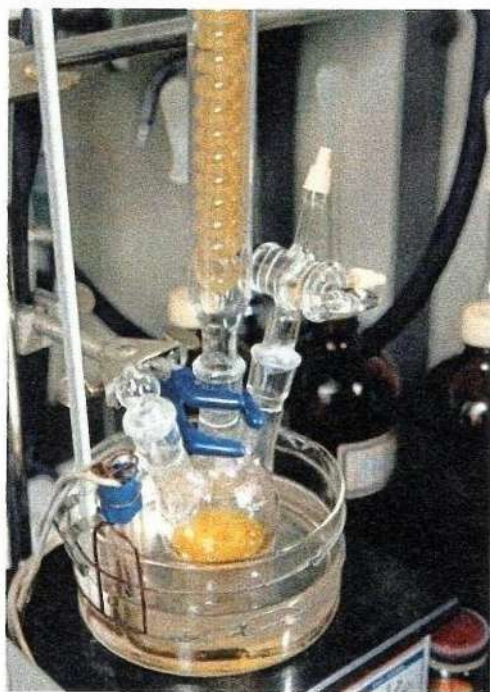




ХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Учебное пособие



2018

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

ХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Учебное пособие

Казань
Издательство КНИТУ
2018



УДК 661.7.091 (075)
ББК Г2я7
Х46

*Печатается по решению редакционно-издательского совета
Казанского национального исследовательского технологического университета*

Рецензенты:
канд. техн. наук Е. В. Марянина
канд. хим. наук М. М. Латыпова

**Х46 Авторы: Р. Р. Рахматуллин, И. В. Цивунина, Ч. Б. Медведева,
Н. З. Мингалеев**
Химия органических веществ : учебное пособие / Р. Р. Рахматуллин
[и др.]; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. –
Казань : Изд-во КНИТУ, 2018. – 100 с.

ISBN 978-5-7882-2375-9

Рассмотрены процессы нитрования, гидрирования, галогенирования, алкилирования и амидирования. К каждой главе предложен лабораторный практикум по последовательному получению и идентификации исходных и промежуточных веществ для синтеза конечного продукта – N,N-диметиланилина.

Предназначено для студентов по направлению 18.03.01 «Химическая технология» всех форм обучения.

Подготовлено на кафедре «Технология основного органического и нефтехимического синтеза».

**УДК 661.7.091 (075)
ББК Г2я7**

ISBN 978-5-7882-2375-9 © Рахматуллин Р. Р., Цивунина И. В.,
Медведева Ч. Б., Мингалеев Н. З., 2018
© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2018



ВВЕДЕНИЕ

Основным источником получения разнообразных химических продуктов, используемых в народном хозяйстве, является основной органический и нефтехимический синтез, для которого характерны крупнотоннажность производства и большой ассортимент выпускаемой продукции. Это производство мономеров для получения синтетических каучуков, пластических масс, синтетических волокон, красителей, растворителей, экстрагентов, химических средств защиты растений, смазочных масел, теплоносителей, хладагентов, высокооктановых добавок, поверхностно-активных веществ.

Промышленность органических веществ возникла в 19 веке и прошла ряд этапов своего развития:

- потребность создания синтетических красителей для текстильной промышленности;
- использование нефти как источника энергии и топлива;
- создание синтетических взрывчатых веществ, бездымного пороха, синтез пикриновой кислоты и тринитротолуола;
- получение разнообразных мономеров и вспомогательных материалов для синтеза высокомолекулярных соединений;
- синтез поверхностно-активных веществ для применения их в качестве эмульгаторов, деэмульгаторов в нефтедобыче и нефтепереработке, а также синтетических моющих средств для текстильной промышленности и бытовой химии.

В учебном пособии по дисциплине «Химия органических веществ» систематизирован материал, включающий реакции нитрования, гидрирования, галогенирования, алкилирования, амидирования, составляющие основу промышленного химического и нефтехимического синтеза. На основе этих реакций получают широкий ассортимент продуктов и полупродуктов, имеющих большое значение в народном хозяйстве. В пособии приводится механизм реакций и применяемые каталитические системы в рассматриваемых реакциях. В каждой главе предложен лабораторный практикум, включающий в себя проведение синтезов и идентификацию полученных продуктов. В лабораторном практикуме по синтезу амида олеиновой кислоты предусмотрено изучение кинетических основ процесса. Материалы, рассматриваемые в пособии, позволят студентам освоить не только методы синтеза, но и основные методы анализа, используемые для идентификации синтезируемых продуктов.



1. РЕАКЦИИ НИТРОВАНИЯ

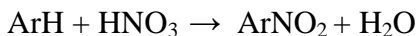
Нитрование – введение группы NO_2 в молекулы органических соединений под действием нитрующих агентов: HNO_3 , $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{CH}_3\text{COONO}_2$, N_2O_4 , N_2O_5 , соли нитрония, NO_2Hal , $\text{C}(\text{NO}_2)_4$.

Нитрованию подвергаются ароматические, парафиновые и олефиновые углеводороды.

1.1. Нитрование ароматических соединений

Ароматические нитросоединения используют в основном как взрывчатые вещества и как промежуточные продукты для получения красителей, аминов, изоцианатов, нитрофенолов и других соединений.

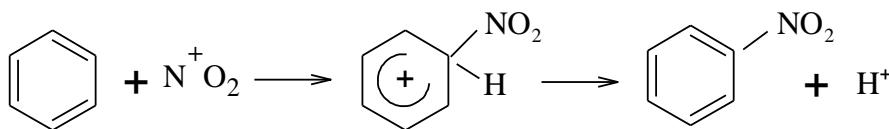
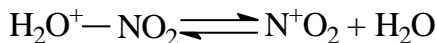
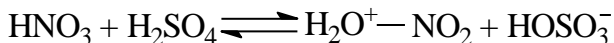
Нитрование ароматических углеводородов протекает по следующей схеме:



В качестве нитрующих агентов используются азотная кислота, нитрующая смесь и высшие оксиды азота.

Чаще всего нитрование ароматических соединений осуществляется смесью азотной и серной кислот (нитрующая смесь) в жидкой фазе. Серная кислота в этом случае является катализатором, водоотнимающим агентом, ингибитором окисления и веществом, способствующим более полному использованию азотной кислоты.

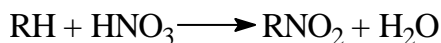
В нитрующей смеси происходит кислотно-основное взаимодействие с образованием нитроний катиона $(\text{NO}_2)^+$:



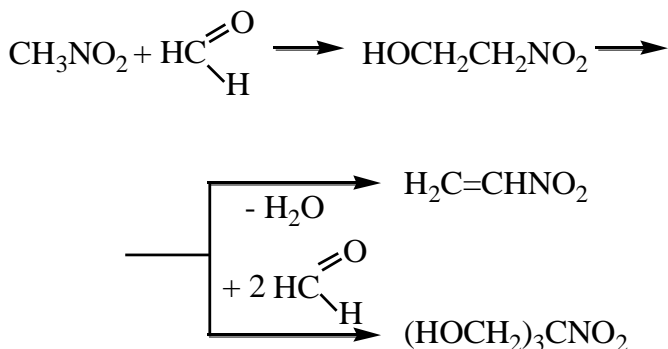
Влияние заместителей на реакционную способность ароматического ядра и ориентацию вступающей нитрогруппы аналогично другим реакциям электрофильного замещения в ароматическом ядре. Каждая последующая стадия нитрования протекает значительно медленнее предыдущей, что требует проведения нитрования при более жестких условиях.

1.2. Нитрование парафинов

Нитрование предельных углеводородов было осуществлено в конце XIX века М.И. Коноваловым при нагревании парафинов с разбавленной азотной кислотой в запаянной трубке при 130 – 150 °С. В настоящее время эта реакция широко используется для получения разнообразных нитропарафинов:



На основе нитропарафинов выпускаются нитроспирты, нитроолефины, гидроксиламины и другие важные промежуточные продукты органического синтеза, например:



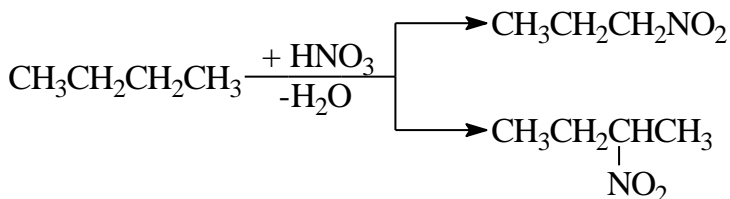
Разработаны следующие промышленные методы нитрования парафинов:

- в газовой фазе при температуре 350–500 °С, давлении 0,5–1 МПа, 40–70 % азотной кислотой (высокотемпературное нитрование);

- в жидкой фазе при температуре 100–200 °С, давлении 5–6 МПа, 50–70 % азотной кислотой;

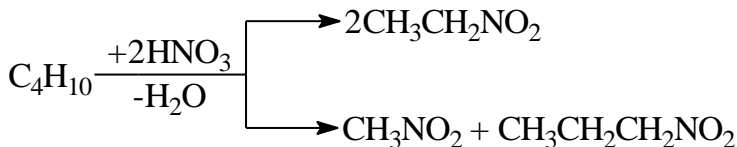
- в жидкой или газовой фазе тетраоксидом азота.

При нитровании парафинов нитрогруппа вступает в любое положение в исходном углеводороде, замещая атомы водорода при различных углеродных атомах:



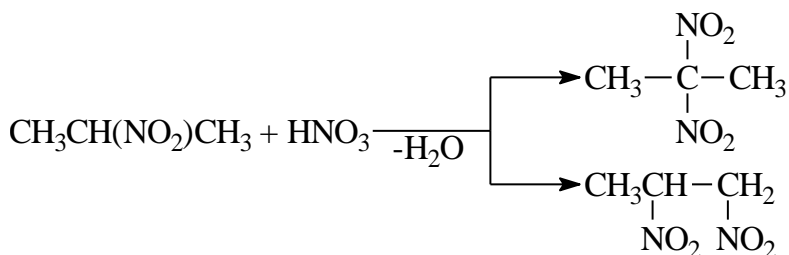
При *газофазном* нитровании, которое всегда осуществляется с избытком углеводорода (от 3:1 до 10:1), образуются лишь *монозамещенные нитропарафины*, так как нитрогруппа препятствует дальнейшему замещению.

В процессе высокотемпературного нитрования в *газовой фазе* происходит также *деструктивное нитрование*, обусловленное расщеплением С – С связей в исходной молекуле:



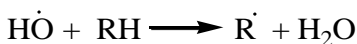
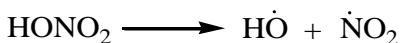
В случае *жидкофазного* нитрования, образовавшиеся мононитросоединения растворяются в азотной кислоте с образованием *динитропарафинов*. Вторая нитрогруппа вступает или в положения, удаленные от первой, или к тому же углеродному атому, у которого уже находится нитрогруппа:



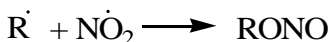
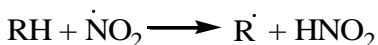


В процессе нитрования происходит также окисление парафинов азотной кислотой и образуются продукты окисления – альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, оксид и диоксид углерода. За счет восстановления нитрующего агента в реакции получаются низшие окислы азота и свободный азот. Вследствие этого выход по азотной кислоте составляет всего 30–50 %.

Реакция нитрования парафинов относится к свободно-радикальным процессам, свободные радикалы возникают за счет гомолитического расщепления азотной кислоты с последующим взаимодействием образовавшихся частиц с углеводородом:



Процессы деструктивного нитрования и окисления обусловлены образованием азотистой кислоты и нитритов:



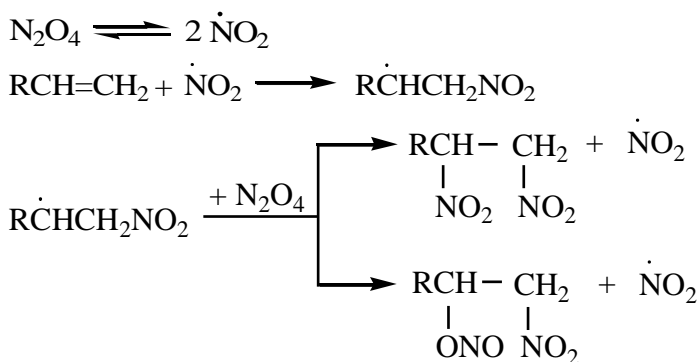
В промышленности нитрованию подвергается в основном пропан. Процесс протекает в газовой фазе при температуре 400–450 °С, времени контакта 0,5–2 с, давлении 0,5–1 МПа, концентрации HNO_3 40–70 % мас., мольном соотношении пропана к HNO_3 – 5:1. Выход нитрометана – 25 %, нитроэтана – 10%, 1-нитропропана – 25 %, 2-нитропропана – 40 %.



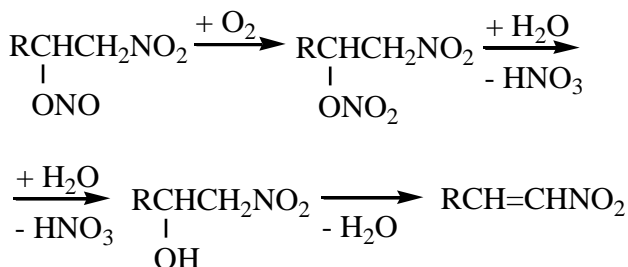
1.3. Нитрование ненасыщенных углеводородов

В последние годы начали широко использовать процессы нитрования ненасыщенных углеводородов. В качестве нитрующих агентов применяют *тетраоксид азота* или *азотную кислоту*.

Нитрование тетраоксидом азота протекает в мягких условиях (при температуре 10–25 °С) по *радикально-цепному механизму* с образованием двух главных продуктов – динитропроизводного и нитронитрита:



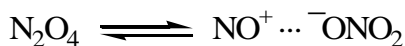
Образовавшийся нитронитрит в присутствии кислорода легко окисляется до нитронитрата, гидролиз и дегидратация которого приводят к образованию нитроолефинов:



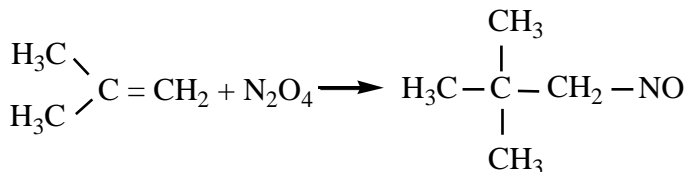
Выпускаемые нитроэтилен, нитропропилен–1 и нитропропилен–2 нашли широкое применение в качестве растворителей и мономеров для получения некоторых полимерных материалов.



