натрия, % мас.	0,0	1,0	2,0	3,0
Температура помутнения, °С при подъеме температуры $t_1$ при снижении температуры $t_2$				
Температура помутнения $t_n = 0,5(t_1 + t_2)$				

**Задание:** провести анализ полученных данных и объяснить влияние неорганических солей на температуру помутнения растворов оксиэтилированных ПАВ.

**Лабораторная работа  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ  
РАСТВОРА ПОЛИАМФОЛИТА**

**Цель работы:** ознакомиться со способом определения изоэлектрической точки.

При изменении pH растворов полиамфолита может изменяться не только величина, но и знак заряда полиионов. Поэтому для них зависимость свойств растворов от pH имеет вид с минимумом или максимумом в изоэлектрической точке и еще с двумя экстремумами в кислой и щелочной областях pH.

Желатина представляет собой продукт переработки коллагена – распространенного в природе белкового вещества. В молекулах желатины содержатся как кислотные (карбоксильные), так и основные (амино) группы. Поэтому в водных растворах желатина проявляет свойства, присущие амфолитным полиэлектролитам, т. е. происходит ионизация кислотных и основных групп:



Степень диссоциации ионогенных групп желатины зависит от pH среды и ионной силы раствора.

**Оборудование, реактивы и материалы:** конические колбы на 50 мл; пипетки емкостью 10 мл; капиллярный вискозиметр; секундомер; pH-метр; термостат; 1,5%-ный (мас.) раствор полиам-

фолита (желатины); 0,05 М соляная кислота; 0,01 М раствор гидроксида калия.

**Методика выполнения работы.** В пронумерованные колбы вносят пипеткой по 10 мл охлажденного до комнатной температуры и отфильтрованного раствора желатины. После этого в колбы добавляют растворы соляной кислоты, щелочи и деионизированной воды в объемах, представленных в табл. 4.

Таблица 4

**Составы рабочих растворов**

Номер колбы	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем HCl, мл	10	6	3	1	0,4	–	–	–	–
Объем раствора KOH, мл	–	–	–	–	–	–	2	5	10
Объем воды, мл	–	4	7	9	9,6	10	8	5	–

Вначале определяют pH деионизированной воды, после чего измеряют pH всех приготовленных растворов. Измерения проводят в стаканчике, в который опускают стеклянный электрод и наливают 15–20 мл исследуемой жидкости. После каждого измерения pH стаканчик и электрод тщательно промывают водой. По окончании измерений pH растворы переносят обратно в колбы.

Затем определяют вязкость растворителя и растворов. Для этого используют капиллярный вискозиметр. Относительную вязкость растворов желатины рассчитывают по формуле

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0},$$

где  $\eta$  и  $\eta_0$  – вязкость раствора и растворителя;  $\tau$  и  $\tau_0$  – время истечения раствора и растворителя.

Экспериментальные и расчетные данные записывают в табл. 5 и показывают преподавателю. По его указанию проводят дополнительные измерения. По полученным данным строят график зависимости относительной вязкости от pH раствора и по минимуму на кривой определяют изоэлектрическую точку желатины.

Таблица 5

**Результаты измерения pH и вязкости растворов желатины  
для определения изоэлектрической точки**

№ образца	pH раствора	Время истечения $\tau$ , с	Относительная вязкость $\eta_{\text{отн}}$

**Задание:** построить график зависимости относительной вязкости от pH раствора. Определить изоэлектрическую точку амфолитного ПАВ.

## Лабораторная работа СИНТЕЗ СУЛЬФОНОЛА

**Цель работы:** получить анионоактивное ПАВ.

**Оборудование, реактивы и материалы:** трехгорлая колба; капельная воронка; механическая мешалка; термометр; водяная баня; фракция алкилбензолов 260–340°C; олеум, содержащий 20% SO<sub>3</sub>; 35%-ный водный раствор гидроксида натрия.

**Методика выполнения работы.** В трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, механической мешалкой и термометром, загружают 30 г алкилбензола и включают мешалку.

Колбу помещают в ледяную баню и, охладив до 7–10°C, подают в нее из капельной воронки олеум в количестве 1,25–1,40 мас. ч на 10 мас. ч продукта (~40 г). Олеум подают с такой скоростью, чтобы температура в колбе не поднималась выше 20°C. Окончив подачу олеума, продукт дополнительно перемешивают 1 ч при температуре 20°C.

Для проверки полноты сульфирования часть сульфомассы помещают в пробирку и растворяют в воде. Если раствор мутнеет, то перемешивание продолжают еще 0,5 ч, после чего снова берут пробу на полноту сульфирования. Во время опыта ведут наблюдения за системой.

По окончании сульфирования приступают к следующей стадии синтеза нейтрализации, предварительно разбавив сульфомассу водой в той же колбе, не прекращая охлаждения и перемешивания.

Сульфомассу разбавляют водой при охлаждении и перемешивании постепенно, чтобы температура не поднималась выше 60°C. При этом сульфомасса расслаивается, внизу собирается разбавленная серная кислота. Для того, чтобы расслоение произошло, разбавление ведут так, чтобы концентрация серной кислоты в нижнем слое была 70–80% (обычно отбирают пипеткой 3–4 мл нижнего слоя и определяют содержание кислоты). Вместо воды можно добавлять лед. После разбавления мешалку останавливают, кислотный слой отделяют, а сульфомассу нейтрализуют 35%-ным водным раствором NaOH при энергичном перемешивании и охла-



ждении, не допуская повышения температуры выше 50°C (повышение температуры ухудшает цвет пасты сульфонола).

После удаления кислотного слоя реакционная смесь охлаждается быстрее. Реакционная смесь при нейтрализации постепенно светлеет и изменяет цвет до светло-желтого или белого. В конце нейтрализации паста сульфонола становится густой и мешалкой не перемешивается. Массу выливают в стакан или фарфоровую чашку и заканчивают нейтрализацию при перемешивании стеклянной палочкой, доводя продукт до нейтральной либо слабощелочной реакции ( $\text{pH} \sim 7,0-7,5$ ). После нейтрализации пасту сульфонола сушат.

Сушку проводят при 80–90°C в вакуумном сушильном шкафу при остаточном давлении 0,026–0,052 МПа (200–400 мм рт. ст). Пасту кладут тонким слоем. Высушенный продукт измельчают в ступке до порошкообразного состояния. При отсутствии вакуумного шкафа пасту несколько дней сушат в обычном шкафу, затем взвешивают и анализируют.

**Задание:** определить выход и состав сульфонола.

## **Лабораторная работа ПОЛУЧЕНИЕ МЫЛ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ И КАНИФОЛИ**

**Цель работы:** изучить реакции омыления синтетических жирных кислот и канифоли.

**Оборудование, реактивы и материалы:** химический стакан; механическая мешалка; термометр; технические жирные кислоты (или канифоль); гидроксид калия; дистиллированная вода.

**Методика выполнения работы.** Омыление технических образцов синтетических жирных кислот (СЖК) и канифоли проводят нагреванием в водном растворе щелочи. Количество кислот берут с таким расчетом, чтобы получить ~15%-ный раствор мыла. Нужное количество щелочи рассчитывают по кислотному числу СЖК (кислотное число – количество щелочи КОН в миллиграммах, необходимое для омыления 1 г продукта). Для обеспечения некоторой избыточной щелочности, требуемой для предотвращения гидролиза мыла, навеску щелочи увеличивают на 0,5–1,0% от расчетного количества. Омыление проводят на водяной бане в химическом стакане вместимостью 1 л, снабженном мешалкой.

Чтобы получить 500 г 15%-ного раствора мыла СЖК, в стакан помещают навеску щелочи, не содержащей карбоната, необходимую для омыления 75 г СЖК (с 1%-ным избытком). Навеску растворяют в 425 мл дистиллированной воды, раствор нагревают до 60–70°C. В горячий раствор щелочи небольшими порциями вносят взятую навеску СЖК. После внесения всего количества СЖК нагревание продолжают в течение 1,5 ч при 60–70°C и перемешивании.

Аналогичным образом омыляют канифоль. Процесс проводят при температуре 90°C в течение 3 ч.

**Задание:** определить выход мыла и проанализировать его состав.

### **Лабораторная работа ОЧИСТКА НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ ОТ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ**

**Цель работы:** изучить способ очистки неионогенных ПАВ.

В технических образцах оксиэтилированных НПАВ независимо от способа их получения наряду с целевыми соединениями присутствуют в качестве примесей следы катализатора, некоторое количество исходного непрореагировавшего компонента и свободные полиэтиленгликоли (ПЭГ) – побочный продукт реакции оксиэтилирования, а также непрореагировавшие исходные вещества и продукты разложения катализаторов.

Один из способов очистки НПАВ от примесей состоит в экстрагировании из него водой ПЭГ и других водорастворимых компонентов при температуре выше температуры помутнения ПАВ ( $t_n$ ). Метод используют для тех НПАВ, у которых  $t_n$  меньше 100°C. В случае НПАВ с более высокой  $t_n$  нагревание водных растворов ПАВ осуществляют в запаянных ампулах или в присутствии неорганических солей, вводимых для понижения температуры помутнения. В любом случае нагревание водного раствора НПАВ до температуры, несколько превышающей  $t_n$ , приводит к фазовому разделению вследствие потери растворимости НПАВ. Нижний слой – фаза НПАВ с небольшим количеством растворенной воды, верхний – водный раствор ПЭГ и других водорастворимых компонентов (в том числе НПАВ в молекулярно-дисперсионном состоянии).

**Оборудование, реактивы и материалы:** круглодонная колба; обратный холодильник; электроплитка; сушильный шкаф; образец технического неионогенного ПАВ; дистиллированная вода.

**Методика выполнения работы.** Готовят 0,5 л 15%-ного раствора НПАВ. Раствор нагревают на электроплитке в колбе с обратным холодильником до тех пор, пока не произойдет расслоение. После этого колбу снимают с плитки и сливают водный слой, погрузив в него резиновую трубку до границы раздела.

В результате первой отмывки лишь часть водорастворимых веществ переходит в верхний водный слой, поэтому процесс экстракции следует повторить. С этой целью определяют по сухому остатку НПАВ в нижнем слое и добавляют такое количество дистиллированной воды, чтобы концентрация НПАВ опять составила ~15%. Колбу вновь нагревают до расслоения раствора, после чего слои разделяют. Всю операцию проводят третий раз. Трехкратной очистки достаточно для практически полного удаления полиэтиленгликолей из НПАВ.

Для определения сухого остатка ~0,5 г вещества помещают на взвешенное часовое стекло, сушат до постоянной массы в сушильном шкафу при 100–105°C и рассчитывают концентрацию (%) по формуле

$$c = \frac{a_2}{a_1} \cdot 100,$$

где  $a_1$  и  $a_2$  – соответственно масса вещества до и после высушивания.

**Задание:** определить содержание полиэтиленгликолей в образце НПАВ; рассчитать содержание сухого вещества в образце НПАВ.

## **Лабораторная работа ОЧИСТКА ТЕХНИЧЕСКИХ ПАВ, СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФОГРУППУ**

**Цель работы:** изучить способы очистки анионных ПАВ.

Технические анионактивные ПАВ – соли сульфоновых кислот и сульфозэфиров (алкил-, алкилбензол- и алкилнафталинсульфонаты, алкилсульфаты) – содержат органические и неорганические примеси (электролиты несulfифицированные соединения, побочные продукты реакции).

**Оборудование, реактивы и материалы:** фарфоровая чашка; воронка Бюхнера; делительная воронка; водяная баня; электроплитка; образец ПАВ; этиловый спирт; изопропиловый спирт; эфир; ацетон; петролейный эфир.

**Методика выполнения работы. Очистка от электролитов.** Навеску технического образца ПАВ (~30 г) растворяют в 500 мл этилового спирта. Раствор отфильтровывают от солей через складчатый фильтр или воронку Бюхнера под пониженным давлением (с помощью водоструйного насоса). Из фильтрата на водяной бане отгоняют этиловый спирт (2/3 объема), остаток переносят в фарфоровую чашу и выпаривают досуха в вытяжном шкафу на водяной бане. Сухой остаток повторно экстрагируют, растворяя в минимальном количестве смеси ацетон – эфир (1 : 1) и фильтруют раствор. Отогнав большую часть растворителя на водяной бане, остаток выпаривают досуха в фарфоровой чашке под тягой. Необходимо пользоваться плиткой с закрытой спиралью. Поблизости не должно быть открытого огня.