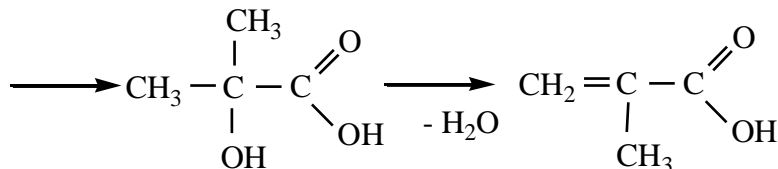
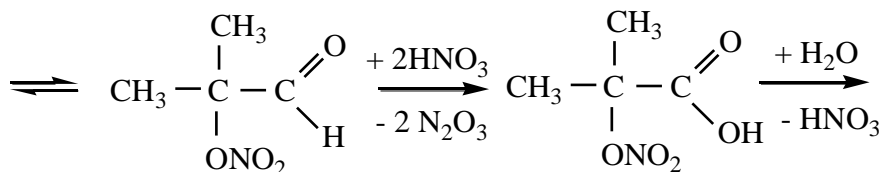
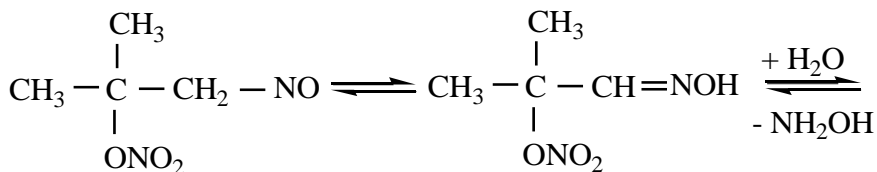
Считается, что образование нитрозонитратов связано с возможностью существования *тетраоксида азота в ионной форме в присутствии азотной кислоты*:



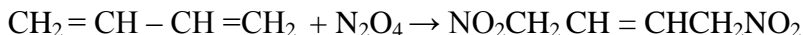
Например, нитрование изобутилена протекает через образование нитрозонитратов,



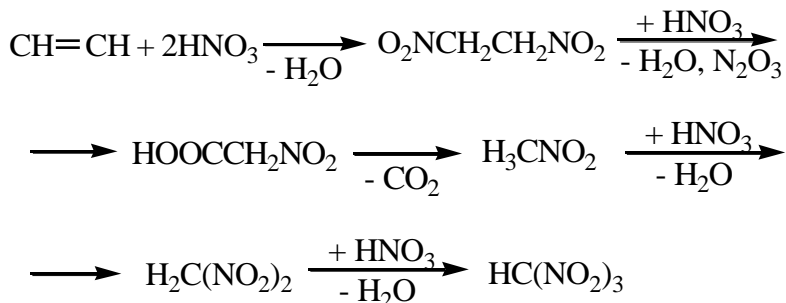
что в конечном итоге позволяет получить метакриловую кислоту:



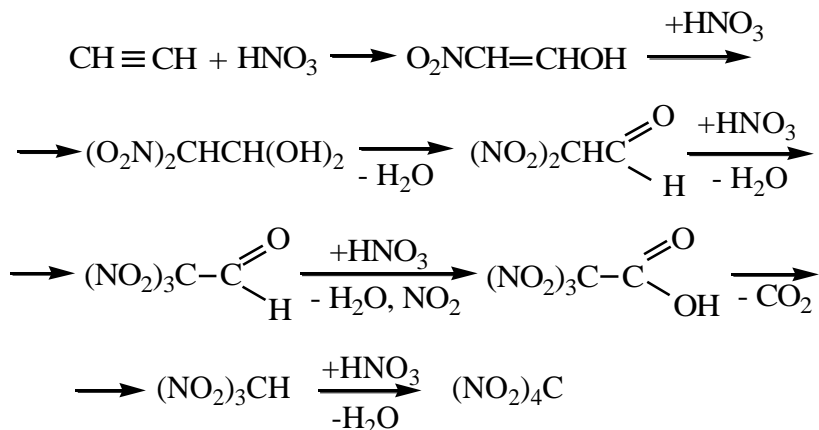
Олефины, имеющие сопряженные связи, подвергаются нитрованию с образованием продуктов 1,4-присоединения:



Процесс нитрования олефинов *азотной кислотой* сопровождается окислением и деструкцией молекул исходного углеводорода по следующей схеме:



В присутствии катализаторов (нитратов ртути) можно подвергать нитрованию и ацетилен. Нитрование проводится при 50 °С, при этом конечным продуктом нитрования является тетранитрометан:



Тетранитрометан используется в качестве ракетного топлива, нитрующего агента и окислителя.



В качестве примера процесса нитрования предлагается проведение лабораторного практикума по получению нитробензола.

Лабораторный практикум

Синтез нитробензола

Цель работы: проведение синтеза нитробензола с последующей его идентификацией.

В лабораторной работе предполагается выполнение следующих этапов:

1. Проведение синтеза нитробензола и выделение его из реакционной массы методом простой перегонки.

2. Расчет материального баланса синтеза нитробензола. Расчет теоретического и практического выхода нитробензола.

3. Определение показателя преломления (n_D^{20}) и плотности (d_4^{20}).

4. Расчет теоретической молекулярной рефракции и сравнение с практической молекулярной рефракцией.

5. Оформление отчета.

Физико-химические свойства исходных соединений и продуктов реакции приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Физико- химические свойства нитробензола и
исходных реактивов

Продукт	Молек. масса, г/моль	Т _{кип.} °С	d_4^{20}	n_D^{20}
$C_6H_5NO_2$	123,12	210,9	1,2031	1,5526
HNO_3	63,01		1,513	
C_6H_6	78,12	80,1	0,879	1,5011
H_2SO_4	98,08		1,834	



Этап 1. Синтез нитробензола и выделение его из реакционной массы методом простой перегонки.

Средства измерения и вспомогательные устройства

Весы лабораторные 2-го класса точности по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Набор гирь Г-2-210 по ГОСТ 7328.

Термометр по ГОСТ 28498 или по ТУ 25-2021-003 с ценой деления 0,1 °С, пределы измерения 0–250 °С. Допускается использовать термометр с ценой деления 0,5 °С.

Колба КГП - 3-250-29/32 ТХС по ГОСТ 25336.

Воронка делительная цилиндрическая ВД-2250-29/32 ГОСТ 25336.

Холодильник ХПТ- 400 14/23-14/23 ГОСТ 25336.

Верхнеприводная мешалка.

Электроплитка.

Реактивы и растворы

Бензол по ГОСТ 9572.

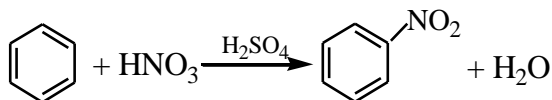
Азотная кислота ГОСТ 701.

Серная кислота ГОСТ 4204.

Сода кальцинированная ГОСТ 5100 с изм.1 3-5 % раствор.

Методика проведения синтеза

Основная реакция получения нитробензола:



В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, воздушным холодильником и термометром (рис. 1.1) помещают 20 мл азотной кислоты и прибавляют 26 мл серной кислоты. К охлажденной до 25-30 °С нитрующей смеси постепенно, небольшими порциями приливают 15,6 г бензола.



В процессе нитрования температуру реакционной массы поддерживают в пределах 25–50 °С. Это достигается регулированием скорости добавления бензола и охлаждением реакционной колбы в бане с холодной водой. После прибавления всего бензола реакционную массу нагревают при температуре водяной бани 60 °С в течение 40–50 минут. Температуру не следует превышать во избежание образования м-динитробензола.

Охлажденную реакционную смесь переливают в делительную воронку и сливают кислотный слой, а нитробензол промывают водой, 3-5 % раствором кальцинированной соды, затем снова водой. Промытый нитробензол переливают в колбу емкостью 50 мл и оставляют с хлористым кальцием на осушку, после чего высушенный нитробензол отфильтровывают через складчатый фильтр от хлористого кальция и перегоняют на установке с воздушным холодильником (рис. 1.2), собирая фракцию 207–211 °С. Отгонять нитробензол досуха не следует во избежание разложения оставшегося в колбе динитробензола ($T_{\text{кип.}}$ 208–210 °С).

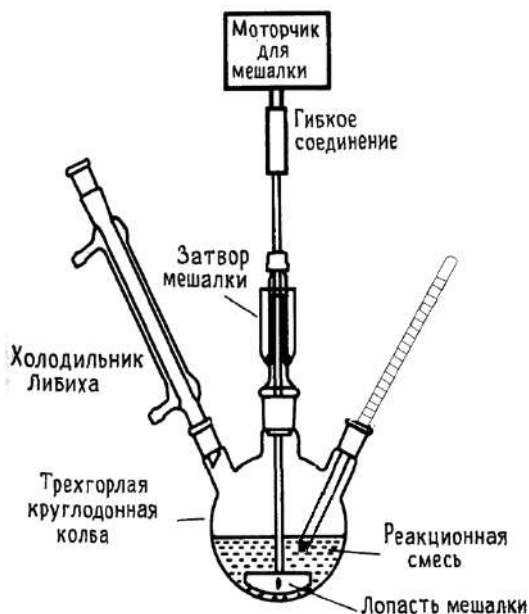


Рис.1.1. Установка для проведения синтеза



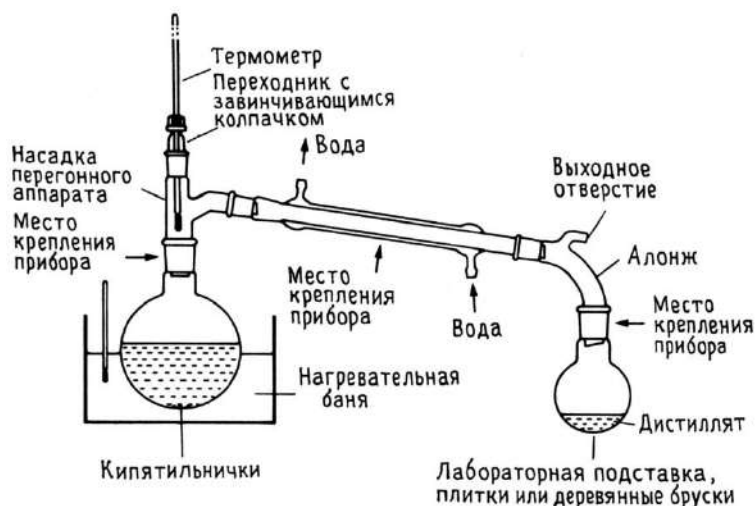


Рис. 1.2. Установка для перегонки нитробензола

Этап 2. Расчет материального баланса. Расчет теоретического и практического выходов нитробензола.

Таблица 1.2

Материальный баланс стадии синтеза

Приход			Расход		
Компоненты	г	% масс.	Компоненты	г	% масс.
			Нитробензол-сырец		
Бензол					
H ₂ SO ₄					
HNO ₃			Потери:		
Итого:			Итого:		



Таблица 1.3

Материальный баланс стадии перегонки

Приход			Расход		
Компоненты	г	% масс.	Компоненты	г	% масс.
Нитробензол-сырец			Нитробензол		
			Кислотный слой		
			Потери		
Итого:			Итого:		

Этап 3. Определение плотности, показателя преломления и расчет молекулярной рефракции выполняется в соответствии с прил. 1.

Контрольные вопросы

1. Нитрование ароматических соединений. Механизм реакций.
2. Нитрование парафинов. Механизм реакций нитрования.
 - 2.1 Нитрование парафинов в газовой фазе.
 - 2.2. Нитрование парафинов в жидкой фазе.
3. Нитрование ненасыщенных углеводородов.
4. Промышленное применение продуктов нитрования.

2. РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ И ДЕГИДРИРОВАНИЯ

Гидрирование – превращение органических соединений под действием водорода. В ряде случаев гидрирование приводит к восстановлению кислородсодержащих соединений.

Дегидрирование – отщепление атомов водорода от органического соединения.



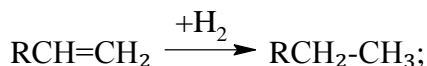
При гидрировании в промышленности получают: циклогексан, анилин, спирты.

Дегидрированием получают: бутадиен, изопрен, стирол, формальдегид и другие продукты.

2.1. Классификация реакций гидрирования и дегидрирования

Реакции гидрирования разделяют на три группы:

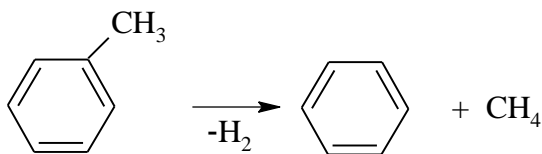
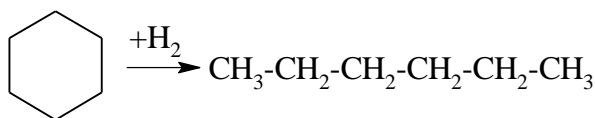
- 1) Присоединение водорода по ненасыщенным связям:



- 2) Действие водорода, которое сопровождается отщеплением воды или других веществ, не содержащих углерод:



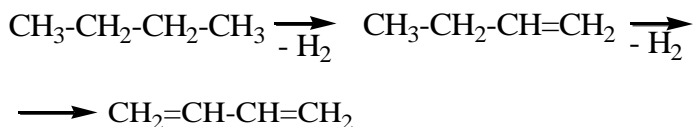
- 3) Реакции с водородом, которые сопровождаются расщеплением углерод-углеродных связей (деструктивное гидрирование, гидрогенолиз):



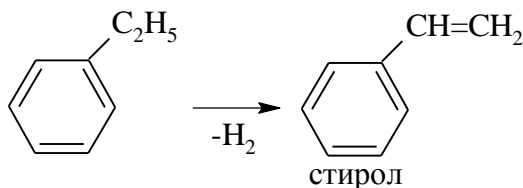
Дегидрирование классифицируется по виду связей между атомами, от которых отщепляется водород (C–C, C–O, C–N дегидрирование).

При C–C дегидрировании парафинов образуются олефины, а при дальнейшем дегидрировании – диены:

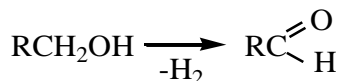




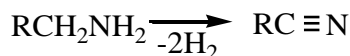
Боковые цепи ароматических соединений также подвергаются дегидрированию. Так, из этилбензола образуется стирол:



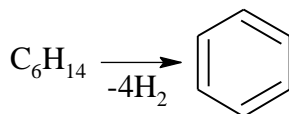
Дегидрирование по С–О связи характерно для спиртов, из которых образуются альдегиды и кетоны. Из первичных спиртов образуются альдегиды, из вторичных – кетоны:



Дегидрирование первичных аминов является примером дегидрирования по С–N связи. При этом образуются нитрилы:



Важное значение имеют процессы дегидроциклизации парафинов, например:



2.2. Равновесие процессов гидрирования и дегидрирования

Все реакции дегидрирования являются эндотермическими, все реакции гидрирования – экзотермическими.

Важной особенностью большинства реакций гидрирования и дегидрирования является их обратимость. Равновесие процессов гидрирования при снижении температуры будет смещаться в сторону присоединения водорода, а для реакций дегидрирования благоприятно увеличение температуры.

При дегидрировании всегда происходит увеличение объема. С уменьшением давления равновесие процессов дегидрирования смещается вправо. С целью снижения давления реакционную массу разбавляют газом или паром, что приводит к снижению парциального давления и увеличению степени конверсии исходных продуктов дегидрирования.

Процессы гидрирования из термодинамических соображений следует проводить при более низкой температуре, не позволяющей достичь приемлемой скорости. Давление процессов гидрирования составляет 30–40 МПа. Для повышения равновесной степени конверсии гидрирование проводят в избытке водорода по сравнению со стехиометрическим 1:3 и 1:10.

2.3. Катализаторы процессов гидрирования и дегидрирования

Все процессы гидрирования и дегидрирования являются каталитическими.

Катализаторы делятся на четыре группы:

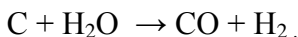
1. Металлы: Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag.
2. Оксиды металлов: MgO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, ZnO, MoO₃.
3. Сульфиды металлов: CoS, MoS₃, WS₃, Ni₂S.
4. Сложные катализаторы – смесь из двух металлов и различных оксидов и сульфидов: (Ni+Cu), ZnO·Cr₂O₃, CoO·MoO₃, NiO·WO₃, CoO·WO₃, Ni₂S·WS₃.

Катализаторы используют в следующем виде:

- в мелкодиспергированном состоянии;
- в таблетированном;
- на носителях – на материалах с высокоразвитой поверхностью (оксид алюминия, активированный уголь).



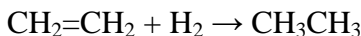
Обычно катализаторы дезактивируются контактными ядами, к которым принадлежат галогены, сернистые соединения. Дезактивация катализаторов возможна за счет побочных реакций, которые вызывают отложения на их поверхности. Регенерация катализаторов осуществляется выжиганием отложений воздухом в реакторе или обработкой перегретым водяным паром:



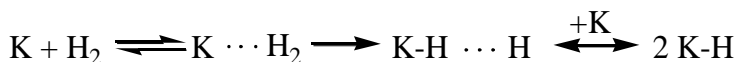
2.4. Механизм реакций гидрирования и дегидрирования

В процессах *гидрирования* и *дегидрирования* важную роль играет хемосорбция реагентов на активных центрах катализатора (К). При этом с участием катализатора ослабевают или полностью разрываются химические связи в адсорбированной молекуле.

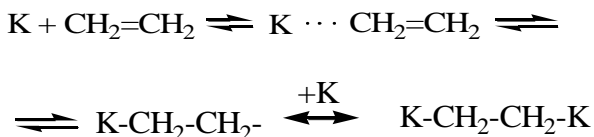
Рассмотрим механизм *гидрирования* на примере этилена:



Водород сорбируется на поверхности катализатора и при этом происходит диссоциация связи водород-водород:

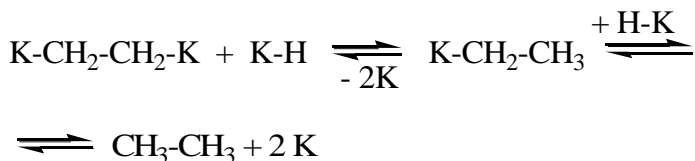


При адсорбции олефинов на поверхности катализатора происходит раскрытие ненасыщенной связи:

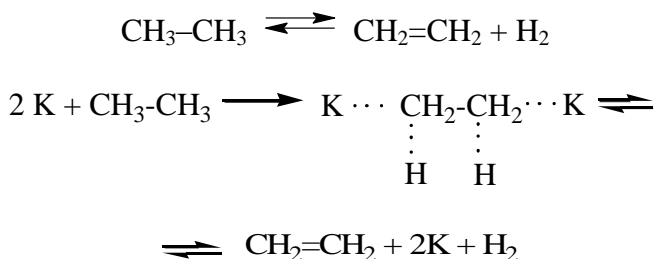


Дальнейшее взаимодействие протекает между двумя хемосорбированными частицами, находящимися на активных центрах катализатора:





В случае *дегидрирования* насыщенные углеводороды при адсорбции на поверхности катализатора диссоциируют по связи углерод-водород:



2.5. Селективность реакций гидрирования и дегидрирования

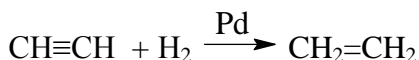
Селективность реакций важна для предотвращения более глубоких превращений, ведущих к снижению выхода целевого продукта, а также для направленного взаимодействия по определенной группе.