**Очистка от неорганических примесей.** Сухой препарат растворяют в смеси спирт – вода (1 : 1) с таким расчетом, чтобы получился ~10%-ный раствор. В делительной воронке экстрагируют раствор несколько раз петролейным эфиром ( $t_{\text{кип}} = 50\text{--}70^\circ\text{C}$ ). Экстрагирование повторяют 2–3 раза. Из верхнего слоя отгоняют на водяной бане растворитель.

По окончании процесса экстрагирования отгоняют часть растворителя, остаток выпаривают на водяной бане, окончательное высушивание препарата осуществляют в вакуумном шкафу при температуре  $\sim 100^\circ\text{C}$  и пониженном давлении.

**Задание:** очистить образец ПАВ от примесей.

## **Лабораторная работа ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ НЕИОНОГЕННОГО ПАВ**

**Цель работы:** ознакомиться со способом фракционирования НПАВ.

При конденсации окиси этилена с органическими веществами, содержащими подвижный атом водорода, образуется смесь полимергомологов – полиэтиленгликолевых эфиров с различной длиной оксиэтилированной цепочки. Свойства НПАВ заметно зависят от степени оксиэтилирования. Поэтому представляет большой интерес получение индивидуальных НПАВ либо разделение смеси полимергомологов на фракции с узким распределением по степени оксиэтилирования.

Синтез индивидуальных НПАВ представляет значительные трудности. Обычно прибегают к различным методам фракционирования оксиэтилированных соединений (дробное осаждение, адсорбционное или оксиэтилированное фракционирование).

**Оборудование, реактивы и материалы:** водяная баня; делительная воронка; образец НПАВ (например, ОП-10); бензол; петролейный эфир ( $t_{\text{кип}} = 70\text{--}100^\circ\text{C}$ ).

**Методика выполнения работы.** Образец НПАВ очищают от полигликолей, расплавляют на водяной бане. В делительную воронку на 0,5 л вносят 100 мл жидкого НПАВ и такой же объем смеси бензола и петролейного эфира в соотношении 1 : 9. Закрывают воронку стеклянной притертой пробкой, взбалтывают содержимое в течение 5–6 мин, после чего закрепляют воронку в штативе и выдерживают до полного расслоения системы. Если нижний слой (НПАВ с солюбилизированным растворителем) затвердел, осторожно подогревают воронку в стакане с горячей водой до расплавления ПАВ. Затем сливают нижний слой в фарфоровую чашку и удаляют из него растворитель выпариванием на кипящей водяной бане под тягой. НПАВ возвращают в делительную воронку, предварительно замерив его объем.

Из верхнего слоя отгоняют на водяной бане растворитель. Выделенную фракцию переносят в фарфоровую чашу и удаляют из нее остатки растворителя выпариванием на водяной бане под тягой.

К НПАВ в делительной воронке приливают равный объем смеси бензол – петролейный эфир в соотношении 2 : 8 и повторяют все операции, описанные выше. Затем экстракцию осуществляют последовательно смесями бензол – петролейный эфир в соотношении компонентов 3 : 7; 5 : 5; 7 : 3; 9 : 1.

Все выделенные фракции после выпаривания растворителя на водяной бане выдерживают 3–4 ч в вакуумном шкафу при температуре  $\sim 50^\circ\text{C}$  и пониженном давлении для более полного удаления растворителей.

В целях более экономного расходования реактивов можно повторно использовать растворитель после отгонки от ПАВ. Состав отогнанной смеси определяют, пользуясь калибровочным графиком зависимости показателя преломления смеси от концентрации бензола. При этом готовят серию растворов (по 10 мл) смеси петролейного эфира и бензола с нарастающим содержанием последнего: 0,02; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 объемные доли.

**Задание:** определить фракционный состав НПАВ.

## Лабораторная работа СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ И СТЕПЕНИ ОКСИЭТИЛИРОВАНИЯ НЕИОНОГЕННОГО ПАВ

**Цель работы:** определить молекулярную массу и среднюю степень оксиэтилирования НПАВ по поглощению в УФ-области.

**Оборудование, реактивы и материалы:** мерная колба вместимостью 100 мл; спектрофотометр; образец НПАВ; этиловый спирт; дистиллированная вода.

**Методика выполнения работы.** На аналитических весах взвешивают навеску (0,1–0,2 г) исследуемого вещества, предварительно очищенного от полиэтиленгликолей. Растворяют навеску в 40–50 мл дистиллированной воды или этилового спирта. Количественно переносят раствор в мерную колбу на 100 мл и доливают до метки растворителем. Из этого раствора готовят разбавлением 6–8 растворов с концентрацией в пределах 0,005–0,200 кг/м<sup>3</sup> (по 50 мл каждого раствора).

Измеряют оптическую плотность приготовленных растворов на спектрофотометре при длине волны, обеспечивающей максимум поглощения ( $\lambda = 275$  нм). Кювету подбирают в зависимости от концентрации раствора. Для малых концентраций используют кюветы длиной 5 см, при увеличении концентрации переходят на кюветы меньшей длины.

Строят график зависимости:

$$\frac{D_{\lambda}}{l} = f(C_{\omega}),$$

где  $D_{\lambda}$  – оптическая плотность раствора;  $l$  – толщина слоя раствора, в котором происходит поглощение;  $C_{\omega}$  – весовая концентрация раствора.

Он должен иметь вид прямой, выходящей из начала координат. В области больших концентраций может наблюдаться нарушение линейной зависимости (отклонение от закона Бугера – Ламберта – Бера). Находят тангенс угла наклона линейного участка кривой из уравнения

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta(D_{\lambda}/l)}{\Delta C_{\omega}} = \frac{\varepsilon_{\lambda}}{M},$$

где  $\varepsilon_\lambda$  – молярный коэффициент поглощения (экстинкции),  $\varepsilon_\lambda = 1,47 \cdot 10^5 \text{ м}^3$ ;  $M$  – молекулярная масса растворенного вещества.

Молекулярную массу определяют

$$M = \frac{\varepsilon_\lambda}{\text{tga}}.$$

Среднюю степень оксиэтилирования ( $n_{\text{оэ}}$ ) находят по формуле

$$n_{\text{оэ}} = \frac{M - M_R}{44},$$

где  $M_R$  – молекулярная масса углеводородного радикала ПАВ; 44 – молекулярная масса оксиэтильной группы.

**Задание:** определить молекулярную массу и среднюю степень оксиэтилирования образца НПАВ.

### **Лабораторная работа КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

**Цель работы:** определить содержания НПАВ в водных растворах.

**Оборудование, реактивы и материалы:** мерные колбы вместимостью 50 и 1000 мл; пипетка; фотоэлектроколориметр; йодистый калий; йод; соляная кислота; образец неионогенного ПАВ; хлорид бария.

**Методика выполнения работы.** Метод основан на образовании окрашенного комплекса йода, активированного хлоридом бария, с НПАВ.

**Приготовление реактивов.** Реактив А. 25 г НІ помещают в химический стакан вместимостью 2 л и растворяют в 500 мл дистиллированной воды. В раствор вносят 12,7 г йода и перемешивают до полного растворения. Раствор переносят в мерную колбу на 1 л и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный реактив хранят в темной склянке или в темноте.

Реактив В. Растворы соляной кислоты (1 : 4) и хлорида бария (10%) смешивают в соотношении 1 : 1.

Реактив С (рабочий раствор). Готовят его, смешивая три части реактива А и одну часть реактива В. Рабочий раствор готовят непосредственно перед анализом.



В мерную колбу вместимостью 50 мл пипеткой вносят 5 мл рабочего раствора и 0,5 мл стандартного раствора анализируемого НПАВ с концентрацией 0,1 кг/м<sup>3</sup>. Доводят раствор до метки дистиллированной водой, перемешивают, закрывают колбу пробкой и ставят в темное место. По истечении 20 мин содержимое колбы повторно перемешивают и тотчас определяют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре в кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм при зеленом светофильтре. В качестве раствора сравнения используют «холостую пробу» – смесь 5 мл рабочего раствора и 45 мл дистиллированной воды.

Аналогичным образом определяют оптическую плотность растворов, помещая в мерную колбу последовательно 1, 2, 3, 4, 5 мл стандартного раствора.

Строят калибровочную кривую в координатах оптическая плотность – концентрация ПАВ. Далее определяют концентрацию НПАВ в испытуемой пробе. Находят оптическую плотность смеси 5 мл рабочего раствора (реактив С); 5 мл испытуемого раствора и 40 мл воды в тех же условиях, что и при получении данных для калибровочного графика. Концентрацию НПАВ рассчитывают по формуле

$$C = 10a,$$

где 10 – коэффициент, учитывающий разбавление пробы в ходе определения оптической плотности;  $a$  – значение концентрации, найденное по калибровочной кривой.

Определение НПАВ этим методом возможно в интервале концентраций 0,0001 – 0,0100 кг/м<sup>3</sup>.

**Задание:** определить содержание неионогенного ПАВ в образце.

### **Лабораторная работа ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНОГО ВЕЩЕСТВА В ОБРАЗЦАХ ПАВ**

**Цель работы:** определить содержание основного вещества в катионных и анионных ПАВ.

#### **Определение основного вещества в катионных ПАВ**

Оценку содержания основного вещества в препаратах катионного ПАВ проводят несколькими способами, например элемен-

тарным анализом, аргентометрическим титрованием хлоридов и бромидов, двухфазным титрованием стандартным раствором анионного ПАВ или йодометрическим титрованием непрореагировавшего с катионным ПАВ избытка бихромата калия.

**Оборудование, реактивы и материалы:** стакан вместимостью 150 мл; бихромат калия; йодид калия; серная кислота; тиосульфат натрия; 1%-ный раствор крахмала; исследуемый образец катионного ПАВ; мембранный фильтр.

**Методика выполнения работы.** 1 г препарата КПАВ растворяют в 0,5 л дистиллированной воды. К 100 мл полученного раствора добавляют 25 мл 0,033 М  $K_2Cr_2O_7$  и спустя 2 ч отфильтровывают выпавший осадок через крупнопористый мембранный фильтр, промывая его холодной водой. В прозрачном фильтрате определяют избыток непрореагировавшего бихромата калия. Для этого вносят в раствор 5 г KJ, 10 мл  $H_2SO_4$  (1 : 3) и через 10 мин титруют 0,1 М раствором  $Na_2S_2O_3$  до соломенно-желтого цвета. Перед окончанием титрования добавляют 2 мл 1%-ного раствора крахмала и титруют до исчезновения синей окраски.

Содержание основного вещества в КПАВ ( $X$ , %) вычисляют по формуле

$$X = \left[ \frac{(a - b) N^A \cdot 0,333}{n} \right] 100,$$

где  $a$  – объем раствора тиосульфата, израсходованного на титрование контрольного опыта, мл;  $b$  – объем тиосульфата, пошедшего на титрование пробы, мл;  $N$  – молярность раствора КПАВ;  $A$  – молекулярная масса КПАВ; 0,333 – коэффициент для расчета величины эквивалента КПАВ;  $n$  – навеска КПАВ, г.

**Задание:** определить содержание основного вещества в образце КПАВ.

## Определение основного вещества в анионных ПАВ

**Оборудование, реактивы и материалы:** коническая колба вместимостью 100 мл; обратный холодильник; водяная баня; образец АПАВ; серная кислота; 1 н. водный раствор щелочи (NaOH); фенолфталеин.

**Методика выполнения работы.** Для определения основного вещества в препаратах анионных ПАВ используют в основном

титрометрический метод. Так, для определения основного вещества в додецилсульфате натрия рекомендуют следующую методику.

Навеску АПАВ (5 г) взвешивают на аналитических весах в конической колбе вместимостью 100 мл. В колбу добавляют 25 мл 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагревают 3,5 ч на кипящей водяной бане с обратным холодильником. В первые 5–10 мин необходимо следить, чтобы продукт не перегревался и не было выбросов. После окончания нагрева колбу охлаждают, промывают внутреннюю поверхность холодильника 30 мл этанола, затем промывают нижнюю часть холодильника и шлиф колбы 20 мл дистиллированной воды и титруют 1 М  $\text{NaOH}$  по индикатору фенолфталеину. Одновременно проводят контрольный опыт в тех же условиях.