Селективность зависит от двух факторов:

- 1) реакционной способности реагентов;
- 2) способности реагентов адсорбироваться на поверхности катализатора.

В отдельных случаях эти факторы совпадают.

Примером селективного гидрирования является очистка газов пиролиза от ацетилена:



Реакционная способность этилена значительно выше реакционной способности ацетилена. Однако способность ацетилена



адсорбироваться на поверхности катализатора гораздо выше, чем у этилена. Поэтому процесс протекает по тройной связи с образованием этилена.

В органической молекуле могут находиться как функциональная группа, так и ненасыщенные связи, и в этих случаях гидрирование может протекать либо по функциональной группе, либо по ненасыщенным связям.

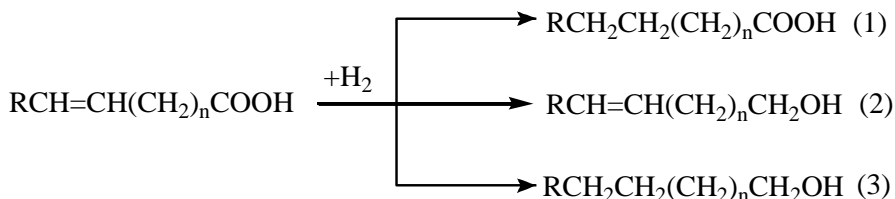
Селективность процесса гидрирования рассмотрим на примере гидрирования ненасыщенных жирных кислот.

Ненасыщенные карбоновые кислоты и их эфиры можно гидрировать в трех направлениях:

1) по этиленовой связи с сохранением карбоксильной группы (получение насыщенных кислот);

2) по карбоксильной группе с сохранением двойной связи (получение ненасыщенных спиртов);

3) по обеим функциональным группам с образованием насыщенных спиртов:



Металлические катализаторы (Pt, Pd, Ni) не имеют специфической способности к адсорбции полярных соединений и функциональных групп. Поэтому на поверхности катализатора легче протекает адсорбция реагента по углерод-углеродным связям. В связи с этим ненасыщенные карбоновые кислоты, кетоны на металлических катализаторах гидрируются главным образом по углерод-углеродным связям с сохранением полярной группы (реакция 1).

Оксидные катализаторы (ZnO, Cr₂O₃, CuO) имеют полярную кристаллическую решетку, за счет чего на этих катализаторах происходит адсорбция органических веществ по полярной (функциональной) группе. Поэтому ненасыщенные карбоновые кислоты, кетоны на оксидных катализаторах гидрируются по кислородсодержащим группам с сохранением ненасыщенных связей (реакция 2).



Практическое значение имеет гидрирование ненасыщенных кислот по двойным связям с получением насыщенных карбоновых кислот (реакция 1).

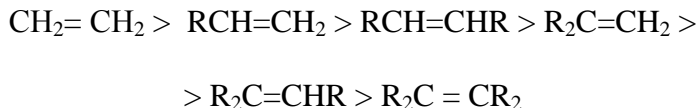
В промышленности основного органического и нефтехимического синтеза широко используются процессы гидрирования углеводородов, кислород- и азотсодержащих соединений. Цель – получение насыщенных углеводородов, кетонов, карбоновых кислот, спиртов и аминов.

2.6. Гидрирование углеводородов

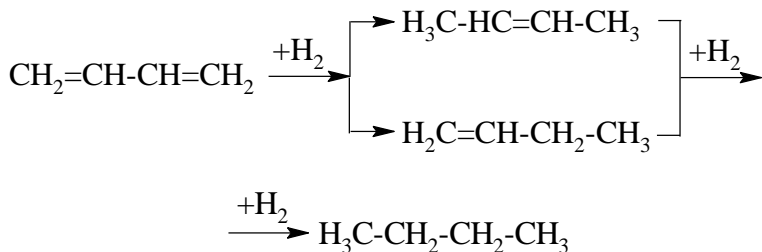
В основном в промышленности органического синтеза используют катализаторы на основе Ni, процесс проводят при температуре 100–200 °С и давлении 1–2 МПа.

Если сырье содержит серосодержащие соединения, то применяют катализаторы, стойкие к отравлению серой – сульфиды никеля, вольфрама, ванадия. На этих катализаторах процессы проходят при температуре 300–320 °С и давлении 25–30 МПа.

Гидрирование углеводородов по C=C связи. В приведенном ниже ряду ненасыщенных углеводородов скорость гидрирования снижается по мере замещения водорода алкильными заместителями, которые экранируют присоединение водорода:

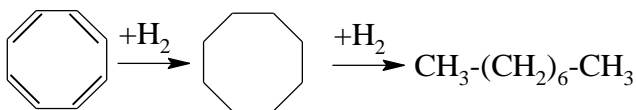


Диеновые углеводороды гидрируются быстрее олефинов. Водород может присоединяться первоначально в 1,4-положение или одновременно в 1,4- и 1,2-положения:

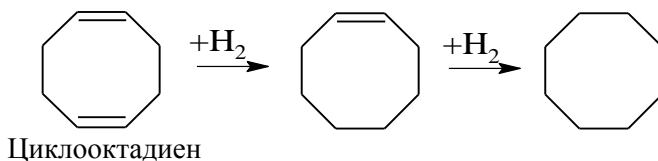
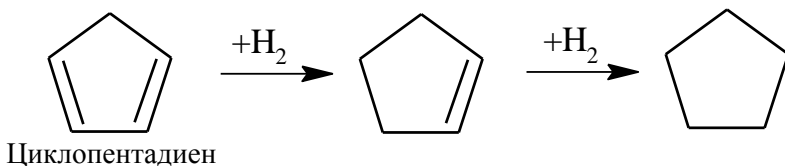


При соответствующей дозировке водорода и выборе катализатора удастся провести частичное гидрирование.

Циклоолефины также способны в присутствии катализатора присоединять водород по двойной связи. При гидрировании циклоолефинов следует соблюдать меры предосторожности, так как могут получить развитие побочные реакции. Например, может протекать реакция гидрогенолиза по C–C связи, которая при гидрировании олефинов с открытой цепью не играет значительной роли:



В промышленности гидрирование используют для получения циклоолефинов и циклопарафинов из цикlopentadiена (выделяемого из продуктов пиролиза), циклических димеров и тримеров бутадиена (катализаторы – Co, Ni):



Цикlopентен, циклооктен – ценные мономеры синтетического каучука, а циклопарафины используют для получения дикарбоновых кислот, циклоалканонов и лактамов.

Гидрирование по C=C связи используют в промышленности при стабилизации крекинг-бензина, при очистке жидких продуктов пиролиза от олефинов.



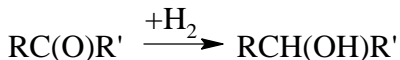
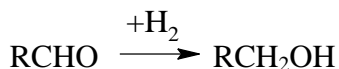
2.7. Гидрирование кислородсодержащих соединений

Спирты, альдегиды, карбоновые кислоты могут содержать ненасыщенные углерод-углеродные связи. В одних случаях необходимо гидрировать по $C=C$ связи, а в других необходимо восстановить кислородсодержащие группы.

2.7.1. Гидрирование насыщенных альдегидов и кетонов

Некоторые спирты более экономично получать восстановлением альдегидов: *n*-пропанол, *n*- и *изо*-бутанол, некоторые высшие первичные спирты (C_{12} и более).

Насыщенные альдегиды и кетоны гидрируются по карбонильной группе с образованием первичных или вторичных спиртов:



Наиболее часто используют следующие катализаторы: Ni на носителе, Cu, CuO Cr_2O_3 . Если сырье содержит серосодержащие соединения, то используют смешанные катализаторы из оксидов и сульфидов Ni, CO, W.

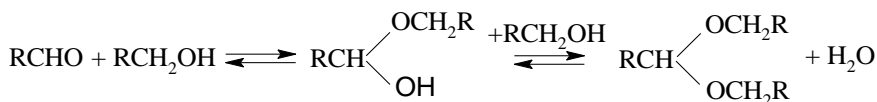
Альдегидная группа гидрируется быстрее, чем кетонная. Восстановление альдегидной группы на никелевом и медьхромоксидном катализаторе проходит при температуре 50–150 °C и давлении 1–2 МПа, с сульфидами металлов при температуре 200–250 °C и давлении 30 МПа.

Гидрирование кетонов требует более жестких условий, соответственно 150–250 °C и 300–350 °C на тех же катализаторах.

Побочные реакции

Образующиеся спирты дают с исходными альдегидами полуацетали и ацетали, которые восстанавливаются в спирты с большим трудом:

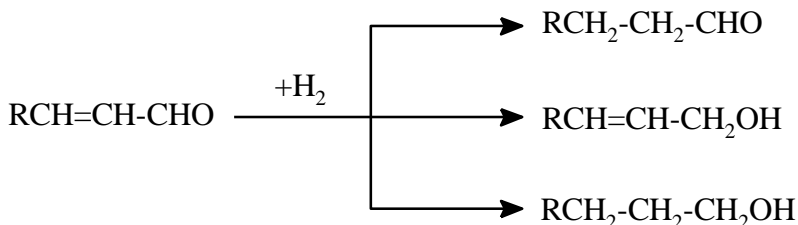




2.7.2. Гидрирование ненасыщенных альдегидов и кетонов

При гидрировании ненасыщенных альдегидов и кетонов возможны три направления:

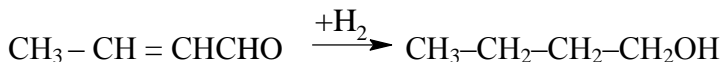
- 1) гидрирование ненасыщенной связи $\text{C}=\text{C}$ с сохранением связи $\text{C}=\text{O}$;
- 2) восстановление карбонильной группы с сохранением ненасыщенной связи;
- 3) гидрирование и по $\text{C}=\text{C}$ связи, и по карбонильной группе.



Селективное гидрирование по $\text{C}=\text{C}$ связи легче осуществить для кетонов, функциональная группа которых менее реакционно-способна, чем в альдегидах. В качестве катализаторов используют металлические Ni , Cu , Pt . В альдегидах селективное гидрирование по $\text{C}=\text{C}$ осуществить практически невозможно.

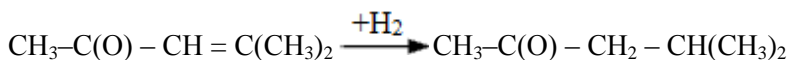
Восстановление по карбонильной группе с сохранением ненасыщенных связей протекает в основном на оксидных катализаторах.

Гидрирование ненасыщенных альдегидов применяют в промышленности для получения спиртов:



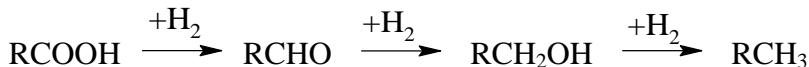
Непредельные кетоны гидрируются по ненасыщенной углерод-углеродной связи с получением предельных кетонов. Так, например, изобутилметилкетон получают гидрированием окиси мезитила:





2.7.3. Гидрирование алифатических кислот и эфиров

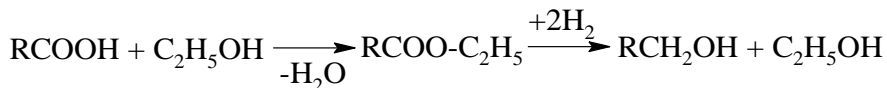
Восстановление карбоновых кислот протекает через стадии образования альдегидов, спиртов и углеводов:



Процесс удастся остановить только на стадии получения спиртов. Дальнейшее гидрирование спиртов нежелательно.

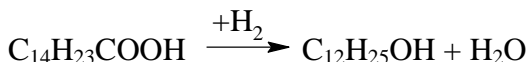
Продуктами восстановления карбоновых кислот являются первичные спирты.

Однако сложные эфиры гидрируются легче, чем карбоновые кислоты. В результате образуются спирты с тем же числом атомов углерода, что и в исходной кислоте, а спирт, который используется для этерификации, регенерируется:



Металлические катализаторы при гидрировании карбоновых кислот малоэффективны. В данном случае используются медьхромооксидные ($\text{CuO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$), медьцинкооксидные ($\text{CuO}\cdot\text{ZnO}$) катализаторы при температуре 250–350 °С и давлении 25–35 МПа.

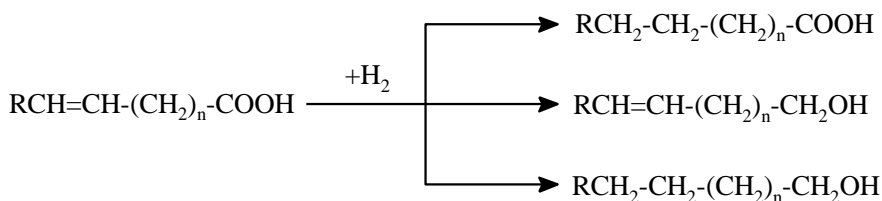
Гидрированием карбоновых кислот в промышленности получают высшие первичные спирты с прямой углеродной цепью (например, лауриновый спирт):



В промышленности гидрированием синтетических жирных кислот, полученных окислением парафинов, получают смесь первичных спиртов.

Ненасыщенные карбоновые кислоты и их эфиры можно гидрировать в 3-х направлениях:

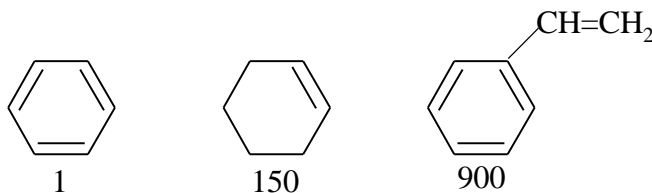




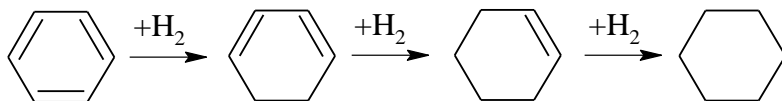
Практическое значение имеет гидрирование ненасыщенных кислот по двойной связи для получения насыщенных карбоновых кислот.

2.8. Гидрирование ароматических углеводородов

Ароматические системы сравнительно стабильны. Это обуславливает меньшую реакционную способность при гидрировании по сравнению с олефинами. Ниже приведены относительные скорости гидрирования бензола, циклоолефина и двойных связей в боковой цепи (относительная скорость гидрирования бензола принята за единицу):



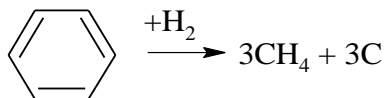
Гидрирование бензола протекает со ступенчатым насыщением связей в присутствии никелевого катализатора на носителе при температуре 140–200 °С давлением 1–1,5 МПа:



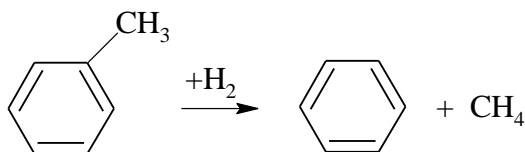
Циклогексан применяется для производства циклогексанола, капролактама, адипиновой кислоты.



При гидрировании бензола возможны побочные реакции гидрогенолиза:



Еще легче протекает расщепление алкилароматических углеводородов:



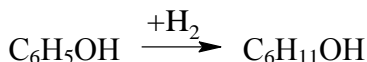
2.9. Гидрирование ароматических кислородсодержащих соединений

Гидрирование ароматических кислородсодержащих соединений может протекать в двух направлениях:

- 1) с насыщением ароматической системы;
- 2) с восстановлением функциональной группы кислородсодержащих соединений.

Гидрирование в ароматическое кольцо

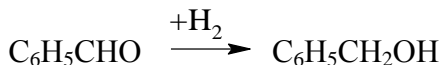
При гидрировании фенола образуется гексиловый спирт. Гидрирование протекает с насыщением ароматической системы:



Восстановление по функциональной группе



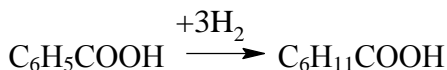
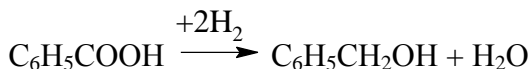
Гидрирование ароматических альдегидов ограничивается образованием спиртов, спирты труднее восстанавливаются, чем альдегиды.