Содержание основного вещества в АПАВ ( $X$ , %) вычисляют по формуле

$$X = \frac{28,84(V_1 - V_2)M}{n},$$

где  $V_1$ ,  $V_2$  – объем 1 М  $\text{NaOH}$ , израсходованного на титрование образца и контрольного опыта соответственно, мл;  $M$  – концентрация стандартного раствора  $\text{NaOH}$ , М;  $n$  – масса навески, г.

**Задание:** определить содержание основного вещества в АПАВ.

## Лабораторная работа ОПРЕДЕЛЕНИЕ КЛАССА ПАВ

**Цель работы:** определить класс ПАВ.

**Оборудование, реактивы и материалы:** воронка Бюхнера; пробирки; агатовая ступка; образец ПАВ; хлороформ; диэтиловый эфир; петролейный эфир; соляная кислота; гидроксид натрия; смешанный индикатор (метиленовый голубой и пирокатехиновый фиолетовый).

**Методика выполнения работы.** Метод основан на взаимодействии испытуемого ПАВ с индикатором с образованием окрашенного продукта, который располагается на границе раздела водной и органической фаз. В качестве гидрофобной фазы, в которой не растворяется окрашенный продукт, используют петролейный эфир.

Исследуемый водный раствор ПАВ фильтруют, а затем для удаления из него жировых веществ и других загрязнений обрабатывают последовательно хлороформом, диэтиловым и петролей-

ным эфиром. К очищенному водному раствору ПАВ осторожно добавляют 0,1 н. раствор HCl или 0,1 н. раствор NaOH доводят pH раствора до 5–6. После этого помещают 5 мл испытуемого раствора в пробирку, добавляют к нему 5 капель смешанного индикатора и 5 мл петролейного эфира и сильно встряхивают. После разделения жидких фаз в зависимости от наличия того или другого ПАВ наблюдается следующее:

- водная фаза – зеленая, фаза петролейного эфира – бесцветная, поверхность раздела фаз – четкая, что свидетельствует об отсутствии ПАВ;

- водная фаза – желтая, фаза петролейного эфира – бесцветная, поверхность раздела фаз – голубая, что является признаком наличия анионоактивного вещества;

- водная фаза – голубая, фаза петролейного эфира – бесцветная, поверхность раздела фаз – желтая, что является признаком наличия катионоактивного вещества.

При содержании в растворе неионогенного вещества на границе раздела образуется молокообразное кольцо.

Этим методом можно обнаружить незначительное количество (микрограммы) анионоактивного вещества.

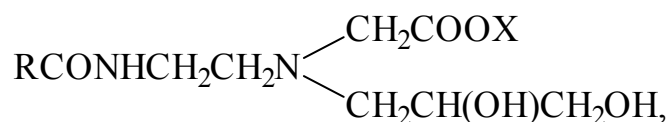
Для приготовления смешанного индикатора оба красителя освобождают от веществ, растворимых в петролейном эфире и этилацетате, кипячением с этими растворителями. Затем оба красителя в эквимолекулярных количествах растирают в агатовой ступке. Из этой смеси готовят 0,05%-ный раствор в бидистиллированной воде. Раствор имеет изумрудно-зеленый цвет. Хранят раствор в стеклянных банках из коричневого стекла, он устойчив в течение 2–3 недель.

**Задание:** определить, к какому классу относится образец поверхностно-активного вещества.

## **Лабораторная работа** **СИНТЕЗ АМФОЛИТНОГО ПАВ НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ** **АЛКИЛАМИНОДИМЕТИЛЕНАМИНО-N-(2,3-** **ДИГИДРОКСИПРОПИЛ)-N-УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ**

**Цель работы:** получить амфолитное ПАВ.

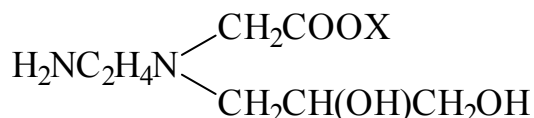
Натриевые соли алкиламинодиметиленамино-N-(2,3-дигидроксипропил)-N-уксусной кислоты имеют общую формулу:



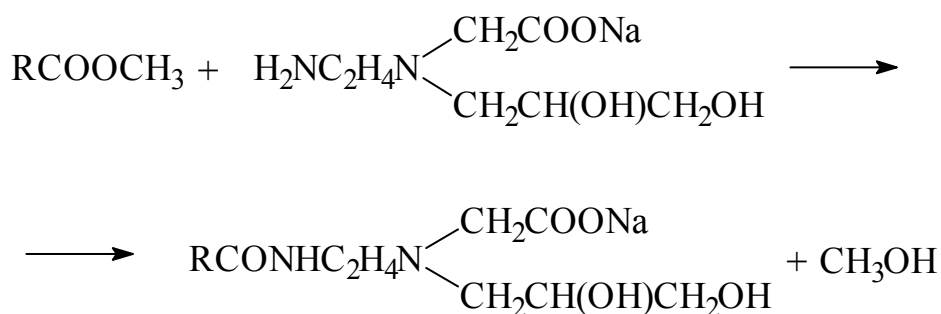
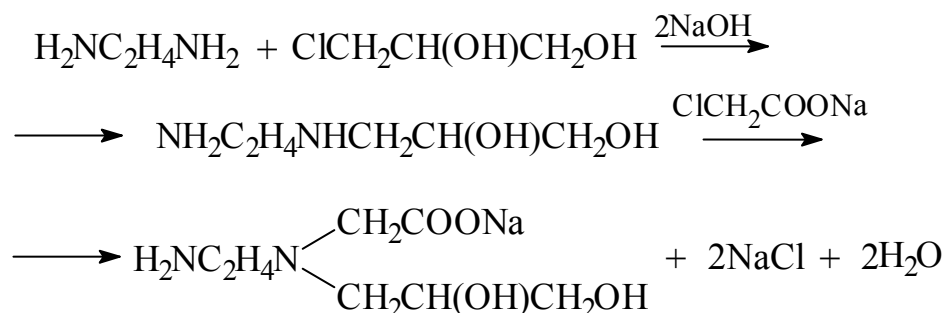
где R – алкил с 10, 12, 14, 16 или 18 атомами углерода; X – калий, натрий или триэтаноламин.

Синтез состоит из двух стадий:

1) получение солей N-диметилендиамино-N-(2,3-дигидроксипропил)-N-уксусной кислоты:



2) получение солей алкиламинодиметиленамино-N-(2,3-дигидроксипропил)-N-уксусной кислоты путем проведения реакций между хлорангидридами или эфирами (метиловым или этиловым) карбоновых кислот с солями N-диметилендиамино-N-(2,3-дигидроксипропил)-N'-уксусной кислоты. Ход синтеза может быть проиллюстрирован схемами реакций:



**Оборудование, реактивы и материалы:** круглодонная колба; обратный холодильник; воронка Бюхнера; делительная воронка;

мешалка; термошкаф; обезвоженный этилендиамин; изопропиловый спирт; хлоргидрин глицерина; гидроксид натрия; этиловый спирт; натриевая или калиевая соль хлоруксусной кислоты.

**Методика выполнения работы.** 72 г (1,2 моль) обезвоженного этилендиамина (ЭДА) растворяют в 100 мл изопропилового спирта. К раствору ЭДА в течение 1 ч при интенсивном перемешивании дозируют 33,1 г (0,3 моль) хлоргидрина глицерина, растворенного в 30 мл изопропилового спирта. Смесь кипятят с обратным холодильником 4 ч. Изопропиловый спирт в смеси с избытком ЭДА отгоняют до 100°C. К реакционной смеси добавляют 12,0 г (0,3 моль) гидроксида натрия, растворенного в 100 мл этилового спирта, для нейтрализации образующейся соляной кислоты. Хлорид натрия отфильтровывают. Снова отгоняют спирт и избыток ЭДА (до 110°C). Выход этилендиамина (2,3-дигидроксипропана) составляет 38,2 г (95% от теоретического).

38,2 г (0,285 моль) этилендиамина (2,3-дигидроксипропана) растворяют в 200 мл изопропилового спирта и при интенсивном перемешивании к раствору дозируют 15,5 г (0,142 моль) натриевой соли хлоруксусной кислоты. По окончании дозирования смесь кипятят в течение 3 ч. Образующееся вещество, нерастворимое в спирте, отделяют от раствора и нейтрализуют раствором, содержащим 5,7 г (0,142 моль) гидроксида натрия в 200 мл этилового спирта. Хлорид натрия отфильтровывают, фильтрат высушивают. Выход целевого продукта – 24,3 г (80% от теоретического).

Используя вместо натриевой соли хлоруксусной кислоты калиевую соль, получают калиевую соль N-диметилендиамино-N'-(2,3-дигидроксипропил)-N''-уксусной кислоты.

По другому варианту 38,2 г (0,285 моль) этилендиамина (2,3-дигидроксипропана), синтезированного по вышеприведенной методике, растворяют в 200 мл изопропилового спирта. К раствору прибавляют смесь, состоящую из 26,8 г (0,285 моль) хлоруксусной кислоты, 85 г (0,57 моль) триэаноламина (ТЭА) и 200 мл этилового спирта. При интенсивном перемешивании смесь кипятят 5 ч, фильтруют, отделяя триэаноламингидрохлорид. Фильтрат высушивают и промывают хлороформом, затем растворяют в горячем этиловом спирте, снова фильтруют и окончательно высушивают. Получают 88 г ТЭА-соли; N-диметилендиамино-N'-(2,3-дигидроксипропил)-N-уксусной кислоты (90,5% от теоретического выхода.)

**Задание:** определить выход целевого продукта; провести анализ и определить, какой класс ПАВ представляет полученный продукт.

## Лабораторная работа ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕНООБРАЗОВАНИЯ, УСТОЙЧИВОСТИ ПЕНЫ И СМАЧИВАЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ПАВ

**Цель работы:** определить основные свойства ПАВ.

**Оборудование, реактивы и материалы:** мерный цилиндр объемом 1000 см<sup>3</sup>; образец ПАВ; дистиллированная вода.

**Методика выполнения работы.**

1. В мерный цилиндр на 1000 см<sup>3</sup> с притертой пробкой наливают 100 мл дистиллированной воды и добавляют активное вещество в таком количестве, чтобы концентрация его была 0,25% мас. Встряхивая, взбивают пену и определяют ее объем  $V_0$ . Затем определяют объем пены  $V_5$  через 5 мин. Отношение  $V_0 / V_5$  характеризует устойчивость пены.

2. Для определения смачивающего действия готовят несколько растворов с разной концентрацией активного вещества. На их поверхности кладут кружки диаметром 30 мм, вырезанные из чистой плотной хлопчатобумажной ткани, и замеряют время, в течение которого они тонут в растворе. Смачивающее действие характеризуется концентрацией активного вещества (г/л), при которой хлопчатобумажный лоскут тонет за 120 с.

**Задание:** определить и сравнить пенообразующую способность нескольких образцов ПАВ; найти их смачивающее действие.

### ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЗАНЯТИЮ

1. Какие вещества называют поверхностно-активными?
2. На какие группы делятся поверхностно-активные вещества?
3. Как влияет на моющее действие и растворимость в воде строение молекулы алкилбензолсульфоната?
4. Как проверяют полноту сульфирования алкилбензолов?
5. В чем состоит отличие в омылении синтетических жирных кислот и канифоли?
6. От каких соединений очищают неионогенные ПАВ?
7. Как определяют сухой остаток в образце ПАВ?
8. От каких соединений очищают поверхностно-активные вещества, содержащие сульфогруппу?
9. Что собой представляют продукты конденсации окиси этилена с органическими веществами, содержащими подвижный атом водорода?



10. Как можно при фракционировании неионогенного ПАВ рационально использовать растворитель после отгонки от ПАВ?
11. Какие свойства растворов неионогенного ПАВ используют при спектрофотометрическом определении их средней молекулярной массы и степени оксиэтилирования?
12. На чем основан колориметрический метод определения неионогенного ПАВ в водных растворах?
13. Какими методами определяют содержание основного вещества в катионном и анионном ПАВ?
14. На чем основан метод определения класса ПАВ?
15. Как оценивают смачивающее действие ПАВ?
17. Какой параметр можно использовать для оценки устойчивости пены?