Гидрировать ароматические альдегиды, кетоны по ароматическим связям с сохранением функциональных групп не удается. Эти группы приходится защищать, блокировать (применяя производные этих веществ – сложные эфиры, ацетали).

Гидрирование в ароматическое кольцо и по функциональной группе

Ароматические карбоновые кислоты гидрируются по функциональной группе и в ароматическое ядро:



Однако ароматическое ядро в кислотах гидрируется труднее, чем в бензоле или феноле.

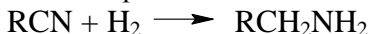
2.10. Гидрирование нитрилов и нитросоединений

В промышленности эти реакции проводят для синтеза аминов.

Гидрирование нитрилов

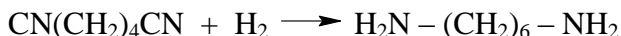
Амины из нитрилов получают в тех случаях, когда нитрилы дешевле и доступнее, чем хлоропроизводные и спирты.

Нитрилы присоединяют водород в присутствии никелевых, кобальтовых и медных катализаторов.



При этом в качестве побочных продуктов образуются вторичные, третичные амины. Замечено, что в присутствии избытка аммиака образуются, в основном, первичные амины с выходом 80–90 % от теоретически возможного.

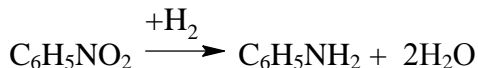
Из продуктов гидрирования нитрилов практическое значение имеет гексаметилендиамин $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$. Его получают гидрированием нитрила адипиновой кислоты и используют как исходное вещество в производстве синтетического волокна *найлон*.



Для гидрирования адипонитрила пригодны кобальтмедный катализатор при температуре 125 °С и давлении 20–30 МПа.

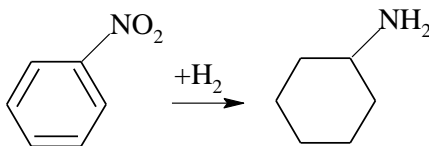
Гидрирование нитросоединений

Впервые процесс восстановления нитросоединений в анилин был осуществлен Зинином Н.Н. в 1842 г :



Для восстановления ароматических нитросоединений используют катализаторы – железо в присутствии соляной кислоты, сульфиды металлов.

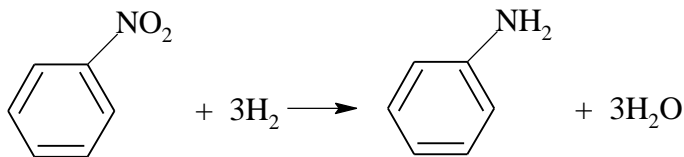
Восстановление ароматических нитросоединений до аминов может сопровождаться гидрированием ароматического ядра, что особенно характерно при использовании в качестве катализатора Pt, Pd, Ni:



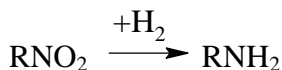
Поэтому для восстановления ароматических нитросоединений до ароматических аминов в качестве катализатора используют медь.

В промышленности анилин получают каталитическим гидрированием нитробензола в газовой фазе с медным катализатором:

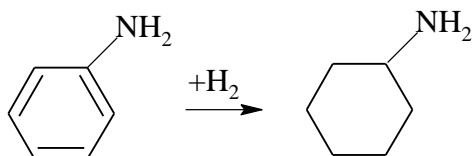




Гидрирование алифатических нитросоединений до аминов осуществляют на никелевом катализаторе при 150–200 °С и 1–5 МПа:



Гидрирование ароматических аминов в ядро проводят для синтеза циклогексиламина:



Процесс проводят на никелевом катализаторе.

Циклогексиламин применяется для производства капролактама.

В качестве примера процесса гидрирования углеводородов предлагается проведение лабораторного практикума по получению анилина.

Лабораторный практикум

Синтез анилина

Цель работы: проведение синтеза анилина с последующей идентификацией полученного продукта по показателю преломления и плотности.

В работе предусмотрено выполнение следующих этапов:



1. Проведение синтеза анилина ($C_6H_5NH_2$) и выделение его в чистом виде.

2. Расчет материального баланса синтеза. Расчет теоретического и практического выходов анилина.

3. Определение показателя преломления (n_D^{20}) и плотности (d_4^{20}); расчет теоретической и практической молекулярных рефракций и сравнение с практической молекулярной рефракцией.

4. Оформление отчета.

Физико-химические свойства исходных соединений и продуктов реакции приведены в табл.2.1.

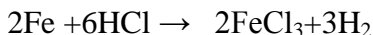
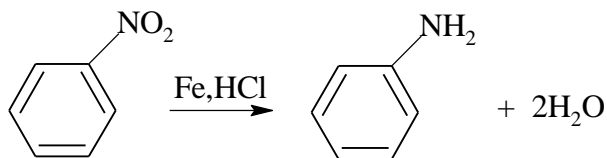
Таблица 2.1

Физико-химические свойства анилина и исходных реактивов

Продукт	Молек. масса г/моль	Ткип. °C	d_4^{20}	n_D^{20}
$C_6H_5NO_2$	123,12	210,9	1,2031	1,5562
5%-ный HCl	36,46		1,025	
$C_6H_5NH_2$	93,13	184,4	1,0217	1,5863

Этап 1. Синтез анилина и выделение его в чистом виде.

Реакция протекает по следующей схеме:



Средства измерения и вспомогательные устройства



Весы лабораторные 2-го класса точности по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Набор гирь Г-2-210 по ГОСТ 7328.

Термометр по ГОСТ 28498 или по ТУ 25-2021-003 с ценой деления 0,1 °С, пределы измерения 0–250 °С. Допускается использовать термометр с ценой деления 0,5 °С.

Колба КГП - 3-250-29/32 ТХС по ГОСТ 25336.

Воронка делительная цилиндрическая ВД-2250-29/32 ГОСТ 25336.

Холодильник ХПТ- 400 14/23-14/23 ГОСТ 25336.

Верхнеприводная мешалка.

Электроплитка.

Реактивы и растворы

Нитробензол по ТУ 6-36-0204208-107-89 или нитробензол, синтезированный по методике, приведенной в главе 1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, 5% раствор.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328.

Натрия карбонат по ГОСТ 5100, 25–30% раствор.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233.

Методика проведения синтеза

В круглодонную колбу емкостью 0,25л, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром (рис. 2.1), помещают 7 г мелких железных опилок, 15мл 5 % соляной кислоты и кипятят на песчаной бане в течение 10 мин. Затем медленно при интенсивном перемешивании добавляют 4 г нитробензола и нагревают на песчаной бане в течение 4–4,5 часов, при этом нитробензол восстанавливается в анилин. После окончания восстановления в реакционную смесь прибавляют 3–5 г соды (или соответствующее количество щелочи) и отгоняют фракцию анилина-сырца. Из отогнанной фракции анилина-сырца «высаливают» воду при добавлении 25–30 % раствора хлористого натрия до полного разделения двух слоев, помещают в делительную воронку и отделяют от водного слоя. Собирают установку (рис. 2.2) для перегонки



предварительно осушенного хлористым кальцием анилина – сырца, с отбором фракции в пределах выкипания 182–185 °С.

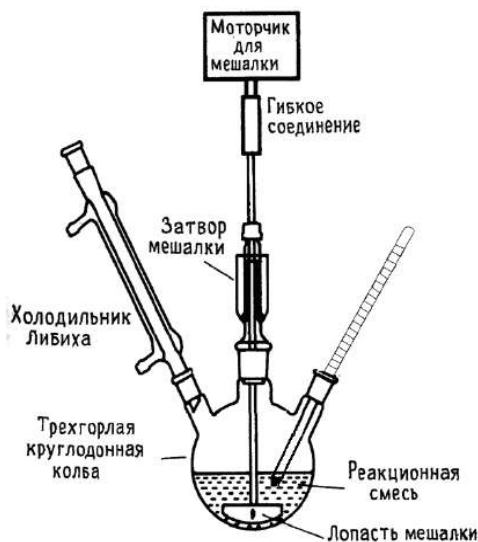


Рис. 2.1. Установка для проведения синтеза

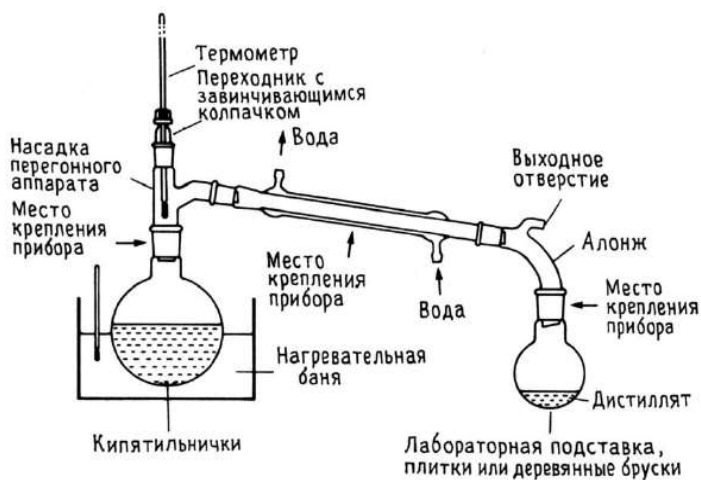


Рис 2.2. Установка для отгонки анилина



Этап 2. Расчет материального баланса. Расчет теоретического и практического выходов анилина.

Таблица 2.2

Материальный баланс стадии синтеза

Приход			Расход		
Компоненты	г	% масс.	Компоненты	г	% масс.
			Анилин - сырец		
Нитробензол					
5% -ный HCl					
Fe			Потери:		
Итого:			Итого:		

Таблица 2.3

Материальный баланс перегонки

Приход			Расход		
Компоненты	г	% масс.	Компоненты	г	% масс.
Анилин-сырец			Вода		
			Анилин		
			Потери		
Итого			Итого:		

Этап 3. Определение плотности, показателя преломления и расчет молекулярной рефракции выполняется в соответствии с прил. 1.



Контрольные вопросы

1. Классификация реакций гидрирования и дегидрирования.
2. Катализаторы процессов гидрирования и дегидрирования.
3. Селективность реакций гидрирования и дегидрирования. Факторы, влияющие на их селективность.
4. Гидрирование углеводородов:
 - 4.1. Гидрирование по $C=C$ связям.
 - 4.2. Гидрирование циклоолефинов.
5. Гидрирование кислородсодержащих соединений.
6. Гидрирование азотсодержащих соединений.

3. РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ

3.1. Общая характеристика процессов галогенирования. Галогенирующие агенты

Под процессами галогенирования подразумеваются все реакции введения в органические соединения атомов галогенов. В зависимости от вида галогена различают реакции фторирования, хлорирования, бромирования, йодирования. Чаще всего в реакциях галогенирования используют хлор из-за его доступности и дешевизны. В настоящее время до 80% всего выпускаемого хлора используется для производства хлорорганических продуктов. Значительно меньше производится фтор- и особенно бром- и йодорганических соединений.

Хлорорганические продукты используются практически во всех сферах промышленности, сельского хозяйства либо самостоятельно, либо в качестве полупродуктов. Их потребителями являются машиностроительная, электронная, металлообрабатывающая, нефтедобывающая, химическая и фармацевтическая промышленности, бытовая и парфюмерная химия, промышленность пластических масс, синтетических смол и волокон и т.д.

В настоящее время процессы галогенирования углеводородов и других органических соединений являются одним из важнейших направлений нефтехимического синтеза.



Методом галогенирования в промышленных масштабах получают:

- хлорорганические промежуточные продукты, так как введение в молекулу достаточно подвижного атома хлора позволяет при дальнейших превращениях хлорпроизводных получать ряд ценных веществ;

- хлор- и фторорганические мономеры (винилхлорид, винилиденхлорид, тетрафторэтилен);

- хлорорганические растворители (дихлорэтан, дихлорметан, тетрахлорметан, три- и тетрахлорэтилены);

- хлор- и броморганические пестициды (гексахлорциклогексан, хлорпроизводные кислот и фенолов).

Некоторые галогенорганические продукты используют в холодильной технике (хлорфторпроизводные, так называемые фреоны), в медицине (хлораль, хлороформ), в качестве смазочных масел и гидравлических жидкостей (перфторуглероды) и т. д.

В качестве галогенирующих агентов используются свободные галогены (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2), галогенводороды (HF , HCl , HBr , HI), галогенангидриды неорганических кислот (PCl_3 , PCl_5 , $POCl_3$, $SOCl_2$, $COCl_2$), иногда соли галогенводородных кислот ($SbCl_3$, SbF_5 , $NaBr$), гипогалогениты $Ca(OCl)_2$.

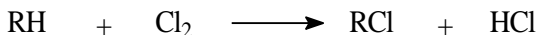
Наибольшее значение в качестве галогенирующих агентов имеют свободные галогены и безводные галогеноводороды. Все они растворимы в органических жидкостях, что весьма важно для проведения жидкофазных процессов галогенирования.

3.2. Основные методы галогенирования органических соединений

Основными методами галогенирования являются реакции **замещения, присоединения и расщепления.**

В реакциях замещения происходит замещение на атомы галогена других атомов или групп. Наибольшее значение имеет замещение:

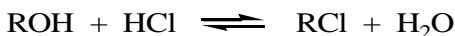
- *атомов водорода* при насыщенных, ненасыщенных атомах углерода и в ароматическом ядре:



Для парафиновых углеводородов эти реакции наиболее характерны, при этом скорость реакций галогенирования снижается в ряду $F > Cl > Br > I$.

Для ароматических углеводородов реакции замещения водородных атомов в ядре проходят в присутствии катализаторов (хлориды металлов – $AlCl_3$, $SbCl_3$, $SbCl_5$, а также иод). В боковую цепь можно ввести галоген в отсутствие катализаторов при нагревании.

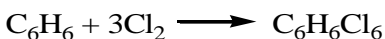
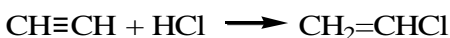
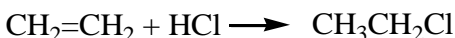
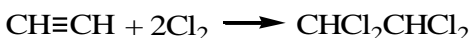
– гидроксильной группы в спиртах или органических кислотах:



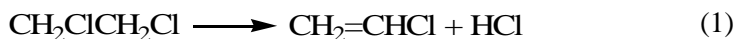
– атома галогена на другой, например:

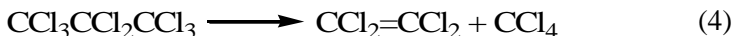


Реакции присоединения галогенов (*аддитивное галогенирование*) характерны для ненасыщенных соединений, т.е. реакции присоединения идут по связям $C=C$, $C\equiv C$, $C_{ар}-C_{ар}$, например:



Расщепление галогенпроизводных включает реакции дегидрогалогенирования (1), дегалогенирования (2), хлоролиза (3) и пиролиза (4), например:





Из них наиболее легко проходят реакции дегидрохлорирования, другие процессы расщепления протекают только при высокой температуре у перхлорпроизводных.

Процессы галогенирования по своему механизму делятся на две группы: радикально-цепные и ионно-каталитические.

3.3. Радикально-цепное галогенирование

3.3.1. Механизм радикально-цепного галогенирования

Цепные реакции характеризуются возникновением в каждом элементарном акте активной частицы (атома, обладающего неспаренным электроном, иона), что вызывает последовательные превращения исходных веществ в продукты реакции.

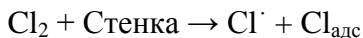
Радикально-цепные реакции проходят с участием свободных радикалов и протекают при замещении атомов водорода в углеводородах, при присоединении галогенов по кратным связям ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_{\text{ар}}$) и расщеплении (рекомбинации) галогенуглеводородов.

Радикально-цепное хлорирование включает 3 стадии:

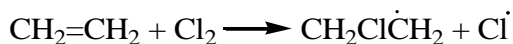
- зарождение цепи;
- продолжение цепи;
- обрыв цепи.