## ХІ. ПРОИЗВОДСТВО ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

---

Высокомолекулярные соединения (полимеры) состоят из больших молекул, молекулярная масса которых превышает несколько тысяч, а иногда может достигать многих миллионов. Молекулы таких соединений состоят из многократно повторяющихся структурных единиц (звеньев), соединенных между собой ковалентными связями.

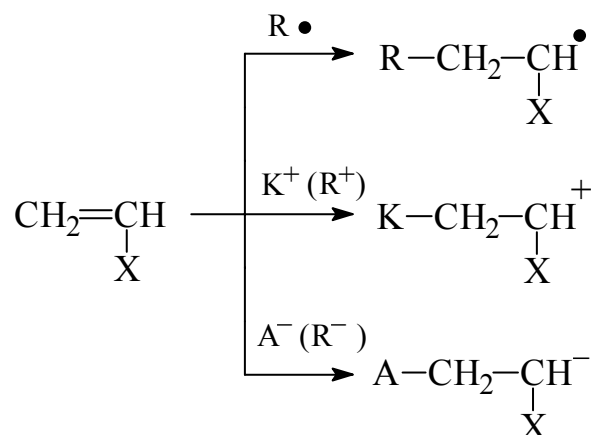
Количество повторяющихся (мономерных, элементарных) звеньев ( $x$ ) в макромолекуле определяет молекулярную массу полимера. Величина  $x$  называется степенью полимеризации. В том случае, когда  $x$  имеет сравнительно небольшую величину, продукты полимеризации называют олигомерами. Между ними и полимерами нельзя провести границу, но верхним пределом для олигомеров можно считать такую их молекулярную массу, при которой начинают проявляться свойства, присущие только полимерам, например высокоэластическая деформация.

В основе синтеза полимеров лежат реакции полимеризации и поликонденсации.

**Полимеризация** – процесс синтеза полимеров, протекающий путем последовательного присоединения низкомолекулярных веществ (мономеров) к активному центру макромолекулы за счет раскрытия кратных связей или циклов без выделения каких-либо побочных продуктов. В связи с этим элементный состав полимера и мономера совпадают. Характерным для процесса полимеризации является цепной механизм реакции, включающий ряд последовательных стадий: зарождение цепи, рост цепи и / или обрыв цепи. Молекулярная масса полимера равна сумме молекулярных масс мономеров, вступивших в реакцию.

В зависимости от природы первичных активных центров цепные реакции подразделяют на радикальные и ионные. В соответствии с этим растущие полимерные цепи представляют собой макрорадикалы, макрокатионы и макроанионы. Растущие цепи таких типов возникают в результате присоединения активного агента

(инициатора, катализатора) к непредельному мономеру с образованием продукта присоединения – вторичного активного центра, на котором происходит дальнейший рост цепи:



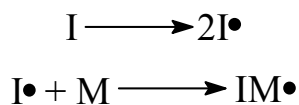
где  $\text{R}^\bullet, \text{K}^+(\text{R}^+), \text{A}^-(\text{R}^-)$  – соответственно радикальный, катионный и анионный первичные активные (реакционные) центры.

**Радикальная полимеризация.** Активным центром являются свободные радикалы. Для инициирования реакции необходимо, чтобы в системе осуществилось получение свободных радикалов в результате теплового воздействия (термолиз), светового (фотолиз) или радиоактивного облучения (радиолиз), химическими инициаторами (химическое инициирование) и др.

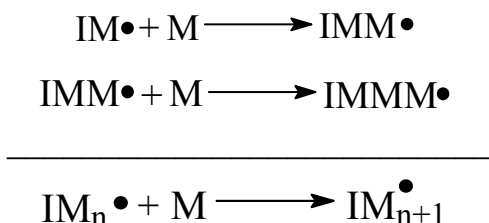
На практике чаще всего применяют химическое инициирование, которое осуществляется специально вводимыми в систему легко распадающимися на радикалы веществами – инициаторами. Наиболее распространены среди них пероксиды, гидропероксиды, азо- и диазосоединения, ацилпероксиды. Распад этих соединений на радикалы может быть осуществлен различными способами, включая нагревание, фотохимическое разложение и др.

Процесс радикальной полимеризации может быть представлен в виде следующей схемы:

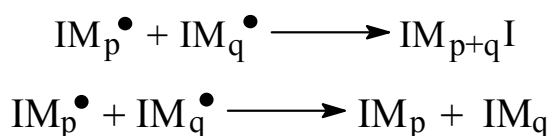
1) стадия инициирования цепи, включающая в себя разложение молекулы инициатора (I) с образованием активного центра и его взаимодействия с молекулой мономера (M) с переносом активного центра на мономер:



2) стадия роста цепи происходит в результате присоединения молекул мономера к активному центру по реакциям с относительно небольшой энергией активации ( $E_p \sim 30 - 40$  кДж/моль) с образованием активного центра на конце цепи:

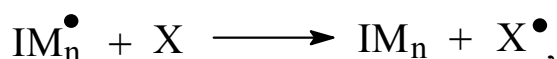


3) стадия обрыва цепи с образованием неактивных макромолекул происходит вследствие исчезновения активного центра на них. Такой обрыв кинетической цепи в отсутствие ингибиторов протекает по реакциям рекомбинации и / или диспропорционирования макрорадикалов:



Энергия активации реакции рекомбинации меньше чем при реакции диспропорционирования.

Обрыв физической цепи роста макромолекулы, также приводящий к неактивным макрорадикалам, происходит за счет реакций передачи цепи на мономер, полимер, растворитель, смеси и т. п. В общем виде эти реакции могут быть описаны уравнением



где X – мономер, полимер, растворитель и т. п.

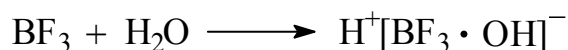
В реакциях радикальной полимеризации способно участвовать абсолютное большинство выпускаемых промышленностью мономеров этиленового ряда, а также бутадиен и его производные (изопрен, хлоропрен). Активность мономеров в этих реакциях существенно зависит от природы заместителей при атомах углерода.

*Ионная полимеризация.* Инициаторами ионной полимеризации могут быть свободные ионы, контактные или сольватированные ионные пары, комплексы. Внедрение мономера в растущую поли-

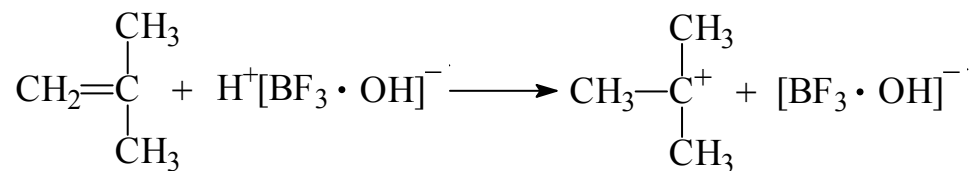
мерную цепь осуществляется между заряженными концами растущей макроцепи и противоионом. В зависимости от знака заряда на конце растущей цепи различают катионную и анионную полимеризацию.

*Катионная полимеризация.* Катионную полимеризацию иницируют катионами, образующимися при взаимодействии протонных кислот (серной, хлорной и т. д.), кислот Льюиса ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlBr}_3$ ) с сокатализаторами – водой, спиртами, галогеналкилами и др. Катионные катализаторы представляют собой чаще всего поляризованные молекулы или ионные пары. Катионная полимеризация очень чувствительна к условиям протекания процесса.

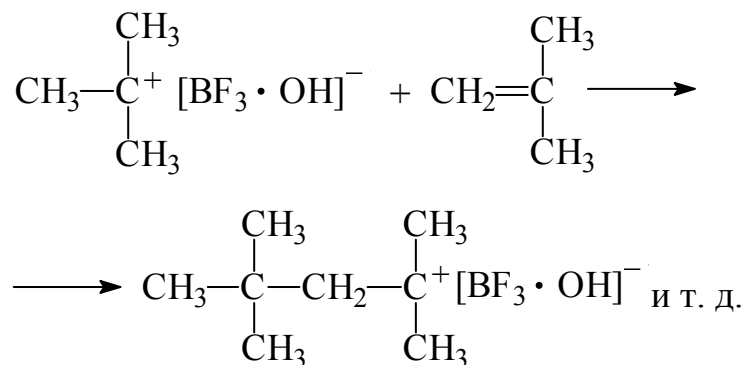
Примером процесса катионной полимеризации может служить полимеризация изобутилена под действием  $\text{BF}_3$ . На начальной стадии процесса происходит образование комплексного соединения катализатора и сокатализатора, обладающего свойствами сильной кислоты:



На стадии иницирования протон присоединяется к молекуле мономера с образованием ионной пары:



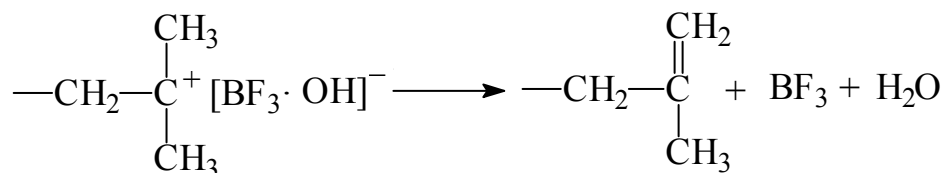
Образовавшаяся ионная пара реагирует со следующей молекулой мономера, что соответствует стадии роста цепи:



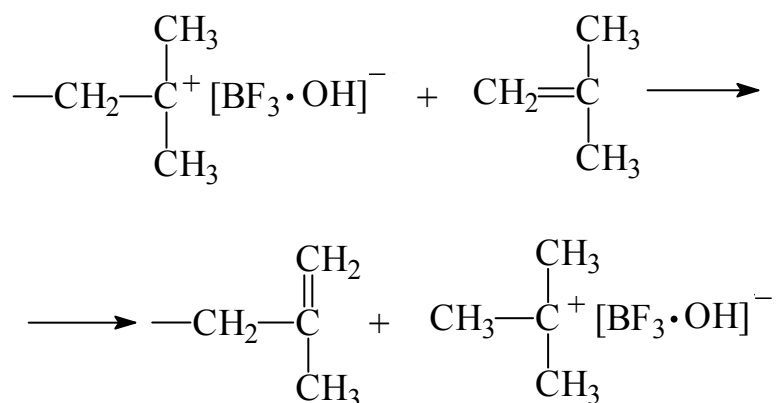
Таким образом, на конце растущей цепи всегда находится карбокатион с противоионом.

Обрыв цепи путем рекомбинации одноименно заряженных ионов невозможен. Он осуществляется в результате:

1) перехода протона:



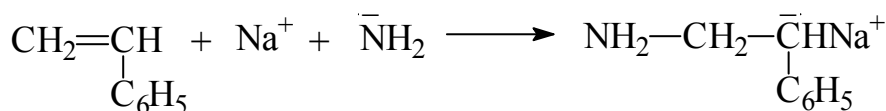
2) передачи цепи на мономер:



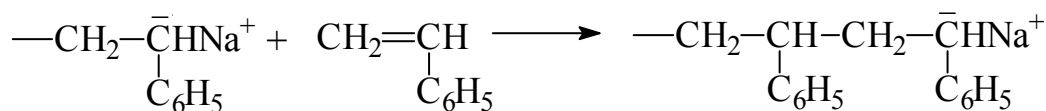
*Анионная полимеризация.* Образование макромолекул происходит под действием иона, который заряжен отрицательно.