Зарождение цепи. Для осуществления реакции на первой стадии необходимо наличие свободных радикалов, которые могут образовываться при *термических, фотохимических, каталитических процессах и методом химического инициирования.*

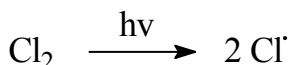
При *термическом хлорировании* (в газовой фазе) зарождение цепи достигается расщеплением молекулы хлора при высокой температуре (250–500 °C) с участием стенки аппарата или насадки:



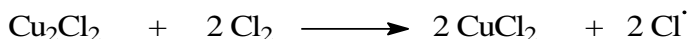
В отдельных случаях термическое хлорирование, в том числе первая стадия – зарождение цепи, происходит и при умеренных температурах (100–200 °C), например, в присутствии олефинов:



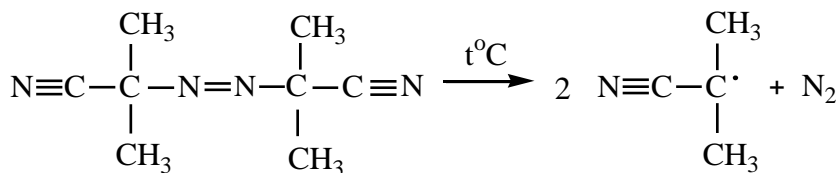
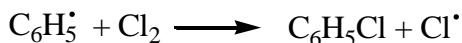
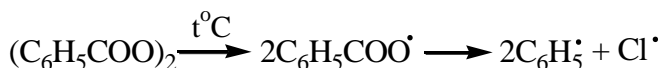
При *фотохимическом хлорировании* разрыв связи Cl–Cl происходит при облучении реакционной массы ультрафиолетовым светом:

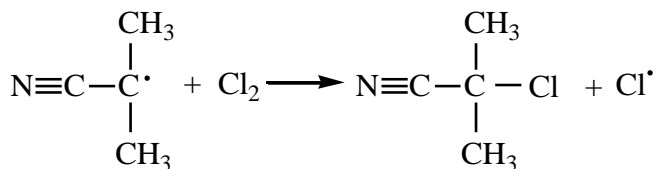


В *каталитических процессах* свободные атомы образуются под действием катализатора, например:

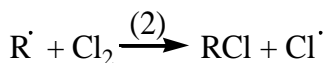
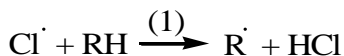


Химическое иницирование связано с применением инициаторов, распадающихся с образованием свободных радикалов при умеренных температурах. Для этих целей часто используют пероксид бензоила, 2,2-азо-бис-изобутиронитрил (порофор-N) и другие вещества:

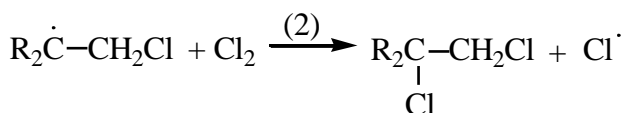
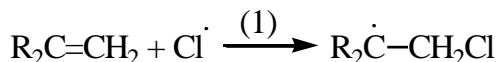




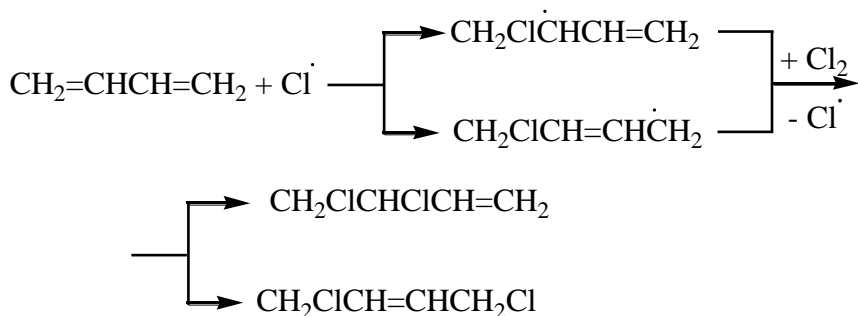
Продолжение цепи (развитие цепи) протекает с участием радикала хлора. При замещении атомов водорода звено цепи состоит из двух повторяющихся элементарных стадий:



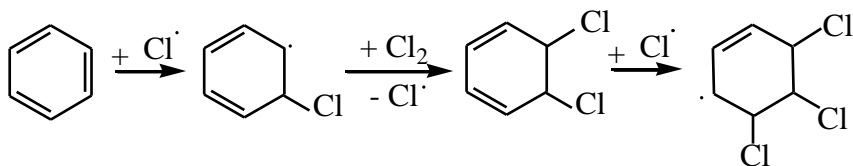
Присоединение к олефинам и диенам происходит также через две повторяющиеся стадии:



В случае диенов процесс завершается присоединением в положение 1,2 и 1,4:



Присоединение по связям $C_{ap} - C_{ap}$ протекает более сложно:



и так далее.

При этом длина цепи, т.е. число отдельных звеньев в этих процессах может достигать десятков тысяч.

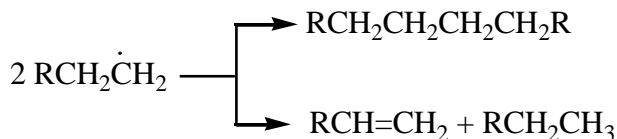
Обрыв цепи. При различном технологическом оформлении процесса обрыв цепи протекает по-разному.

Так, при хлорировании в газовой фазе часто происходит линейный обрыв цепи на стенке аппарата:

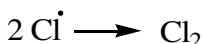


В то время как при жидкофазной реакции наблюдается квадратичный обрыв цепи:

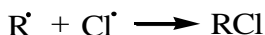
– при хлорировании углеводородов за счет рекомбинации углеводородных радикалов:



– при реакциях с хлорпроизводными - на атомах хлора:



– или перекрестным путем:



Кроме того, к обрыву цепи могут привести некоторые ингибиторы – сернистые соединения, фенолы, углеводороды других структурных групп, наличие кислорода в составе хлора т.д.

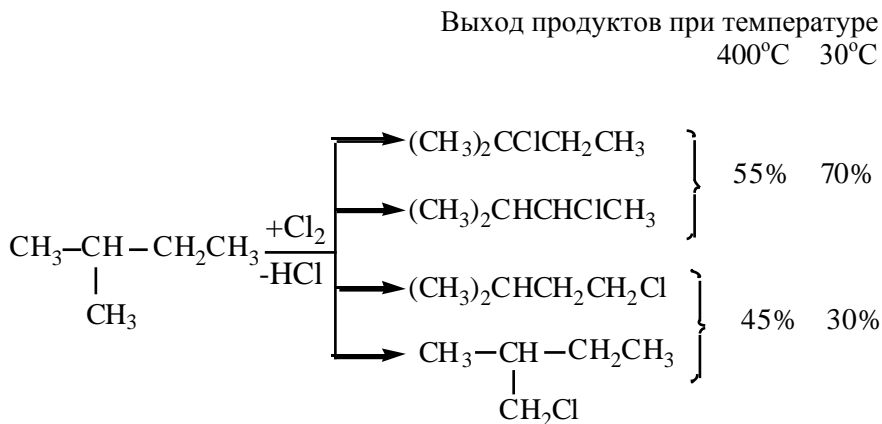


3.3.2. Состав продуктов и селективность реакции

При хлорировании *парафиновых углеводородов* реакционная способность атомов водорода зависит от их положения при первичном, вторичном и третичном атомах углерода, т.е. от энергии разрыва (или диссоциации) связи.

Наиболее легко замещаются атомы водорода у третичного атома углерода и далее – у вторичного и первичного.

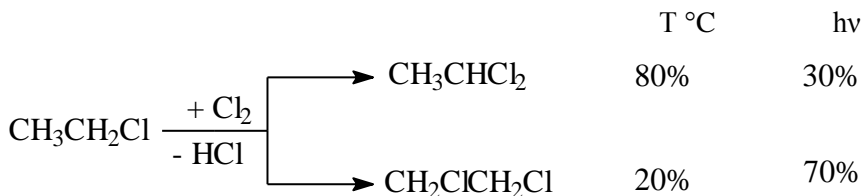
Однако есть дополнительные факторы, от которых зависит радикально-цепной процесс хлорирования, следовательно, и состав продуктов – это температура и способ хлорирования. Повышение температуры ведет к сближению реакционных способностей различных атомов водорода, а понижение температуры или переход на жидкофазный процесс позволяют провести хлорирование избирательно, например:



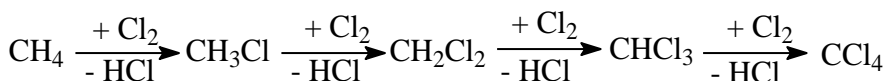
На реакционную способность при хлорировании оказывают влияние и наличие других атомов галогена в исходных углеводородах. При высокой температуре и наличии атома хлора в молекуле в наибольшей степени дезактивируются атомы водорода, находящиеся в β-положении, например:

Выход продуктов:



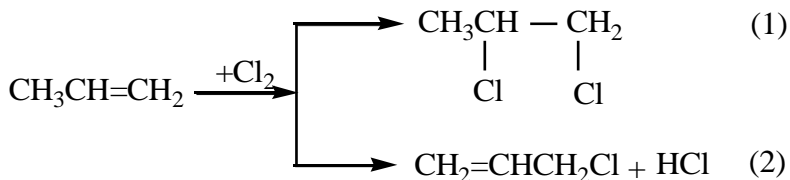


Наряду с параллельными реакциями хлорирования при замещении атомов водорода протекают и последовательно-параллельные реакции, например:



Состав образующихся продуктов можно менять, изменяя молярные количества исходных продуктов.

При хлорировании *олефинов* конкурируют две реакции: реакция *присоединения* по двойным связям (1) и реакция *замещения* атома водорода (2):

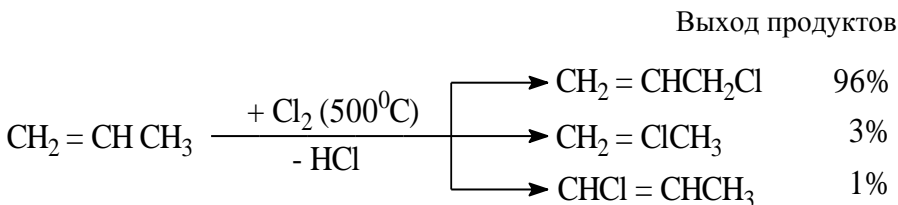


В зависимости от температуры соотношение этих продуктов различно: при высокой температуре преимущественно идет замещение, а при более низкой – присоединение хлора.

Для большинства олефинов имеется некоторая критическая температура, при которой замещение начинает преобладать над присоединением. Для этилена $T_{\text{крит}} = 270\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$, для пропилена $T_{\text{крит}} = 250\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $170\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ для бутена-2. Олефины, имеющие разветвление при ненасыщенном атоме углерода (изобутен), способны только к реакциям заместительного хлорирования.



При хлорировании *олефинов* реакция замещения с наибольшей скоростью протекает в аллильном положении, затем – при насыщенных атомах углерода, более удаленных от двойной связи и медленнее всего при ненасыщенных углеродных атомах:



Алкилароматические углеводороды хлорируются радикально-цепным путем по трем направлениям – замещение атома водорода в боковой цепи (1), замещение атома водорода в ароматическом ядре (2), присоединение хлора к ароматическому ядру (3):



При хлорировании гомологов бензола по радикально цепному механизму преобладающим является процесс замещения в боковую цепь, но при повышении температуры (400 – 600 °С) появляется побочный продукт замещения в ядро, а при понижении температуры – продукт присоединения. Однако практически две последние реакции при радикально-цепных условиях процесса осуществляются только для самого бензола.

3.4. Ионно-каталитическое галогенирование

К этим процессам относятся:

- присоединение галогенов по двойной и тройной связям;
- хлоргидринирование олефинов;
- реакции гидрохлорирования;

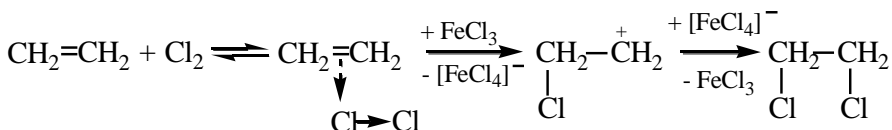


- реакции замещения в ароматическое ядро;
- хлорирование некоторых кислород- и азотсодержащих соединений.

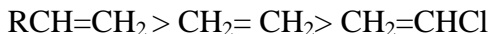
Присоединение галогенов по C=C и C≡C связям. Пропуская исходные реагенты через жидкую фазу, которой обычно является продукт реакции или исходное сырье, легко осуществить присоединение хлора или брома по двойной и тройной связям:



Реакция ускоряется катализаторами типа апротонных кислот ($FeCl_3$). Механизм процесса состоит в электрофильном присоединении с промежуточным образованием π - и σ -комплексов:



Реакционная способность олефинов зависит от стабильности промежуточного катиона и изменяется следующим образом:

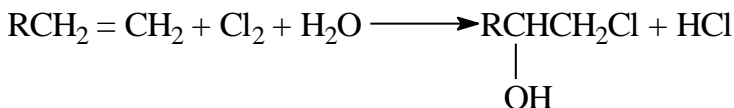


Для подавления радикально-цепных процессов можно снизить температуру или использовать ингибиторы цепных процессов. Таким ингибитором является кислород, содержащийся в электролитическом хлоре, который и используют во всех рассматриваемых процессах.

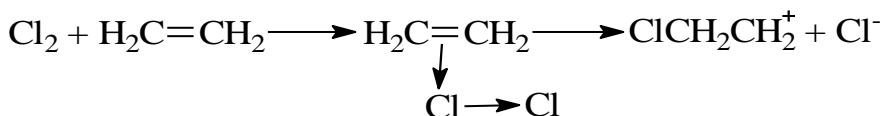
Получаемые продукты: 1,2 – дихлорэтан, 1,2 – дихлорпропан, 1,2 – дибромэтан, 1, 1, 2, 2 – тетрахлорэтан.

Реакции хлоргидрирования. При действии хлора на олефины в водной среде образуются хлоргидрины:

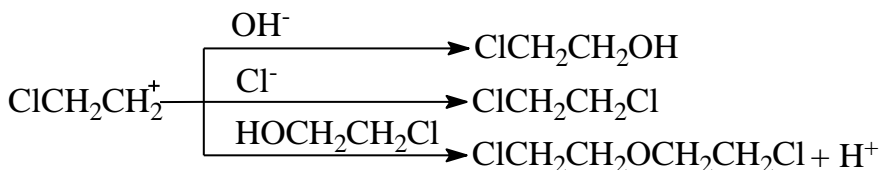




Считается, что электрофильным агентом является молекула хлора, атакующая двойную связь с образованием π - и σ -комплексов:



Далее карбокатион стабилизируется под действием нуклеофильных реагентов:



Селективность процесса в данном случае зависит от температуры (30–50 °С) и от концентрации монохлоргидрина – удовлетворительный выход целевого продукта достигается лишь при получении разбавленных водных растворов хлоргидринов (10–12 %).

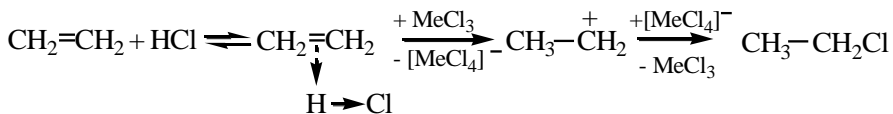
Получаемые продукты – этиленхлоргидрин, пропиленхлоргидрин и дихлоргидрин глицерина.

Гидрогалогенирование по C=C и C≡C связям.

Гидрогалогенирование – присоединение галогенводородов по кратным связям в присутствии катализаторов. Реакция протекает по правилу Марковникова и является экзотермической и обратимой:



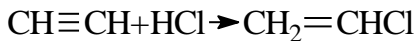
Механизм реакции состоит в электрофильном присоединении галогенводорода к олефину через стадию образования π - и σ -комплексов:



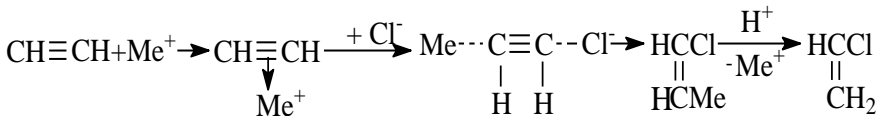
Катализаторами процесса являются апротонные кислоты – AlCl_3 , FeCl_3 .

Получаемые продукты: этилхлорид, этилбромид и другие алкилгалогениды.

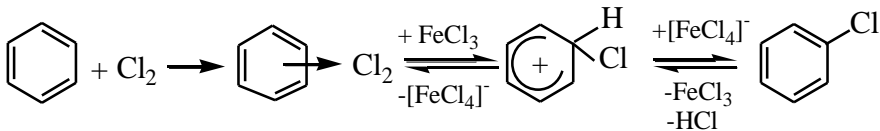
Гидрохлорированием ацетилена получают винилхлорид, являющийся мономером для получения поливинилхлорида. Реакцию проводят в присутствии селективных катализаторов: HgCl_2 в газовой фазе при температуре 150–200 °С и Cu_2Cl_2 в жидкой фазе.