В качестве иницирующих агентов используют вещества, легко отдающие электрон, — щелочные металлы, их алкилы, гидриды, амиды, а также различные основания. Полимеризация стирола в среде жидкого аммиака в присутствии амида натрия протекает по следующей схеме:

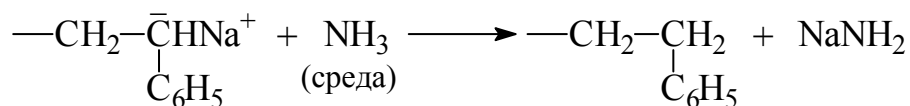
1) иницирование:



2) рост цепи:



3) передача цепи на растворитель:



Отрицательный заряд карбаниона и положительно заряженный противоион перемещаются вдоль цепи, а каждая молекула мономера внедряется между этими зарядами. В результате получается макромолекула с регулярным чередованием звеньев. Обрыв цепи при анионной полимеризации происходит обычно путем ее передачи на растворитель или мономер. Если анионную полимеризацию ненасыщенных углеводородов проводить в условиях, при которых исключается обрыв цепи, то ее рост может продолжаться практически до полного израсходования всего мономера, причем на конце полимерных цепей будет сохраняться активный анионный центр, способный к дальнейшей реакции полимеризации (например, при добавлении в реакционную смесь новых порций мономера). При этом происходит выравнивание размеров отдельных макромолекул и образование монодисперсных полимеров. Такие устойчивые макроанионы называют «живущими» полимерами. Они образуются в растворителях, не способных к реакциям передачи цепи (тетрагидрофуран, диоксан, 1,2-диметоксиэтан). При получении «живущих» полимеров обрыв цепи по окончании реакции роста осуществляется искусственным путем – введением в реакционную массу обрывателей цепи (спирт, вода и др.).

**Поликонденсация** – процессы образования высокомолекулярных соединений за счет взаимодействия би- или полифункциональных мономеров, сопровождающиеся одновременным выделением какого-либо низкомолекулярного продукта (вода, галогеноводород, аммиак, спирт и др.). Строение элементарного звена таких полимеров отличается от строения исходных мономеров. Низкомолекулярный продукт часто имеет реакционную способность, сравнимую с реакционной способностью одного из мономеров. Это приводит к обратимости реакции. Молекулярная масса полимера меньше суммы молекулярных масс мономеров, вступивших в реакцию поликонденсации, на суммарную массу побочных продуктов.

Реакции поликонденсации бывают следующих типов:

1) гомополиконденсации – в реакцию вступают соединения с двумя одинаковыми реакционноспособными группами. Напри-

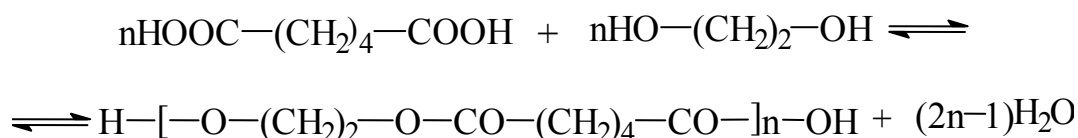


мер, реакция поликонденсации аминокислот с получением полиамидов:



2) гетерополиконденсации – в реакцию вступают мономеры двух разных типов, каждый из которых содержит две (или более) одинаковые функциональные группы, способные реагировать с реакционноспособными группами другого мономера.

Например, поликонденсация дикарбоновых кислот с гликолями с получением полиэфиров:



3) сополиконденсации – происходят в том случае, когда кроме мономера или мономеров, необходимых для проведения гомополиконденсации или гетерополиконденсации, в реакцию вводят еще хотя бы один мономер.

Если все используемые мономеры имеют функциональность, равную двум (т. е. содержат две функциональные реакционноспособные группы), то образуются линейные полимеры – проходит линейная поликонденсация. Если хотя бы один из мономеров имеет функциональность более двух, то происходит трехмерная поликонденсация, приводящая к получению разветвленных или сетчатых полимеров.

При поликонденсации растущая цепь полимера после каждого акта присоединения остается устойчивым соединением, процесс образования полимера протекает ступенями, молекулярная масса нарастает постепенно. Размер молекулы увеличивается с относительно низкой скоростью: сначала из мономера образуется димер, затем тример, тетрамер и т. д., которые реагируют друг с другом до полимера. Образование полимера происходит на стадии очень высокой степени завершения реакции (более 98%), выход и молекулярная масса полимера зависят от продолжительности реакции. Исходные и полученные в результате поликонденсации молекулы устойчивы и могут быть выделены.

Благодаря стадийности реакции поликонденсации молекулярная масса продуктов непрерывно увеличивается и мономер

исчезает задолго до образования полимера с молекулярной массой более 5000–10 000. В большинстве реакций поликонденсации остается не более 1% исходного мономера к моменту образования полимера.

При линейной поликонденсации двух мономеров для получения максимально возможной высокой молекулярной массы полимера необходимо соблюдать равенство концентраций исходных компонентов. Увеличение концентрации одного из них резко снижает степень поликонденсации, так как функциональные группы избыточного мономера действуют как ингибиторы и останавливают реакцию на ранних стадиях, т. е. до образования полимера.

При проведении поликонденсации важно знать зависимость скорости реакции от различных факторов, зависимость степени поликонденсации от глубины превращения мономера, соотношения мономеров в смеси и другие причины прекращения роста молекулярной массы полимера.

Средняя степень поликонденсации образующегося полимера выражается уравнением

$$\overline{P}_n = \frac{c_0}{c} = \frac{1}{1-x} = \text{const} + kc_0t,$$

где  $c_0$  – начальная концентрация функциональных групп;  $c$  – текущая концентрация функциональных групп;  $x$  – степень завершения реакции;  $k$  – константа скорости реакции;  $t$  – время.

Как видно из уравнения, степень поликонденсации линейно растет со временем реакции. Высокомолекулярные продукты могут быть получены при степенях превращения  $x > 0,95$ . При меньших конверсиях образуются лишь олигомерные соединения.

Зависимость предельной степени поликонденсации от концентрации выделяющегося побочного низкомолекулярного соединения и константы равновесия характеризуется уравнением поликонденсационного равновесия:

$$\overline{P} = \sqrt{\frac{k}{n_a}},$$

где  $\overline{P}$  – степень поликонденсации;  $k$  – константа равновесия;  $n_a$  – мольная доля низкомолекулярного вещества, выделяющегося при реакции.

Если функциональные группы содержатся в исходной композиции в эквимольных соотношениях, то реакции их друг с другом будут продолжаться до их полного исчерпания. При этом на концах образующихся макромолекул всегда присутствуют реакционноспособные группы, которые могут участвовать в дальнейших реакциях конденсации друг с другом или с другими мономерами. Если в системе имеется избыток функциональных групп одной природы, то функциональные группы другой природы быстро израсходуются в реакциях. Избыточные концевые функциональные группы одной природы не могут реагировать друг с другом, и рост макромолекул прекратится. Это произойдет тем раньше и при том меньшем значении средней молекулярной массы конечного продукта, чем больше избыток одних функциональных групп по сравнению с другими. Таким образом, избыток функциональных групп одного из мономеров играет роль стопора реакции образования полимера и прерывает эту реакцию на стадии низкомолекулярных продуктов или олигомеров.

Большое влияние на ход процесса оказывают сопутствующие процессы. По природе их можно разделить на физические и химические. К физическим сопутствующим процессам относятся:

- исключение функциональных групп из реакции вследствие самопроизвольного выпадения полимера в осадок;
- блокирование функциональных групп молекулами растворителя;
- повышение вязкости реакционной системы.

К химическим сопутствующим процессам относятся:

- нежелательные реакции функциональных групп с примесями, растворителями, монофункциональными добавками;
- разложение функциональных групп;
- видоизменение функциональных групп.

Побочными реакциями процесса поликонденсации, приводящими к распаду образующихся больших молекул, являются реакции гидролиза, ацидолиза, аминолиза, межцепного обмена.

Продукты поликонденсации могут быть термопластичными и термореактивными. Термопластичные полимеры получают при линейной поликонденсации. Они при нагревании размягчаются, а при охлаждении затвердевают. Этот процесс является обратимым. Полимеры при этом не претерпевают никаких химических изменений. Способность к формованию сохраняется у них и при повторных переработках в изделия.

Термореактивные образуются из мономеров, из которых хотя бы один имеет функциональность более двух, а остальные – не менее двух. При нагревании структурируются и превращаются в твердые неплавкие и нерастворимые продукты, не способные к повторному формованию. Этот процесс является необратимым.

## **Лабораторная работа** **ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ** **КОНЦЕНТРАЦИЯХ МОНОМЕРА.**

**Цель работы:** провести радикальную полимеризацию стирола при различной исходной концентрации мономера и оценить ее влияние на молекулярную массу полимера.

**Оборудование, реактивы и материалы:** стакан объемом 100 мл; круглодонные колбы объемом 100 и 250 мл; обратный холодильник; водяная баня; фарфоровые чашки; термостат; капиллярный вискозиметр; стирол; пероксид бензоила; толуол; бензол; бензин.

**Методика выполнения работы.** В стакан помещают 30 г стирола и 0,25 г пероксида бензоила. Полученный раствор делят на три равные части и загружают в три круглодонные колбы. Затем добавляют толуол (в первую колбу 90 мл, во вторую – 40 мл, в третью – 20 мл). Соединяют колбы с обратным холодильником и нагревают их на водяной бане при 80°C в течение 6 ч. Необходимо тщательно следить за тем, чтобы влага, конденсирующаяся в холодильнике, не просачивалась в колбу (применение резиновых пробок недопустимо). По окончании реакции отгоняют большую часть растворителя, остаток количественно переносят во взвешенные фарфоровые чашки, помещают их в предварительно нагретый до 80°C термостат, находящийся в вытяжном шкафу, и высушивают пробы до постоянной массы.

**Определение молекулярной массы полистирола.** Вискозиметрические измерения проводят в растворе бензола при 20°C с различными концентрациями полимера (0,5; 0,25; 0,1875 и 0,125 г/см<sup>3</sup>). Характеристическую вязкость  $[\eta]$  определяют из графика зависимости  $\eta_{уд}/c$  от  $c$  путем графического экстраполирования значений  $\eta_{уд}/c$  к нулевой концентрации. Молекулярную массу полимера определяют по формуле  $[\eta] = K \overline{M}^\alpha$ . При вискозиметрических измерениях в бензоле  $K = 1,23 \cdot 10^{-4}$ ;  $\alpha = 0,72$ . Результаты измерений вносят в табл. 6.

Таблица 6

Форма записи результатов

Концентрация мономера	$[\eta]$ , см <sup>3</sup> /г	$\overline{M}$	Выход полимера, %

**Задание:** написать уравнения реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации стирола, инициируемого пероксидом бензоила; объяснить влияние концентрации мономера на выход полимера и его молекулярную массу.

## Лабораторная работа ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

**Цель работы:** провести радикальную полимеризацию метилметакрилата в различных растворителях, оценить их влияние на молекулярную массу полимера.

**Оборудование, реактивы и материалы:** стеклянные стаканы объемом 100 и 250 см<sup>3</sup>; круглодонные колбы объемом 100 мл; обратный холодильник; водяная баня; фарфоровые чашки; сушильный шкаф; капиллярный вискозиметр; метилметакрилат свежеперегнанный; пероксид бензоила; бензол; ацетон; толуол; петролейный эфир.

**Методика выполнения работы.** В стакан помещают 30 г метилметакрилата и 0,3 г пероксида бензоила. Полученный раствор делят на 3 равные части и загружают в три круглодонные колбы. Затем в каждую колбу наливают по 40 г одного из растворителей (тетрахлорид углерода, бензол, ацетон), соединяют их с обратными холодильниками и помещают на водяную баню при 70°C. Реакцию ведут в течение 3 ч. По окончании реакции колбы охлаждают и полимеры высаждают в 5–7-кратный избыток петролейного эфира в стеклянном стакане вместимостью 250 см<sup>3</sup>. Полученные полимеры помещают в фарфоровые чашки и сушат в сушильном шкафу до постоянной массы. Вискозиметрические измерения проводят в растворе толуола при 20°C с различными концентрациями полимера (0,5; 0,25; 0,1875; 0,125 и 0,1%). Характеристическую вязкость  $[\eta]$  определяют из графика зависимости  $\eta_{\text{уд}}/c$  от  $c$  путем графического экстраполирования значений  $\eta_{\text{уд}}/c$  к нулевой концентрации. Молекулярную массу полимера определяют по формуле  $[\eta] = K \overline{M}^{\alpha}$ . При вискозиметрических измерениях в толуоле  $K = 0,71 \cdot 10^{-4}$ ;  $\alpha = 0,73$ ). Результаты измерений вносят в табл. 7.

Результаты измерений в

Растворитель	$[\eta]$ , см <sup>3</sup> /г	Молекулярная масса	Выход полимера, %

**Задание:** написать уравнения реакций всех элементарных стадий процесса, оценить выход полимера и влияние растворителя на его молекулярную массу.