Ацетилен активируется катализатором (HgCl_2), который далее взаимодействует с хлоранионом, образуя соединение с металл-углеродной связью, разлагаемое далее кислотой:

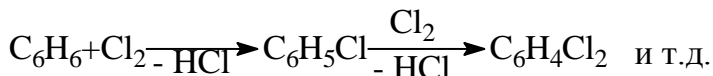


Хлорирование ароматических соединений в ядро. Замещение в ядро происходит в присутствии катализаторов – апротонных кислот. Реакция имеет электрофильный механизм и протекает через образование π - и σ -комплексов:



Влияние заместителей в ароматическом ядре различно. Электронодонорные группы (Cl-, CH₃-, HO-) ориентируют галоген в *орто*- и *пара*-положение (1,2 и 1,4). Электроноакцепторные группы (-NO₂, -SO₃, -COOH) ориентируют галоген в *мета*-положение (1,3).

Процесс может протекать последовательно:



Однако каждая последующая стадия протекает значительно медленнее, чем предыдущая.

Получаемые продукты: хлорбензол, дихлорбензол, тетрахлорбензол, гексахлорбензол, хлорнафталины, которые широко используются для получения гербицидов, инсектицидов и для других целей.

Галогенирование кислородсодержащих соединений.

Гидрогалогенирование спиртов заключается в замещении группы OH на атомы галогена при действии галогеноводородов на спирты:



Механизм реакции состоит в протонировании спирта и последующем нуклеофильном замещении группы O⁺H₂:



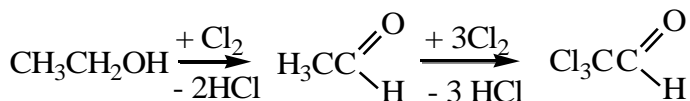
В случае третичных, вторичных и высших первичных спиртов реакцию можно проводить в жидкой фазе без катализаторов. Для низших первичных спиртов требуются катализаторы типа ZnCl₂, H₂SO₄.

Для этих реакций в качестве галогенирующих агентов можно также использовать галогениды фосфора (PX₃, PX₅), тионилхлорид и другие галогенангидриды неорганических кислот.

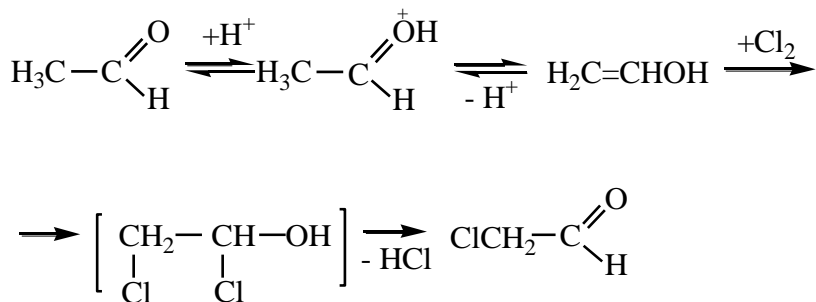


Получаемые продукты: хлорметан, бромметан, бромэтан, дихлор- и трихлоргидрины пентаэритрита.

При *хлорировании спиртов* молекулярным хлором вначале происходит окисление спирта в альдегид или кетон, а затем – последовательное замещение атомов водорода в алкильной группе на атом хлора с образованием хлоралей:



Процесс ускоряется кислотами, в частности выделяющимся хлористым водородом, с образованием енола, который далее взаимодействует с галогеном:



Тригалогенацетальдегид, тригалогенпроизводные арилметил-кетонов под действием щелочей расщепляются (галоформное расщепление) на карбоновые кислоты и галоформ (хлороформ, бромформ, йодоформ):

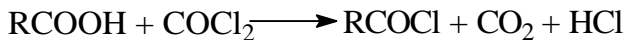
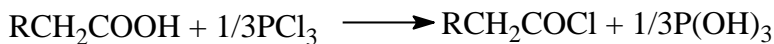


Получаемые продукты: хлораль, хлороформ, трихлор- и гексахлорацетоны.

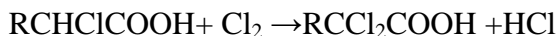
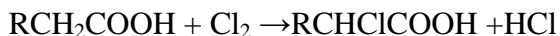
Для *карбоновых кислот* реакции галогенирования могут протекать по двум направлениям: замещение гидроксильной группы на галоген и замещение атомов водорода в алкильной группе.



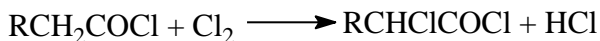
Гидроксильная группа карбоновых кислот способна замещаться на галоген при взаимодействии с хлорангидридами неорганических кислот (PCl_3 , PCl_5 , SOCl_2 , COCl_2 и др):



Непосредственное галогенирование карбоновых кислот с замещением атомов водорода в алкильной группе протекает как реакция последовательного замещения, но с очень резким замедлением каждой последующей стадии:



Сами карбоновые кислоты хлорируются с трудом, их хлорангидриды и ангидриды хлорируются значительно легче:



Из хлоркарбоновых кислот в промышленных масштабах получают моно – и трихлоруксусную кислоту.

В качестве примера процесса галогенирования предлагается проведение лабораторного практикума по получению бромистого этила.

Лабораторный практикум

Синтез бромистого этила

Цель работы: Провести синтез бромистого этила и провести его идентификацию.



Основные этапы выполнения работы:

1. Проведение синтеза бромистого этила и выделение его в чистом виде.

2. Определение, показателя преломления (n_D^{20}), плотности (d_4^{20}); расчет теоретической и практической молекулярных рефракций с последующим их сравнением.

3. Составление материального баланса. Расчет теоретического и практического выхода бромистого этила.

4. Составление отчета.

Физико-химические свойства исходных соединений и продуктов реакции приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Физико-химические свойства бромистого этила и исходных реактивов

Продукт	Молек.масса, г/моль	Ткип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}
C ₂ H ₅ Br	108,97	38,4	1,4555	1,4239
C ₂ H ₅ OH	46,07	78,39	0,789	1,3611
KBr	119,1			
H ₂ SO ₄	98,07		1,84	

Этап 1. Синтез бромистого этила и выделение его в чистом виде.

Средства измерения и вспомогательные устройства

Весы лабораторные 2-го класса точности по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Набор гирь Г-2-210 по ГОСТ 7328.



Термометр по ГОСТ 28498 или по ТУ 25-2021-003 с ценой деления 0,1 °С, пределы измерения 0–100 °С. Допускается использовать термометр с ценой деления 0,5 °С.

Колба КГП - 3-250-29/32 ТХС по ГОСТ 25336.

Воронка делительная цилиндрическая ВД-2250-29/32 ГОСТ 25336.

Холодильник ХПТ- 400 14/23-14/23 ГОСТ 25336.

Электроплитка.

Реактивы и растворы

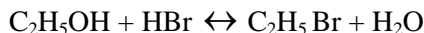
Спирт этиловый по ГОСТ 18300.

Калий бромистый по ГОСТ 4160.

Кислота серная по ГОСТ 4204.

Синтез бромистого этила

Основные реакции получения бромистого этила:



В круглодонную колбу (рис. 3.1) помещают 40 мл этилового спирта, добавляют 35 мл воды и при постоянном помешивании и охлаждении постепенно приливают 75 мл концентрированной серной кислоты. Смесь охлаждают до комнатной температуры и при перемешивании прибавляют тонко растертый бромистый калий. Колбу соединяют с водяным холодильником, к которому присоединен аллонж.

Так как бромистый этил чрезвычайно летуч, то для уменьшения потерь вследствие испарения погон собирают в воду со льдом. Реакционную смесь нагревают до тех пор, пока в приемник не перестанут поступать маслянистые капли, опускающиеся на дно. Если реакционная смесь в колбе начинает сильно пениться, то на короткое время прерывают нагревание.

По окончании реакции смесь разделяют в делительной воронке и сушат бромистый этил прокаленным хлористым кальцием.



Осушенный бромистый этил перегоняют на водяной бане в интервале температур 36–40 °С.

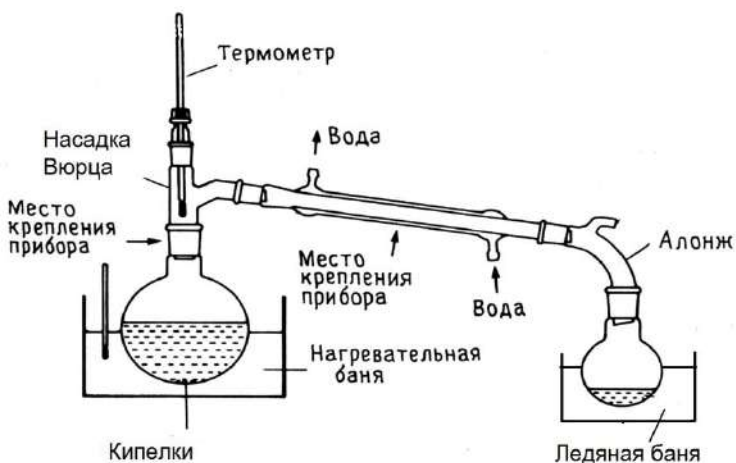


Рис. 3.1. Установка для проведения синтеза

Этап 2. Расчет материального баланса. Расчет теоретического и практического выхода бромистого этила.

Таблица 3.2

Материальный баланс стадии синтеза

Приход			Расход		
Компоненты	г	% масс.	Компоненты	г	% масс.
			Бромистый этил-сырец		
Спирт этиловый					
KBr					
H ₂ SO ₄			Потери		
Итого:			Итого:		



Таблица.3.3

Материальный баланс стадии перегонки

Приход			Расход		
Компоненты	г	% масс.	Компоненты	г	% масс.
Бромистый этил-сырец			Фракция до 36 °С		
			Бромистый этил		
			Кубовый остаток		
			Потери		
Итого:			Итого:		

Этап 3. Определение плотности, показателя преломления и расчет молекулярной рефракции выполняется в соответствии с прил. 1.

Контрольные вопросы

1. Понятие о процессах галогенирования, галогенирующие агенты.
2. Основные методы галогенирования.
3. Механизм реакций галогенирования.
 - 3.1. Ионно- каталитическое хлорирование.
 - 3.2. Радиально- цепной механизм реакций хлорирования.
 - 3.3. Состав продуктов и селективность реакций.
4. Процессы галогенирования кислородсодержащих соединений.

4. РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ

Процесс алкилирования состоит в введении алкильных групп в молекулу соединений. В промышленности основного органического и нефтехимического синтеза процессы алкилирования нашли большое



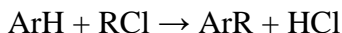
практическое применение, в частности алкилированием получают этилбензол, изопропилбензол (кумол), высшие алкилбензолы, изопарафины.

4.1. Классификация реакций алкилирования

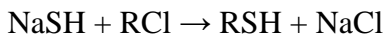
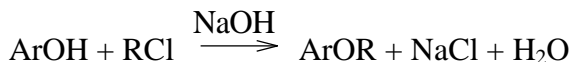
В промышленности осуществляют алкилирование по атому углерода (С–алкилирование), атому серы (S–алкилирование), атому кислорода (О–алкилирование), атому азота (N–алкилирование), а также по атомам кремния, свинца, алюминия.

С–алкилирование – замещение атома водорода, находящегося у атома углерода на алкильную группу.

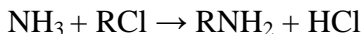
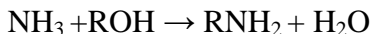
Наиболее характерно С–алкилирование для ароматических соединений (реакция Фриделя-Крафтса):



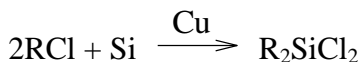
При алкилировании по атомам кислорода и серы (*О– и S–алкилирование*) алкильная группа связывается с атомом кислорода или серы:



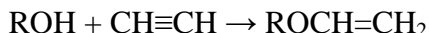
Алкилирование по атому азота (*N–алкилирование*) протекает с замещением атомов водорода на алкильные группы:



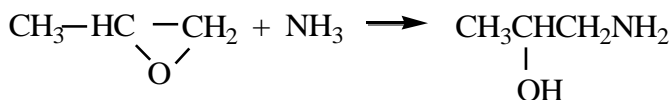
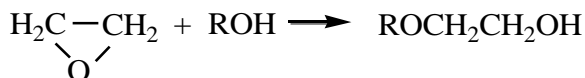
Алкилирование по атомам Si, Pb, Al:



Важное значение имеет введение винильной группы (винилирование), которое осуществляется с участием ацетилена:



Широко применяются процессы оксиалкилирования – оксиэтилирование, оксипропилирование:



4.2. Алкилирующие агенты и катализаторы

Алкилирующие агенты можно разделить на следующие группы:

- *ненасыщенные соединения* (олефины, ацетилен);
- *хлорпроизводные*;
- *спирты*;
- *оксиды олефинов* – оксиды этилена и пропилена.

Наиболее важными алкилирующими агентами являются олефины.

Олефины нашли применение для С-алкилирования парафинов и ароматических углеводородов. Однако олефины не эффективны при N-, O-, S-алкилировании.

Алкилирование олефинами протекает по ионному механизму через образование карбокатионов и катализируется кислотами:



Реакционная способность олефинов к алкилированию определяется способностью к образованию карбокатионов. Удлинение

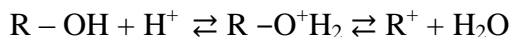


и разветвление цепи углеродных атомов в олефине повышает его способность к алкилированию:



Хлорпроизводные являются алкилирующими агентами пригодными для С-, S-, O-, N-алкилирования. Их используют тогда, когда хлорпроизводные невозможно заменить олефинами, а также когда хлорпроизводные дешевле и доступнее олефинов.

Спирты способны к реакциям С-, S-, O-, N-алкилирования. Спирты применяют для O-, N-алкилирования в тех случаях, когда они дешевле и доступнее хлорпроизводных. Для разрыва связи углерод-кислород в спиртах требуются катализаторы кислотного типа:

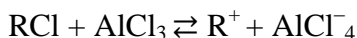


Оксиды этилена и пропилена способны к реакциям С-, S-, O-, N-алкилирования. α -Оксиды легко взаимодействуют с веществами, имеющими подвижный атом водорода (H_2O , ROH , NH_3 , RNH_2 , ArOH , H_2S , RCOOH). Взаимодействие может протекать без катализатора, а также при кислотном и основном катализе.

Процессы алкилирования, в зависимости от используемых реагентов и условий реакции, могут протекать как по *механизмам электрофильного и нуклеофильного замещения*, а также по *свободно-радикальному механизму*.

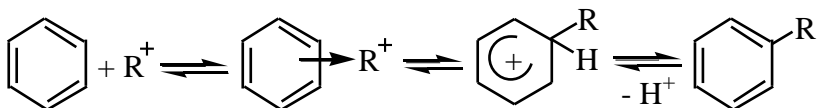
Механизм электрофильного замещения

Механизм электрофильного замещения характерен для алкилирования по атому углерода. В качестве катализатора используют только апротонные кислоты (например, хлорид алюминия). Процесс идет с образованием карбокатиона:

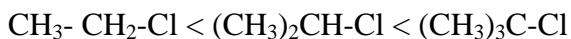


Далее карбокатион атакует ароматическое ядро с образованием промежуточных π -, σ -комплексов и со стадией отщепления протона, приводящей к образованию алкилароматических соединений:



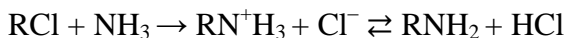


Реакционная способность зависит от поляризации связи C–Cl или от стабильности карбокатиона и повышается при удлинении и разветвлении алкильной группы:



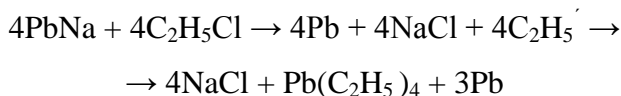
Механизм нуклеофильного замещения

Механизм нуклеофильного замещения характерен для O–, S–, N–алкилирования:



Свободно-радикальный механизм

Ряд процессов алкилирования протекает по свободно-радикальному механизму. Это особенно характерно для синтезов элементо- и металлоорганических соединений, когда свободные радикалы образуются за счет взаимодействия с металлами:



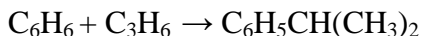
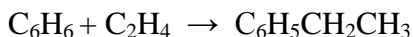
4.3. Алкилирование по атому углерода (C–алкилирование)

К этим процессам относят реакции алкилирования ароматических соединений в ядро и реакции алкилирования парафинов.