### Лабораторная работа СИНТЕЗ КАПРОНА (НАЙЛОНА-6)

**Цель работы:** провести полимеризацию капролактама.

**Оборудование, реактивы и материалы:** трехгорлая колба; фарфоровая чашка; мешалка; термометр; песочная (или воздушная) баня; капролактама; соль АГ (активатор реакции); инертный газ (баллон); дистиллированная вода; стеклянная палочка.

**Методика выполнения работы.** В трехгорлую колбу помещают 25 г  $\epsilon$ -капролактама и раствор 0,5 г соли АГ в 2,5 мл дистиллированной воды. Реакционную смесь постепенно нагревают в течение 1,5 ч до 100–120°C при периодически работающей мешалке. При этом над жидкостью пропускают инертный газ, вводимый по трубке, проходящей через форштосс холодильника. Нагревание производят на песочной или воздушной бане. Через 1,5 ч отбирают пробу реакционной массы (~2 г). Затем постепенно в течение 2 ч повышают температуру до 260°C, отбирая пробы (~2 г) через каждые полчаса. В отобранных пробах определяют удельную вязкость 0,5%-ного раствора полимера в крезоле или диметилформамиде при 20°C.

Окончание реакции полимеризации определяют вытягиванием нити из реакционной массы при помощи стеклянной палочки. Удалив временно термометр, стеклянной палочкой вытягивают тонкую нить. Реакцию прекращают в тот момент, когда удастся вытянуть длинную нить без ее обрыва. В противном случае нагревание продолжают еще некоторое время.

Готовый полимер выливают в чашку, на лист жести или металлическую форму, где он и затвердевает.

**Задание:** определить удельную вязкость 0,5%-ных растворов взятых проб и построить кривую зависимости вязкости полимера от продолжительности реакции.

## Лабораторная работа ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭФИРНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ПО РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

**Цель работы:** изучить реакции поликонденсации различных мономеров.

### Синтез полиэтиленадипата

**Оборудование, реактивы и материалы:** трехгорлая колба объемом 250 мл; ловушка Дина – Старка; стакан объемом 100 см<sup>3</sup>; фарфоровая чашка; пробирки с притертыми пробками; термометр; водяная баня; адипиновая кислота; этиленгликоль; хлороформ; этиловый спирт; 0,1 н. спиртовой раствор КОН; фенолфталеин.

**Методика выполнения работы.** Смешивают 14,6 г адипиновой кислоты и 5,2 г этиленгликоля и помещают в трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и ловушкой Дина – Старка для улавливания образующейся воды. Реакцию проводят на воздушной бане при температуре реакционной массы 175–185°C.

По истечении 4 ч образующуюся вязкую жидкость выливают в горячем состоянии в фарфоровую чашку, в которой жидкость при остывании превращается в смолообразную массу.

В процессе поликонденсации через определенные промежутки времени отбирают пробы для анализа (определение количества щелочи, пошедшее на титрование). Первую пробу отбирают через 45 мин, а затем через каждые 25 мин до окончания протекания реакции. Во время отбора проб мешалку останавливают. Отбирают примерно 1 см<sup>3</sup> реакционной смеси и быстро выдувают ее в предварительно взвешенный с точностью до 0,001 г стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Стакан с пробой охлаждают на воздухе и снова взвешивают. Затем в стакан наливают 10 см<sup>3</sup> хлороформа и 10 см<sup>3</sup> этилового спирта, растворяют полимер и титруют 0,1 н. спиртовым раствором КОН в присутствии фенолфталеина.

Строят график зависимости концентрации реагирующих веществ от времени проведения реакции.

**Задание:** написать уравнения реакции образования полиэфира и определить его строение, растворимость полимера в различных растворителях, кислотное и эфирное число полимера, температуру каплепадения полимера по методу Уббеллоде.



## Поликонденсация фталевого ангидрида с этиленгликолем

**Оборудование, реактивы и материалы:** фарфоровый стакан объемом 100 см<sup>3</sup>; стеклянная воронка; термометр; электроплитка; фталевый ангидрид (возогнанный или сплавленный); этиленгликоль.

**Методика выполнения работы.** Работу обязательно проводят в вытяжном шкафу! В фарфоровый стакан отвешивают 32,2 г фталевого ангидрида и 13,6 г этиленгликоля. Стакан плотно прикрывают опрокинутой стеклянной воронкой и осторожно нагревают.

Реакцию проводят при 180–185°C и периодическом перемешивании. В ходе реакции жидкая реакционная смесь постепенно приобретает смолообразную консистенцию и наконец через 4–5 ч жидкая смолоподобная масса при охлаждении до комнатной температуры застывает в прозрачную стеклообразную массу.

Для изучения кинетики реакции в процессе синтеза полиэфира отбирают в небольшие тигельки (6 шт.) пробы реакционной массы, в которых количественно определяют непрореагировавшую кислоту.

Первую пробу полимера отбирают тотчас же после расплавления фталевого ангидрида, следующие – через 30 мин, 1, 2, 3 и 4 ч.

Фталевый ангидрид при нагревании возгоняется и кристаллизуется на холодных стенках воронки. Поэтому перед отбором проб кристаллы счищают в реакционный стакан и тщательно смешивают с массой. Полученные данные вносят в табл. 8.

Таблица 8

Результаты определения кислотного числа

№ пробы	Время от начала опыта, ч	Объем 0,1н. раствора КОН, пошедшего на титрование, см <sup>3</sup>	Навеска полимера, г	Кислотное число	Молекулярная масса

**Задание:** написать уравнения образования полиэфира; определить кислотные числа проб; построить кривую изменения кислотных чисел со временем; определить эфирное число конечного продукта конденсации.

## Синтез глифталевого полиэфира

**Оборудование, реактивы и материалы:** термометр; электроплитка; фталевый ангидрид; глицерин; стакан объемом 50 мл.

**Методика выполнения работы.** Синтез следует проводить в вытяжном шкафу, так как при реакции выделяются пары акролеина.

В стакан вместимостью 50 мл вносят 7,4 г тонко растертого фталевого ангидрида и 3,1 г глицерина. Тщательно перемешивают смесь и осторожно нагревают до 150–180°C, при этом из реакционной массы выделяются пары воды. Затем повышают температуру до 230°C и нагревают смесь при этой температуре ~40 мин до тех пор, пока не произойдет вспучивание. После окончания реакции массу выливают в плоский жестяной сосуд и измельчают.

**Задание:** определить выход, кислотное число, эфирное число, гидроксильное число и молекулярную массу глифталевого полиэфира, растворимость полимера в различных растворителях.

## Поликонденсация лимонной кислоты с этиленгликолем

**Оборудование, реактивы и материалы:** трехгорлая колба объемом 150 мл; обратный холодильник; ловушка Дина – Старка; термометр; электроплитка; лимонная кислота; этиленгликоль.

**Методика выполнения работы.** Отвешивают 9,5 г лимонной кислоты и 4,0 г гликоля и нагревают их при 150–155°C в трехгорлой колбе с обратным холодильником и ловушкой для улавливания воды и гликоля, увлекаемого водяными парами. Об окончании реакции судят по консистенции смолы: если при охлаждении пробы образуется стеклообразная масса, нагревание следует прекратить.

**Задание:** привести возможные схемы реакции лимонной кислоты с этиленгликолем; определить растворимость полиэфира в различных растворителях.

## Поликонденсация смеси малеинового и фталевого ангидрида с диэтиленгликолем

**Оборудование, реактивы и материалы:** трехгорлая колба объемом 150 мл; электроплитка; диэтиленгликоль; малеиновый ангидрид; фталевый ангидрид; гидрохинон; инертный газ (баллон).

**Методика выполнения работы.** В трехгорлую колбу вносят 11,66 г диэтиленгликоля, 7,77 г малеинового ангидрида, 4,68 г фталевого ангидрида и 0,003 г гидрохинона, включают постоянный ток инертного газа (через форштосс холодильника) и нагревают, соблюдая следующий температурный режим: в течение первых 2 ч постепенно нагревают реакционную смесь до 150°C, в течение последующих 2 ч – до 190–195°C, затем в течение 2 ч поддерживают температуру 205°C и следующие 2 ч – в пределах 220–225°C. По истечении 8 ч отбирают пробу реакционной смеси и определяют ее кислотное число. Реакцию заканчивают при кислотном числе 35–40.

**Задание:** написать схему реакции и указать, к какому типу полимеров относится полученный продукт.

### **Лабораторная работа СИНТЕЗ НАЙЛОНА-6,6 (ПОЛИАМИДА) ИЗ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНА И АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ В РАСПЛАВЕ**

**Цель работы:** провести реакцию полиприсоединения.

**Оборудование, реактивы и материалы:** коническая колба объемом 250 мл; воронка Бюхнера; эксикатор; круглодонная колба объемом 250 мл; обратный холодильник; ловушка Дина – Старка; фарфоровая чашка; термометр; электроплитка; гексаметилендиамина перегнанный; адипиновая кислота перекристаллизованная; этиловый спирт; инертный газ (баллон).

**Методика выполнения работы. Работу следует проводить в вытяжном шкафу!** Процесс получения полимера состоит из двух операций. Сначала приготавливают соль гексаметилендиамина и адипиновой кислоты (соль АГ), затем проводят поликонденсацию соли АГ.

Для получения соли АГ в коническую колбу вместимостью 250 мл помещают 14,6 г адипиновой кислоты, 120 мл этилового спирта и 15 мл воды, после чего добавляют 12 г гексаметилендиамина. При этом компоненты полностью растворяются с выделением тепла. Раствор фильтруют и медленно охлаждают. Образовавшаяся соль выкристаллизовывается в виде бесцветных призм, которые отсасывают на воронке Бюхнера и сушат в эксикаторе над твердой щелочью. Определяют выход соли, pH ее 10%-ного водного раствора и температуру плавления.

Для получения полимера 26,6 г соли АГ помещают в круглодонную колбу с обратным холодильником и нагревают ее при 220°C в постоянном токе инертного газа над реакционной смесью (газ не должен содержать кислород). Выделяющаяся вода конденсируется в ловушке.

После нагревания в течение 1 ч температуру повышают до 250–270°C и поддерживают ее в течение 1 ч при атмосферном давлении, затем – в течение 1 ч в вакууме (остаточное давление 2–3 мм рт. ст.).

Полученный полимер выливают в фарфоровую чашку и исследуют.

**Задание:** определить температуру плавления полимера в капилляре, растворимость полимера, молекулярную массу полимера вискозиметрическим и химическим (по концевым группам) методами.

## **Лабораторная работа СИНТЕЗ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ**

**Цель работы:** провести реакцию поликонденсации формальдегида с карбамидом.

**Оборудование, реактивы и материалы:** трехгорлая колба объемом 100 мл; мешалка; обратный холодильник; колба Вюрца; предохранительная склянка; водяная баня; водоструйный насос; термостат; формалин; карбамид (мочевина); 10%-ный раствор гидроксида натрия; уксусная кислота ледяная.

**Методика выполнения работы.** В трехгорлую колбу вместимостью 100 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 17,6 г (16 мл) 40%-ного водного раствора формальдегида, рН которого доводят до 7,5 добавлением 10%-ного раствора гидроксида натрия. К содержимому при перемешивании добавляют 9 г карбамида и смесь кипятят на водяной бане при перемешивании 2 ч. Полученную реакционную массу переливают в колбу Вюрца, которую через отводную трубку соединяют с водоструйным насосом, используя предохранительную склянку. Горло колбы закрывают пробкой, в которую вставлен капилляр. При температуре 70–80°C (термометр в бане) производят отгонку воды до тех пор, пока содержимое колбы не приобретет конси-

стенцию густого сиропа. Образовавшийся раствор переносят в тигель, добавляют уксусную кислоту до pH 4,6–5,0 и нагревают в термостате при 100°C несколько часов до затвердевания.

**Задание:** определить температуру плавления и растворимость полученного полимера.

## **Лабораторная работа СИНТЕЗ НОВОЛАЧНОГО ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ОЛИГОМЕРА**

**Цель работы:** провести реакцию поликонденсации фенола с формальдегидом.

Новолачные олигомеры – это линейные, термопластичные и растворимые в органических растворителях полимеры. Они образуются при поликонденсации фенола (берется в избытке) с формальдегидом в кислой среде. Если формальдегид берется в избытке, то образуются продукты конденсации, называемые резолами.