Алкилирование ароматических соединений

При алкилировании бензола получают важные для органического синтеза продукты – этилбензол, изопропилбензол:



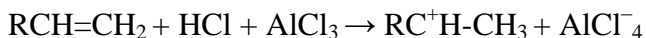


При алкилировании ароматических углеводородов хлорпроизводными в промышленности в качестве катализатора используют хлорид алюминия. При алкилировании олефинами, кроме хлорида алюминия, пригодны и другие катализаторы кислотного типа (H_2SO_4 , безводный HF , BF_3 , фосфорная кислота на носителях, алюмосиликаты, цеолиты).

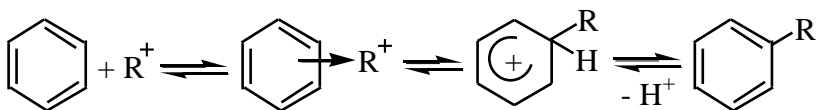
Хлорид алюминия практически не растворим в углеводородах, поэтому его используют в виде катализаторного комплекса Густавсона. В катализатор Густавсона входят AlCl_3 , HCl и от одной до шести молекул ароматического углеводорода. Кроме HCl образованию комплекса способствует небольшая добавка H_2O , RCl (для регенерации HCl).

В качестве алкилирующих агентов используют хлористые алкилы и олефины. Использование спиртов менее эффективно, так как при алкилировании спиртами хлорид алюминия разлагается, а протонные кислоты разбавляются образующейся водой, что приводит к дезактивации катализатора.

Механизм алкилирования бензола олефинами протекает следующим образом:



На первой стадии образуется карбокатион, который атакует ароматическое ядро.

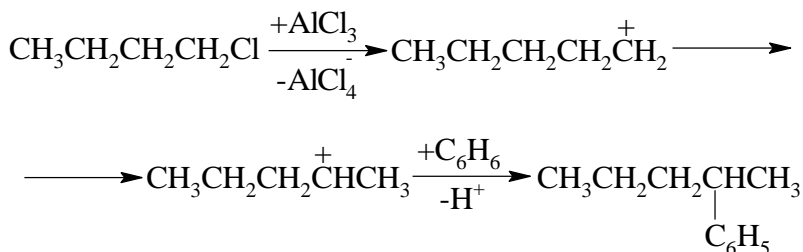


Наиболее стабильны карбокатионы с разветвленной цепью (трет- > втор- > перв-). Поэтому только из этилена образуются первичный алкилбензол (этилбензол), из пропилена – изопропилбензол, из изобутилена – трет-бутилбензол:





При алкилировании высшими олефинами и хлористыми алкилами (RCl) наблюдается изомеризация в направлении наиболее стабильного карбокатиона, но без нарушения углеродного скелета, а лишь с перемещением реакционного центра. Поэтому из RCl и олефинов с прямой цепью образуется вторичный алкилбензол.



Электроноакцепторные заместители сильно дезактивируют ароматическое ядро. Хлорбензол алкилируется в десять раз медленнее бензола, а карбонильные, карбокси-, циано-, нитрогруппы полностью дезактивируют ароматическое ядро, поэтому эти производные вообще не алкилируются.

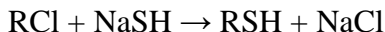
4.4. S-алкилирование

При алкилировании по атому серы получают меркаптаны: этилмеркаптан, пентилмеркаптан, высшие первичные меркаптаны (C_{10} – C_{15}).

Для S-алкилирования в промышленности в качестве алкилирующих агентов используют хлорпроизводные и олефины.

S-алкилирование хлорпроизводными

Взаимодействие хлорпроизводных с гидросульфидом натрия приводит к образованию меркаптанов:

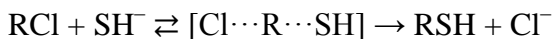


Реакция протекает по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения. Процесс проводят в спиртовых и водноспиртовых средах, в которых гидросульфид натрия диссоциирует на ионы:

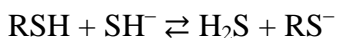


Ион SH^- является активным нуклеофильным агентом.

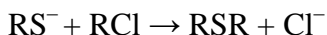
Образующийся анион SH^- осуществляет нуклеофильную атаку по атому углерода RCl , в результате чего образуются меркаптаны:



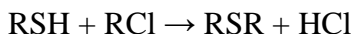
Образующиеся меркаптаны вступают с гидросульфидом в обменную реакцию:



Ион RS^- реагирует с хлорпроизводными и дает диалкилсульфиды, являющиеся основным побочным продуктом:

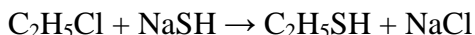


Образующиеся меркаптаны вступают в реакцию с RCl и также дают диалкилсульфиды:



Для снижения побочного образования диалкилсульфидов берут избыток гидросульфида натрия по отношению к RCl . Обычно берут двукратный избыток гидросульфида натрия. Реакцию проводят в среде метилового или этилового спирта или водно-спиртовых растворах при температуре 60–160 °С, повышенном давлении, чтобы реакционная масса была в жидком состоянии.

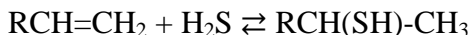
Этилмеркаптан получают из хлористого этила и используют для синтеза инсектицидов – меркаптофоса:



Высшие первичные меркаптаны $C_{10}-C_{15}$ используются в качестве регуляторов полимеризации в производстве синтетического каучука:



Синтез меркаптанов из олефинов и сероводорода



Алкилирование сероводорода олефинами протекает по двум механизмам:

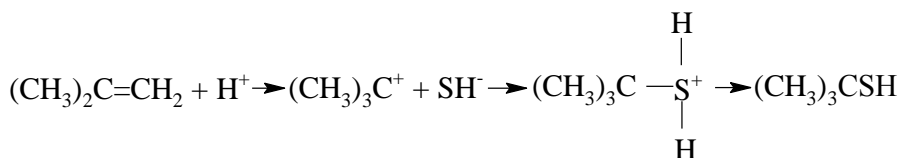
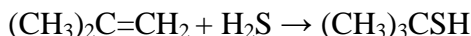
1. Нуклеофильное замещение.
2. Радикально-цепной механизм.

Нуклеофильное замещение

При каталитическом алкилировании используются протонные кислоты, алюмосиликат, оксид алюминия. С оксидом алюминия на силикагеле процесс проводится при температуре $100-150^\circ C$ и давлении 7 МПа в жидкой фазе.

Реакционная способность олефинов изменяется в обычном порядке: изоолефины > *n*-олефины > этилен.

Присоединение происходит по правилу Марковникова, поэтому из *изо*-олефинов образуются *трет*-алкилмеркаптаны:



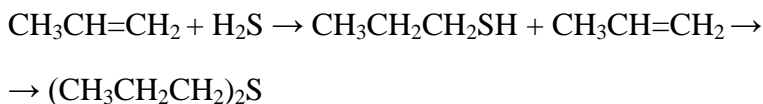
Меркаптаны способны взаимодействовать с олефинами и образуют диалкилсульфиды:



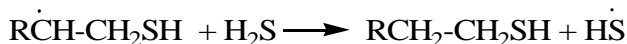
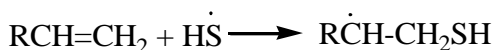
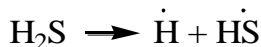
Образование диалкилсульфидов нежелательно, поэтому синтез меркаптанов проводят в избытке H_2S к олефинам (1,5:1,0). Наибольшее значение получил изододecilмеркаптан $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$, используемый как регулятор полимеризации при синтезе каучука.

Радикально-цепной механизм

Радикально-цепное присоединение H_2S к олефинам протекает в жидкой фазе. При этом H_2S присоединяется не по правилу Марковникова. Так, из пропилена образуются *n*-пропилмеркаптан и ди-*n*-пропилсульфид:



При облучении ультрафиолетовым светом протекают следующие реакции:

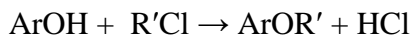
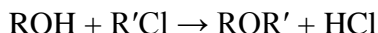


4.5. О-алкилирование

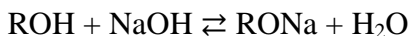
Алкилированием по атому кислорода получают простые эфиры. Практическое значение имеют:

- алкилирование спиртов и фенолов хлорпроизводными;
- алкилирование спиртов олефинами.

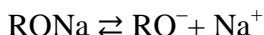
О-алкилирование хлорпроизводными



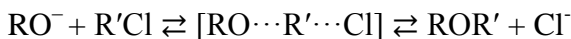
Взаимодействие хлорпроизводных со спиртами является медленным процессом. Поэтому спирты или фенолы переводят в более реакционно-способные алкоголяты или феноляты:



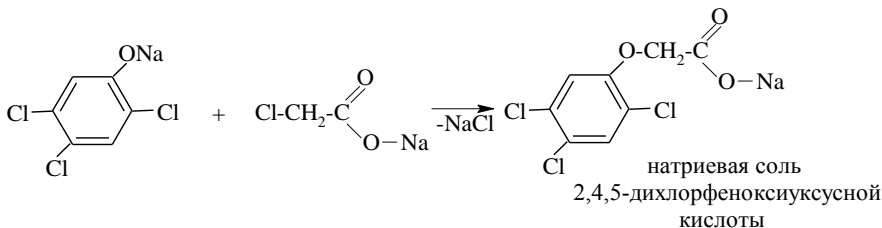
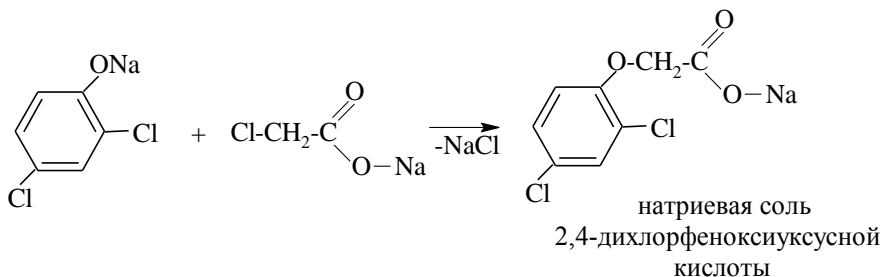
Образующиеся алкоголяты диссоциируют на ионы:



Далее происходит нуклеофильная атака RO^- по атому углерода RCl , приводящая к образованию простых эфиров:

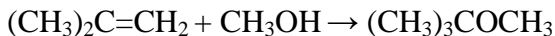


О-алкилирование используют для синтеза важного класса соединений с простой эфирной связью – солей хлорфеноксиуксусных кислот, являющихся ценными гербицидами. Все они получают взаимодействием соответствующих фенолятов с монохлорацетатом натрия:

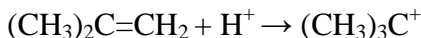


О-алкилирование олефинами

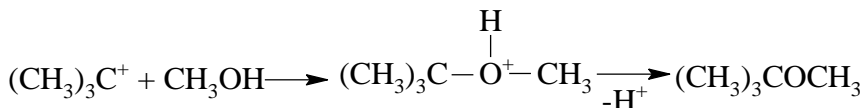




Алкилирование спиртов олефинами получило значение для синтеза *трет*-бутилметилового эфира – высокооктанового компонента моторных топлив. Его получают из метанола и изобутена при кислотном катализе:



Далее образующийся карбокатион взаимодействует со спиртом с образованием *трет*-бутилметилового эфира:



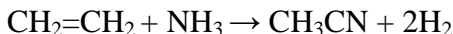
Наиболее эффективными катализаторами оказались катионо-обменные смолы при $T = 50\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$.

4.6. N-алкилирование

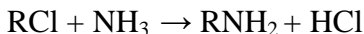
Алкилирование по атому азота – основной метод получения аминов.

Чаще всего для N-алкилирования используют хлорпроизводные и спирты.

В случае использования олефинов образуются не амины, а главными продуктами являются нитрилы:



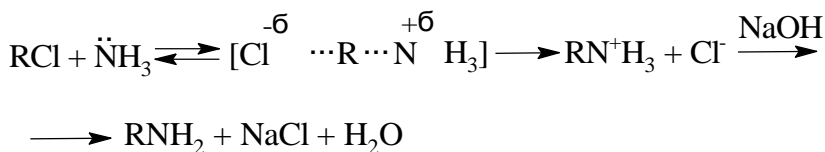
N-алкилирование хлорпроизводными



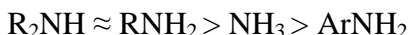
Реакцию хлорпроизводных с аммиаком и аминами проводят в газовой фазе.

Реакция протекает по нуклеофильному замещению:

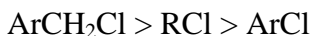




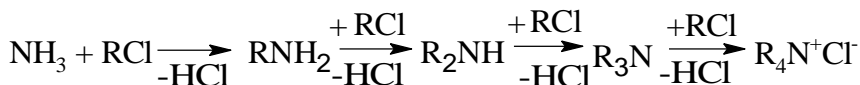
Реакционная способность аммиака и аминов изменяется в следующем порядке:



Реакционная способность хлорпроизводных при взаимодействии с аммиаком и амином изменяется в обычном порядке:

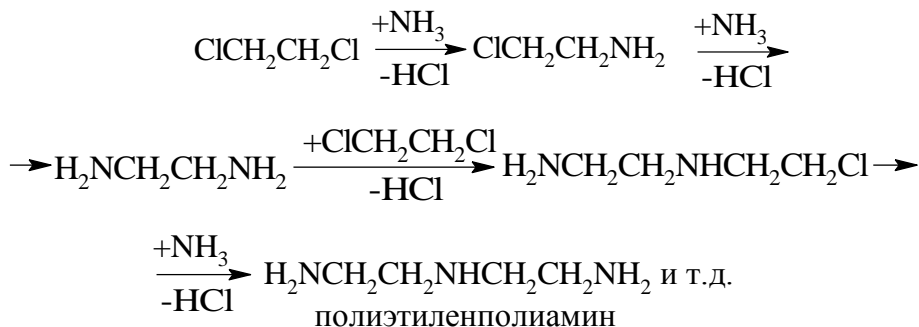


Важное значение при алкилировании по атому азота аммиака и аминов имеют последовательное алкилирование образующихся аминов хлорпроизводными:



В результате последовательного алкилирования образуются первичный, вторичный и третичный амины, а последний при дальнейшей обработке хлорпроизводными дает аммониевую соль.

Если в качестве алкилирующего агента используются хлорпроизводные, то замещаются оба атома хлора, при этом происходит удлинение цепи с образованием полиэтиленполиаминов:



Этой реакцией получают важные продукты – этилендиамин и полиэтиленполиамин.



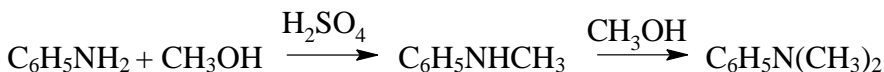
Реакцию осуществляют как в газовой, так и в жидкой фазах. В большинстве случаев используется жидкофазный процесс. Большинство хлористых алкилов не растворяются в водном аммиаке и реакция протекает в гетерофазной среде. Поэтому для интенсификации процесса необходимо эмульгирование реакционной массы путем перемешивания или добавлением поверхностно-активных веществ (ПАВ), или за счет использования водно-спиртовых растворов.

N-алкилирование спиртами

Взаимодействие спиртов с аммиаком и аминами протекает по реакции:

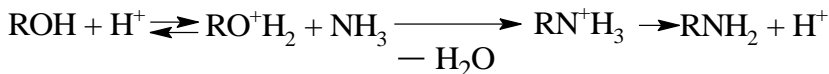


Спирты реагируют с аммиаком и аминами только в присутствии катализаторов. Для получения метиланилинов используется серная кислота:



В промышленности чаще используют катализатор кислотного типа: фосфат алюминия, фосфат аммония. Реакция проводится в газовой фазе при температуре 350–400 °С.

Наибольшее значение получили гетерогенные катализаторы кислотного типа: оксид алюминия, алюмосиликаты, фосфаты алюминия. Действие катализатора состоит в активировании С–О связи в спирте:



Реакция аммиака со спиртами является последовательной реакцией, при этом замещаются все атомы водорода. Образуется смесь первичных, вторичных и третичных аминов:



Алкилирование аммиака спиртами применяют для синтеза низших алифатических аминов: метиламин CH_3NH_2 , диметиламин $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, триметиламин $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, этиламин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, диэтиламин $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, триэтиламин $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$. Они применяются в качестве топлива для жидкостных ракетных двигателей как промежуточные продукты органического синтеза.

В качестве примера процесса алкилирования предлагается проведение лабораторного практикума по получению N,N-диэтиланилина.