**Оборудование, реактивы и материалы:** круглодонная колба объемом 100 мл; обратный холодильник; фарфоровый тигль; термометр; водяная баня; фенол; формалин; соляная кислота.

**Методика выполнения работы. Работу проводить в вытяжном шкафу!** В круглодонную колбу помещают 18,8 г свежеперегнанного фенола и добавляют 13 г формалина. Содержимое колбы энергично встряхивают до полного растворения фенола, добавляют 0,4 мл концентрированной соляной кислоты, соединяют с обратным холодильником и нагревают на водяной бане при температуре 90°C до образования двух слоев: нижний – смола, верхний – вода. Верхний слой после отстаивания сливают, а смолу несколько раз промывают теплой водой до нейтральной реакции промывной воды по метиловому оранжевому, сушат, а затем постепенно нагревают в фарфоровом тигле до 200°C (термометр в смоле). Расплавленную смолу выливают на лист белой жести.

**Задание:** определить растворимость и температуру размягчения продукта конденсации; произвести качественный анализ полиметиленоксифенолов.

### **ВОПРОСЫ К ЗАЩИТЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ**

- || 1. Какие вещества называются высокомолекулярными соединениями, полимерами, олигомерами, мономерами?

2. Какие полимеры относятся к гомоцепным и гетероцепным? (привести примеры).
3. Чем отличаются линейные, разветвленные и сетчатые полимеры? (привести примеры).
4. Какие существуют методы получения полимеров?
5. Каковы основные закономерности радикальной полимеризации?
6. Что общего у радикальной и ионной полимеризации и в чем их различие?
7. Каковы основные закономерности катионной полимеризации?

## ХІІ. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗОВ

### 12.1. Выделение полимера в чистом виде

Перед испытанием полимер необходимо очистить от примесей. Примесями чаще всего являются исходные вещества, которые не вступили в реакцию. Полимер очищают от них способом пересадки.

Навеску полимера (3–5 г) растворяют в 50 мл растворителя и выливают раствор в 100 мл осадителя, который растворяет исходные компоненты и примеси, но не растворяет полимер. После проверки полноты осаждения отделяют осадок, промывают его смесью растворителя и осадителя, взятых в таких же соотношениях, как и при осаждении, после чего высушивают осадок в вакууме до постоянной массы.

### 12.2. Определение молекулярной массы полимера вискозиметрическим методом

При вискозиметрическом определении молекулярной массы полимера растворитель и температуру для измерений выбирают на основании данных табл. 9, в которой приведены также константы уравнения Марка – Куна – Хаувинка.

Таблица 1

Значения констант  $K$  и  $a$  в уравнении  $[\eta] = KM^a$

Полимер	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$K \cdot 10^4$	$a$
Полистирол	Бензол	20	1,23	0,72
	Толуол	25	1,70	0,69
Полиэтилен	Декалин	70	6,80	0,68
	Ксилол	105	1,76	0,83
Полипропилен	Декалин	135	1,58	0,77
Поливинхлорид	Циклогексанон	20	0,14	1,00
		25	0,11	1,00
Полиметилметакрилат	Бензол	25	0,47	0,77
	Хлороформ	20	0,60	0,79
Полиакриламид	Вода	25	0,63	0,80
Поливинилацетат	Ацетон	20	0,99	0,75
	Бензол	30	5,63	0,62
Поливиниловый спирт	Вода	25	3,00	0,50
Поликапроамид	Крезол	25	32,00	0,62



Для определения молекулярной массы полимера используют капиллярный вискозиметр. Готовят рабочие растворы полимера различной концентрации (по 20 мл). В сухой вискозиметр вносят один из приготовленных растворов полимера. Вискозиметр устанавливают в термостате и термостатируют в течение 10–15 мин, затем определяют время истечения раствора полимера, за которое принимают среднее значение из трех измерений. Измеряют время истечения растворов полимера различной концентрации. Результаты измерений вносят в табл. 10.

Таблица 2

**Результаты измерения времени истечения и растворов полимера**

Концентрация полимера	Время истечения, с		
	$t_1$	$t_2$	$t_3$

Концентрацию раствора полимера рассчитывают по формуле

$$c = \frac{pV_1 \cdot 100}{V(V_1 + V_2)},$$

где  $p$  – навеска полимера, г;  $V$ ,  $V_1$ ,  $V_2$  – объем соответственно растворителя, израсходованного для приготовления раствора полимера, исходного раствора, помещенного в вискозиметр, и растворителя, добавленного в вискозиметр при разбавлении, см<sup>3</sup>.

На основании полученных данных вычисляют  $\eta/\eta_0 = t_i/t_0$ ,  $\eta_{уд} = (t_1 - t_0)/t_0$ ,  $\eta_{уд}/c$  и  $\ln \frac{\eta/\eta_0}{c}$ .

Результаты расчетов заносят в табл. 11.

Таблица 11

**Результаты расчета вязкости растворов полимеров**

$V_1 + V_2$	$c$	$t$	$\eta/\eta_0$	$\eta_{уд}$	$\eta_{уд}/c$	$\ln \frac{\eta/\eta_0}{c}$

На основании полученных данных строят графическую зависимость  $\eta_{уд}/c$  или  $\ln \frac{\eta/\eta_0}{c}$  от  $c$ . Экстраполяцией прямых к

нулевой концентрации отсекают на оси ординат отрезок, равный  $[\eta]$ . Обе прямые должны пересекаться на оси ординат в точке, соответствующей нулевой концентрации. Если прямые не пересекаются в этой точке, то за характеристическую вязкость принимают значение, соответствующее средней точке между пересечениями каждой прямой оси ординат. Определив значения  $[\eta]$ , по известным величинам  $K$  и  $a$  по уравнению Марка – Куна – Хаувинка вычисляют средневязкостную молекулярную массу полимера.

### **12.3. Определение молекулярной массы полиэфиров методом анализа концевых групп**

Макромолекулы полиэфиров имеют карбоксильные и гидроксильные концевые группы. Молекулярную массу полиэфиров находят по кислотному (К. Ч) и гидроксильному (Г. Ч) числам:

$$\overline{M}_n = \frac{56,11 \cdot 1000}{\text{К. Ч}}; \quad \overline{M}_n = \frac{56,11 \cdot 1000}{\text{Г. Ч}}.$$

Наличие в полиэфире некоторого количества макромолекул, имеющих на концах две карбоксильные или две гидроксильные группы, может привести к неточности при расчете молекулярной массы. Поэтому для получения более точных значений молекулярной массы определяют содержание обеих концевых групп, а молекулярную массу рассчитывают по формуле

$$\overline{M}_n = \frac{56,11 \cdot 2 \cdot 1000}{\text{К. Ч} + \text{Г. Ч}}.$$

### **12.4. Определение содержания гидроксильных групп и гидроксильного числа**

Метод основан на способности гидроксилсодержащих соединений взаимодействовать с уксусным ангидридом с образованием сложного эфира.

Для ацетилирования применяют смесь уксусного ангидрида и пиридина. Пиридин связывает выделяющуюся уксусную кислоту с образованием соли, которая разлагается при добавлении воды; выделившуюся уксусную кислоту оттитровывают щелочью.

**Ход определения гидроксильного числа.** В колбу помещают 0,2–0,5 г измельченного и высушенного гидроксилсодержащего соединения, взвешенного с точностью до 0,0002 г, добавляют пипеткой 20 см<sup>3</sup> ацетилирующей смеси, присоединяют колбу к воздушному холодильнику, закрытому сверху пробкой с хлоркальциевой трубкой, и нагревают на кипящей водяной бане в течение 1–2 ч. После охлаждения в колбу через верх холодильника добавляют 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и смесь выдерживают при комнатной температуре 2–3 ч либо нагревают на водяной бане 10 мин. Охлажденную смесь титруют щелочью в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски. По результатам анализа двух проб принимают среднее значение. Параллельно проводят контрольный опыт.

Содержание гидроксильных групп  $X$  (%) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2)F \cdot 0,0085 \cdot 100}{g},$$

где  $V_1$  и  $V_2$  – объем 0,5 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование контрольной и анализируемой проб соответственно, см<sup>3</sup>;  $F$  – поправочный коэффициент 0,5 н. раствора NaOH; 0,0085 – количество OH-групп, соответствующее 1 см<sup>3</sup> точно 0,5 н. раствора NaOH, г;  $g$  – навеска, г.

Гидроксильное число (Г. Ч) условно выражают числом миллиграммов KOH, необходимым для нейтрализации ангидрида, прореагировавшего с гидроксильными группами, которые содержатся в 1 г вещества.

Для определения гидроксильного числа полиэфир ацетилируют по методике, описанной выше. Навеска гидроксилсодержащего полимера обычно составляет 1–2 г. Нагревание проводят при 60°C в течение 2 ч.

Гидроксильное число (Г. Ч, мг KOH/г) рассчитывают по формуле

$$\text{Г. Ч} = \frac{(V_1 - V_2)F \cdot 0,028 \cdot 100}{g},$$

где  $V_1$  и  $V_2$  – объем 0,5 н. раствора KOH, израсходованного на титрование контрольной пробы и анализируемой пробы соответственно, см<sup>3</sup>;  $F$  – поправочный коэффициент 0,5 н. раствора KOH; 0,028 – титр 0,5 н. раствора KOH, г/см<sup>3</sup>;  $g$  – навеска, г.

## 12.5. Определение кислотного числа

Кислотным числом (К. Ч) называется число миллиграммов гидроксида калия, необходимое для нейтрализации свободных карбоксильных групп, содержащихся в 1 г анализируемого вещества.

**Ход определения кислотного числа.** В две чистые сухие плоскодонные колбы из термостойкого стекла объемом 100 мл помещают по 0,2–0,3 г анализируемого вещества (взвешивания проводят на аналитических весах с точностью до 0,0001 г). В колбы приливают по 15 мл этилового спирта, добавляют 3–4 капли индикатора (0,1%-ный спиртовой раствор тимолового синего) и титруют 0,1 н. спиртовым раствором гидроксида калия. Конец титрования определяют по изменению окраски раствора от желтой в кислой среде до голубой в щелочной. Параллельно проводят титрование 15 мл этилового спирта без навески анализируемого вещества (холостой опыт).

Кислотное число (мг/г) рассчитывают по формуле

$$\text{К. Ч} = \frac{(V - V_0) C_{\text{КОН}} M_{\text{КОН}}}{g},$$

где  $V$  – объем раствора КОН, пошедший на титрование пробы анализируемого вещества, мл;  $V_0$  – объем раствора КОН, израсходованный в холостом опыте, мл;  $C_{\text{КОН}}$  – нормальная концентрация раствора КОН, моль-экв./л;  $M_{\text{КОН}}$  – молярная масса КОН, г/моль;  $g$  – навеска анализируемого вещества, г.

Найденное кислотное число сравнивают с кислотным числом, вычисленным для данного вещества.

## 12.6. Определение эфирного числа

Эфирным числом (Э. Ч) называется число миллиграммов гидроксида калия, необходимое для омыления сложноэфирных групп в 1 г анализируемого вещества.

**Ход определения эфирного числа.** Эфирное число определяют в тех же пробах, что и кислотное. В колбы после определения кислотного числа приливают дополнительно по 25 мл 0,1 н. водного раствора гидроксида калия, присоединяют к колбам обратные холодильники, нагревают на кипящей водяной бане в течение 1 ч. После охлаждения колб щелочь, не вступившую в реакцию,

титруют 0,1 н. соляной кислотой. Параллельно в тех же условиях проводят холостой опыт.

По данным обратного титрования определяют эфирное число (мг/г):

$$\text{Э. Ч} = \frac{(V_0 - V)C_{\text{HCl}}M_{\text{KOH}}}{g},$$

где  $V$  – объем раствора  $\text{HCl}$ , пошедший на титрование пробы анализируемого вещества, мл;  $V_0$  – объем раствора  $\text{HCl}$ , израсходованный в холостом опыте, мл;  $C_{\text{HCl}}$  – нормальная концентрация раствора  $\text{HCl}$ , моль-экв./л;  $M_{\text{KOH}}$  – молярная масса  $\text{KOH}$ , г/моль;  $g$  – навеска анализируемого вещества, г.

Эфирное число, найденное в результате анализа, сравнивают с эфирным числом, вычисленным для данного вещества.

## 12.7. Определение йодного числа

Йодным числом (И. Ч) называют количество граммов йода, присоединившегося при определенных условиях к 100 г исследуемого вещества. При этом считают, что весь йод идет на реакцию присоединения по кратным связям и на каждую двойную связь расходуется 1 моль йода.

**Ход определения йодного числа.** Навеску испытуемого продукта помещают на заранее взвешенное на аналитических весах предметное стекло и вновь взвешивают. Разность между двумя взвешиваниями составляет массу навески исследуемого вещества, которая должна находиться в пределах 0,2–0,4 г. Предметное стекло с веществом переносят в плоскодонную колбу вместимостью 500 мл, в которую заранее наливают 15 мл этилового спирта. Затем в колбу из бюретки приливают 25 мл 0,2 н. спиртового раствора йода и 150 мл дистиллированной воды (вода необходима для образования тонкой эмульсии между йодом и анализируемым веществом). Колбу плотно закрывают пробкой и тщательно взбалтывают в течение 5 мин, после чего выдерживают еще 5 мин. Затем омывают пробку и стенки колбы 30 мл дистиллированной воды, добавляют 25 мл 0,1 н. раствора йодида калия и содержимое колбы оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Вначале титрование ведут до соломенно-желтого цвета, затем прибавляют 1 мл свежеприготовленного 0,5%-ного водного раствора крахмала и титруют до исчезновения синевато-фиолетового окра-

шивания. Параллельно ставят холостой опыт, который проводят таким же образом, но без навески испытуемого продукта.

Йодное число ( $\text{г I}_2/100 \text{ г}$ ) определяют по формуле

$$\text{И. Ч} = \frac{(V_0 - V) C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} f_{\text{I}_2} M_{\text{I}_2}}{10g},$$

где  $V$  – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование в целевом опыте, мл;  $V_0$  – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование в холостом опыте, мл;  $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  – нормальная концентрация водного раствора тиосульфата натрия, моль-экв./л;  $f_{\text{I}_2}$  – фактор эквивалентности молекулярного йода;  $M_{\text{I}_2}$  – молярная масса молекулярного йода, г/моль;  $g$  – масса навески испытуемого вещества, г.

Определение проводят не менее двух раз, за йодное число принимают среднее арифметическое из полученных значений.

### 12.8. Качественное определение растворимости

В пробирку с притертыми пробками помещают 0,5 г хорошо измельченного исследуемого полимера, приливают 5 мл растворителя и оставляют стоять в штативе в течение 2 ч при комнатной температуре, иногда взбалтывая смесь в пробирках. Через 2 ч наблюдают изменения, которые произошли в пробирках. Возможно либо полное растворение, либо ограниченное набухание полимера. В случае ограниченного растворения или набухания полимера необходимо проверить растворимость при повышенной температуре. Для этого пробирку с исследуемой смесью нагревают на водяной бане с обратным холодильником в течение получаса, после чего вновь наблюдают изменения, которые происходят в пробирке.

### 12.9. Количественное определение растворимости

Часто необходимо не только определить, в каких веществах растворяется полученный полимер, но и оценить разницу растворяющей способности нескольких веществ.

О растворяющей способности можно судить по количеству осадителя, способного вызвать помутнение раствора полимера. Чем больше осадителя необходимо добавить в раствор до появле-

ния мути, тем лучшей растворяющей способностью обладает данный растворитель. Отношение объема осадителя к объему растворителя количественно характеризует растворимость полимера. В коническую колбу помещают 0,05–0,10 г хорошо измельченного исследуемого полимера и растворяют в 3 мл исследуемого растворителя. Потом из бюретки подливают к раствору осадитель (по каплям при постоянном перемешивании) до появления мути, которая не исчезает. Количество добавленного осадителя (мл), которое приходится на 1 мл взятого растворителя, является количественной характеристикой растворимости полимера в данном растворителе. Это количество тем больше, чем лучшей растворяющей способностью обладает данный растворитель по отношению к данному полимеру. Краткий перечень растворителей и осадителей для различных полимеров приведен в табл. 12. Данные таблицы применяют также при фракционировании полимеров.

Таблица 12

**Рекомендуемые растворители и осадители**

Полимер	Растворитель	Осадитель
Полистирол	Бензол	Метиловый спирт, бензин
Поливиниловый спирт	Вода, формамид	Низшие спирты
Полиэферы	Ацетон	Вода, низшие спирты
Полиамиды	Крезол, диметилформамид	Низшие спирты
Фенолоформальдегидные полимеры	Этиловый спирт, ацетон	Вода
Мочевиноформальдегидные полимеры	Вода	Раствор соляной кислоты

**12.10. Определение температуры каплепадения по методу Уббеллоде**

Температурой каплепадения называют температуру, при которой капля полимера отделяется от равномерно нагретой массы исследуемого вещества под действием силы тяжести. Температуру каплепадения определяют на приборе Уббеллоде.

Прибор состоит из термометра, ртутный шарик которого опущен в склянку с отверстием в дне. Склянка прикрепляется к термометру с помощью металлической гильзы. Термометр со склянкой закрепляют в пробирке так, чтобы между дном пробирки и склян-



кой оставался некоторый промежуток. Пробирку закрепляют в колбе с глицерином для равномерного нагрева. Перед определением склянку вынимают из гильзы, ставят на стекло и вливают в нее расплавленный полимер. В расплавленный полимер помещают термометр и склянку закрепляют в обойме гильзы. После застывания полимера собирают прибор и нагревают, увеличивая температуру со скоростью  $1^{\circ}\text{C}$  в минуту. Температуру, при которой капля расплавленного полимера проходит через отверстие в дне склянки и падает на дно пробирки, считают температурой каплепадения.

Этот метод применим для полимеров только относительно небольшой молекулярной массы (до 10 000).

### **12.11. Определение температуры плавления в капилляре**

Сущность метода заключается в измерении температуры, при которой визуально наблюдается момент перехода образца, помещенного в прозрачный капилляр и обогреваемого с регулируемой скоростью, в расплавленное состояние.

Небольшое количество тонко измельченного вещества помещают в сухую и чистую капиллярную трубку, запаивную с одного конца. Длина трубки 40–60 мм, внутренний диаметр 1 мм. Вещество в капилляре должно быть уплотнено, что достигается путем бросания капилляра в вертикально установленную на предметном столе стеклянную трубку диаметром 8–10 мм и высотой 70–80 мм. Слой уплотненного вещества в капилляре должен быть 2–4 мм. Капилляр прикрепляют резиновым кольцом к ртутному резервуару термометра. Термометр с капилляром закрепляют при помощи пробки в пробирке, которую, в свою очередь, закрепляют в колбе, заполненной на  $2/3$  безводным глицерином и служащей термостатом. При нагревании со скоростью  $1^{\circ}\text{C}$  в минуту определяют интервал температур, при котором столб полимера начинает плавиться (температура размягчения) и, наконец, совсем размягчается. Конечной является температура, при которой смесь в капилляре приобретает относительную прозрачность.

При определении температуры плавления полимеров, которые изменяются в процессе нагревания на открытом воздухе (в связи с окислением) или имеют очень высокую температуру плавления, необходимо запаить открытый конец капилляра после его заполнения. К таким полимерам относятся, например, полиамиды и полимочевина.

## ЛИТЕРАТУРА

---

1. Потехин, В. М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки / В. М. Потехин, В. В. Потехин. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2005. – 912 с.
2. Лебедев, Н. Н. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза / Н. Н. Лебедев, М. Н. Манаков, В. Ф. Швец. – М.: Химия, 1984. – 375 с.
3. Тимофеев, В. С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза / В. С. Тимофеев. – М.: Химия, 1992. – 432 с.
4. Лебедев, Н. Н. Химия и технология основного органического синтеза / Н. Н. Лебедев. – М.: Химия, 1988. – 582 с.
5. Грушова, Е. И. Химическая технология мономеров в производстве органических продуктов / Е. И. Грушова. – Минск: БГТУ, 2003. – 275 с.
6. Адельсон, С. В. Технология нефтехимического синтеза / С. В. Адельсон, Т. П. Вишнякова, Л. М. Паушкин. – М.: Химия, 1985. – 607 с.
7. Органическая химия. Лабораторный практикум по органическому синтезу: учеб. пособие / А. Э. Щербина [и др.]; под ред. А. Э. Щербины. – Минск: БГТУ, 2006. – 416 с.
8. Промышленная органическая химия. Лабораторные работы / Д. В. Староверов [и др.]. – М.: РХТУ: Изд. центр, 2004. – 76 с.
9. Суворов, Б. В. Окислительные реакции в органическом синтезе / Б. В. Суворов, Н. Г. Букейхан. – М.: Химия, 1978. – 137 с.
10. Пэрэушану, В. Производство и использование углеводов / В. Пэрэушану, М. Коробля, Т. Муска: пер. с рум.; под ред. В. Г. Липовича и Г. Л. Авреха. – М.: Химия, 1987. – 288 с.
11. Химия и технология органических веществ: лаб. практикум / А. И. Юсевич, Е. И. Грушова. – Минск: БГТУ, 2005. – 52 с.
12. Технология основного органического и нефтехимического синтеза: лаб. пратикум: в 2 ч. / Е. И. Грушова. – Минск: БТИ, 1992. – Ч.1. – 36 с.; 1993. – Ч. 2. – 34 с.
13. Белов, П. С. Практикум по нефтехимическому синтезу: учеб. пособие / П. С. Белов, Т. П. Вишнякова, Я. М. Паушкин. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1987. – 238 с.
14. Одабашян, Г. В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического син-

теза: учеб. пособие / Г. В. Одабашян, В. Ф. Швец. – М.: Химия, 1992. – 239 с.

15. Храмкина, М. Н. Практикум по органическому синтезу / М. Н. Храмкина. – 4-е изд., испр. – Л.: Химия, 1977. – 319 с.

16. Гитис, С. С. Практикум по органической химии. Органический синтез / С. С. Гитис, А. И. Глаз, А. В. Иванов. – М.: Высш. шк., 1991. – 301 с.

17. Браун, Д. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров / Д. Браун, С. Шердрон, В. Керн; под ред. В. П. Зубова. – М.: Химия, 1976. – 256 с.

18. Григорьев, А. П. Лабораторный практикум по технологии пластических масс / А. П. Григорьев, О. Я. Федотова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1986. – 494 с.

19. Ключник, Н. П. Практикум по органическому синтезу: учеб. пособие / Н. П. Ключник. – М.: Высш. шк., 1987. – 142 с.

20. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров: учеб. пособие / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнева. – М.: КолоС, 2007. – 367 с.

21. Сорокин, М. Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ: учебник / М. Ф. Сорокин, З. А. Кочнова, Л. Г. Шодэ. – М.: Химия, 1989. – 480 с.

22. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг [и др.]. – М.: БИНОМ: Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.

23. Ланге, К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К. Р. Ланге; под науч. ред. Л. П. Зайченко. – СПб.: Профессия, 2007. – 240 с.

24. Практикум по технологии косметических средств: коллоидная химия поверхностно-активных веществ и полимеров / под ред. В. Е. Кима и А. С. Гродского. – М.: Топ – Книга, 2002. – 144 с.

25. Абрамзон, А. А. Поверхностно-активные вещества: синтез, анализ, свойства, применение: учебник / А. А. Абрамзон, Л. П. Зайченко, С. И. Файнгольд. – Л.: Химия, 1988. – 199 с.

Учебное издание

**Грушова** Евгения Ивановна  
**Юсевич** Андрей Иосифович  
**Куис** Ольга Васильевна

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ  
ОСНОВНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО  
И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА  
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

Учебное пособие

Редактор *Е. И. Гоман*  
Компьютерная верстка *О. Ю. Шантарович*  
Корректор *Е. И. Гоман*

Подписано в печать 04.08.2011. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 8,2. Уч.-изд. л. 8,5.  
Тираж 300 экз. Заказ 324.

Издатель и полиграфическое исполнение:  
УО «Белорусский государственный технологический университет».  
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.  
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.  
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.