Лабораторный практикум

Синтез N, N-диэтиланилина

Цель работы: проведение синтеза N,N-диэтиланилина с последующей идентификацией полученного продукта.

В работе предусмотрено выполнение следующих этапов:

1. Проведение синтеза N,N-диэтиланилина и выделение его в чистом виде.
2. Расчет материального баланса синтеза. Расчет теоретического и практического выходов продукта.
3. Определение показателя преломления (n_D^{20}), плотности (d_4^{20}); расчет теоретической и практической молекулярных рефракций и сравнение с практической молекулярной рефракцией.
4. Оформление отчета.

Таблица 4.1

Физико-химические свойства N,N-диэтиланилина и исходных реактивов

Продукт	Молек. масса, г/моль	Ткип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	108,97	38,4	1,4555	1,4239
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	93,13	184,4	1,0217	1,5863
N,N-диэтил-анилин	149,24	216,27	0,9351	1.5409



Этап 1. Синтез N,N-диэтиланилина и выделение его в чистом виде.

Средства измерения и вспомогательные устройства

Весы лабораторные 2-го класса точности по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200г.

Набор гирь Г-2-210 по ГОСТ 7328.

Термометр по ГОСТ 28498 или по ТУ 25-2021-003 с ценой деления 0,1 °С, пределы измерения 0–250 °С. Допускается использовать термометр с ценой деления 0,5° С.

Колба КГП - 3-250-29/32 ТХС по ГОСТ 25336.

Воронка делительная цилиндрическая ВД-2250-29/32 ГОСТ 25336.

Холодильник ХПТ- 400 14/23-14/23 ГОСТ 25336.

Верхнеприводная мешалка.

Электроплитка.

Реактивы и растворы

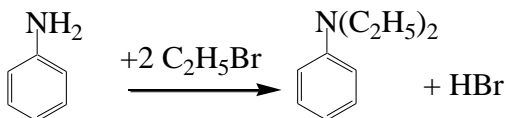
Анилин ГОСТ 5819 или синтезированный по реакции, приведенной в разделе 2.

Бромистый этил ГОСТ 2658.

Едкий натр 30 % раствор по ГОСТ 2263.

Методика проведения синтеза

Основная реакция получения N,N –диэтиланилина:



В круглодонной колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой (рис. 4.1), кипятят 9,8 мл свежеперегнанного анилина с 10,5 мл бромистого этила в течение двух часов, пока реакционная масса не затвердеет. К охлаждаемой на водяной бане реакционной массе, содержащей бромистый этилфениламмоний, небольшими порциями при перемешивании



приливают раствор 30 % едкого натра. Образовавшийся N-этиланилин отделяют в делительной воронке (верхний слой) и снова переносят в реакционную колбу. Добавляют 10,5 мл бромистого этила и кипятят до затвердевания реакционной массы. Полученную соль – бромистый N,N-диэтилфенилammоний растворяют в воде и кипятят в течение нескольких минут для удаления не вступившего в реакцию бромистого этила. Затем раствор охлаждают, и при перемешивании добавляют к нему небольшими порциями 35 мл раствора 30% едкого натра. Синтезированный N,N-диэтиланилин отделяют в делительной воронке, высушивают твердым гидроксидом калия, фильтруют и перегоняют из колбы Вюрца (рис. 4.2), с отбором фракции в пределах выкипания 214–216 °С (N,N-диэтиланилин – маслянистая жидкость желтоватого цвета).

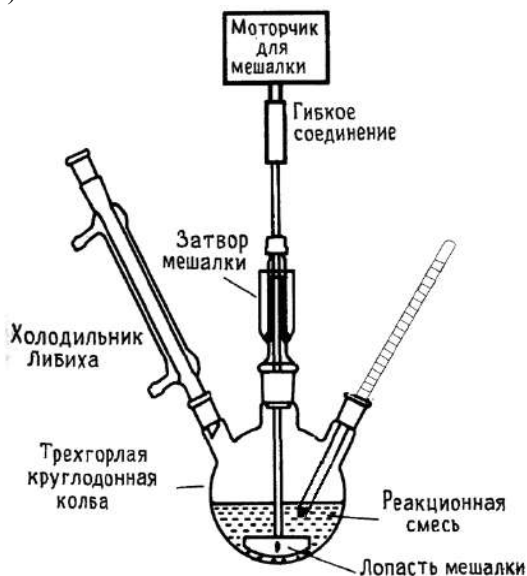


Рис.4.1. Установка для проведения синтеза



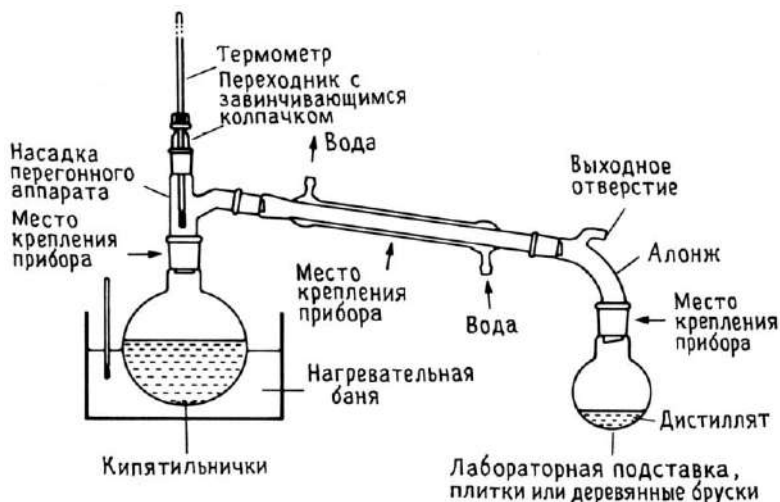


Рис. 4.2. Установка для отгонки N,N-диэтиланилина

Этап 2. Расчет материального баланса. Расчет теоретического и практического выходов продукта.

Таблица 4.2

Материальный баланс стадии синтеза

Приход			Расход		
Компоненты	г	% масс.	Компоненты	г	% масс.
			N,N-Диэтиланилин-сырец		
Анилин					
Бромистый этил					
			Потери:		
Итого:			Итого:		



Таблица 4.3

Материальный баланс стадии перегонки

Приход			Расход		
Компоненты	г	% масс.	Компоненты	г	% масс.
N,N–Диэтиланилин –сырец			N,N– Диэтиланилин		
			Потери		
Итого:			Итого:		

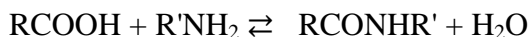
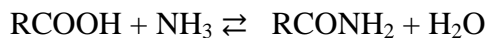
Этап 3. Определение плотности, показателя преломления и расчет молекулярной рефракции выполняется в соответствии с прил. 1.

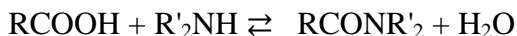
Контрольные вопросы

1. Классификация реакций алкилирования.
2. Основные группы алкилирующих агентов.
3. Катализаторы реакций алкилирования.
4. Алкилирование парафинов.
5. Алкилирование ароматических углеводородов
6. N–алкилирование.

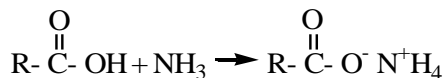
5. РЕАКЦИИ АМИДИРОВАНИЯ

Амиды кислот образуются при взаимодействии аммиака с карбоновыми кислотами:

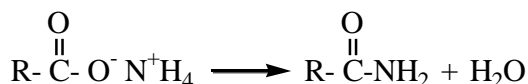




При взаимодействии кислоты с аммиаком сначала образуется аммониевая соль:

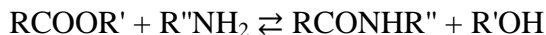


которая при нагревания (сухая перегонка) теряет воду, превращаясь в амид:



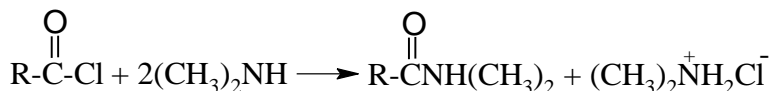
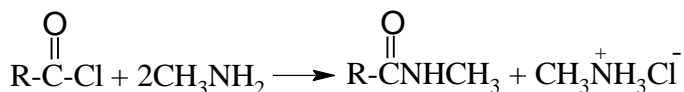
На основе этой реакции в промышленности получают амиды.

Сложные эфиры реагируют с аммиаком и аминами по обратимой реакции:



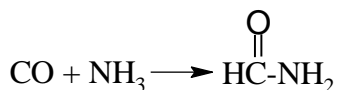
Эта реакция протекает значительно быстрее, чем амидирование карбоновых кислот. Она проводится при 50–100 °С без катализатора и является удобным методом синтеза амидов.

Амидирование можно провести в очень мягких условиях действием хлорангидридов кислот на первичные и вторичные амины с получением алкил- и диалкиламидов:

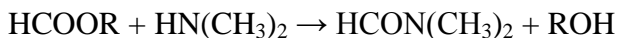


Формамид – простейший амид – получают при взаимодействии аммиака с окисью углерода в присутствии алкоголята натрия:





Из эфиров муравьиной кислоты получают диметилформамид:



Формамид и диметилформамид служат промышленными растворителями. Диметилформамид используют для абсорбции ацетилена из углеводородных газов, в производстве синтетического волокна и др.

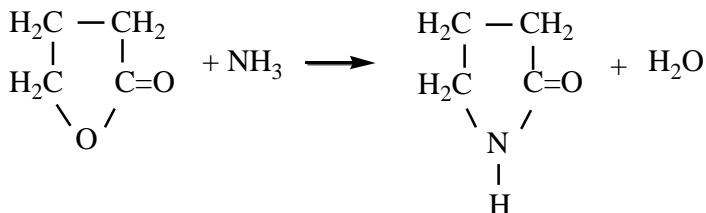
Стеариновая и другие высшие карбоновые кислоты дают с этаноламинами этаноламиды:



Эти вещества обладают хорошими пенообразующими свойствами и используются как компоненты моющих средств, ингибиторов коррозии.

Амидированию подвергаются также внутренние эфиры оксикарбоновых кислот (лактоны).

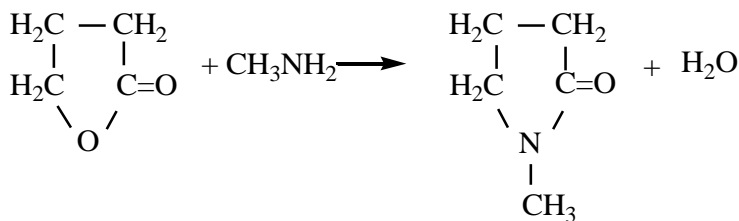
Из γ -бутиролактона с аммиаком получают α -пирролидон:



α -Пирролидон применяют для получения ценного мономера – N-винилпирролидона.

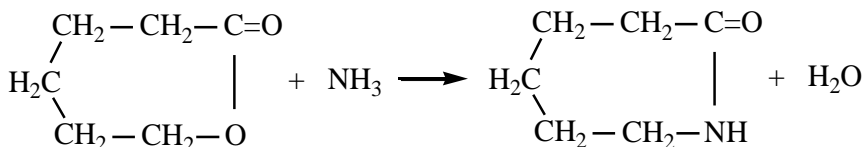
Из γ -бутиролактона и метиламина получают N-метилпирролидон:





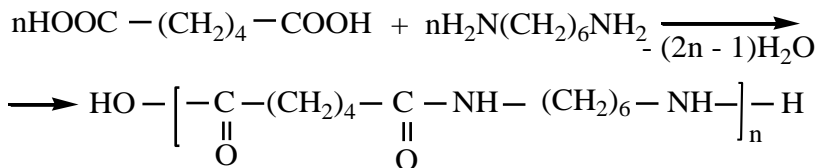
N-метилпирролидон является ценным растворителем и экстрагентом.

По такой же реакции из капролактона получают капролактам:



Капролактам является мономером для получения полиамидных синтетических волокон.

При взаимодействии дикарбоновых кислот с диаминами получают полиамиды, наиболее известным из них является нейлон 6,6, получаемый из адипиновой кислоты и гексаметилендиамина:



Лабораторный практикум

Синтез этаноламида олеиновой кислоты

Цель работы: провести синтез амида олеиновой кислоты и произвести основные кинетические расчеты процесса.

Основные этапы выполнения работы:

1. Проведение синтеза амида олеиновой кислоты.



2. Исследование динамики изменения кислотного числа реакционной массы от времени.

3. Расчет константы скорости реакции и определение порядка реакции.

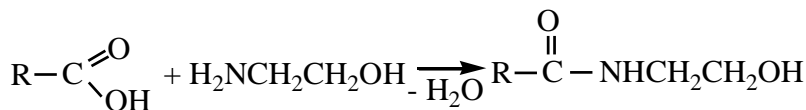
Таблица 5.1

Физико-химические свойства амида олеиновой кислоты и исходных реагентов

Продукт	Молек. масса, г/моль	Т _{кип.} , °С	d ₄ ²⁰ , г/см ³	n _D ²⁰
RCOОН	282,47	-	0,891	1,4582
H ₂ NCH ₂ CH ₂ ОН	61,09	171,1	1,022	1,4538

Этап 1. Синтез амида олеиновой кислоты.

Основная реакция взаимодействия олеиновой кислоты с моноэтаноламином:



где R=C₁₇H₃₃

Средства измерения и вспомогательные устройства

Весы лабораторные 2-го класса точности по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 500 г.

Набор гирь Г-2-210 по ГОСТ7328.

Цилиндр ГОСТ 1770 вместимостью 50 см³, 100 см³.

Колба К-1-100-29/32-по ГОСТ25336.

Трехгорлая круглодонная колба КГУ-3-2-250-34 ТС по ГОСТ 25336.



Термометр по ГОСТ 28498 или по ТУ 25-2021-003, пределы измерения 0–250 °С.

Пипетка 2-1-50 по ГОСТ 20292.

Бюретка 7-2-10 или 6-2-5 по ГОСТ 20292.

Холодильник ХПТ-400 14/23-14/23 ГОСТ 25336.

Верхнеприводная мешалка.

Электроплитка.

Реактивы и растворы

Олеиновая кислота по ГОСТ 7580.

Моноэтаноламин по ГОСТ 6552.

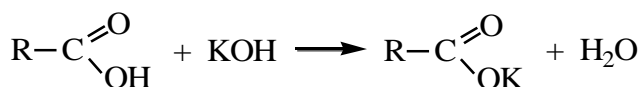
Методика проведения синтеза амида олеиновой кислоты

В стеклянную трехгорлую круглодонную колбу объемом 250 мл, снабженную обратным холодильником, термометром и мешалкой загружают олеиновую кислоту (20–40 г) и расчетное количество моноэтаноламина (МЭА) в зависимости от заданного мольного соотношения реагентов (олеиновая кислота : МЭА 1:1, 1:1,5, 1,5:1). Реакционную массу выдерживают в течение 5–7 часов при температуре 130–140 °С. Контроль за процессом ведут по изменению кислотного числа реакционной массы. Через каждый час на анализ для определения кислотного числа отбирают пробы реакционной массы (0,2–0,4 г).

Этап 2. Исследование динамики изменения кислотного числа реакционной массы от времени.

Определение кислотного числа реакционной массы

Сущность метода. В основе метода лежит реакция взаимодействия олеиновой кислоты со спиртовым раствором КОН в присутствии фенолфталеина:



Средства измерения и вспомогательные устройства

Весы лабораторные 2-го класса точности по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Набор гирь Г-2-210 по ГОСТ 7328.

Реактивы, растворы

Фенолфталеин (индикатор) по ГОСТ 5850, 1% спиртовой раствор.

Калия гидроокись по ГОСТ 24363 спиртовой раствор 0,1 н.

Смесь изопропанола и толуола в соотношении 1:1.

Методика проведения эксперимента

0,2–0,4 г анализируемого вещества помещают в коническую колбу емкостью 100 мл. Навеску взвешивают с точностью до 0,0002 г. В колбу приливают 20 мл смеси изопропилового спирта и толуола, добавляют 3–4 капли раствора фенолфталеина, перемешивают и титруют спиртовым раствором КОН до появления розовой окраски устойчивой в течение 30 с.

Обработка результатов

Кислотное число (X) в мг КОН на 1 г продукта вычисляют по формуле:

$$X = \frac{5,6(V - V_0)}{m} \text{ мг КОН/ г}$$

где V – объем раствора КОН 0,1н, пошедший на титрование анализируемой пробы, см³;

V₀ – объем раствора КОН 0,1н израсходованный на титрование контрольной пробы, см³

5,6 – масса гидроокиси калия соответствующая 1см³ 0,1н раствора КОН, мг;

m – навеска пробы, г.



За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое, равное 0,0002 %.

Допускаемая абсолютная суммарная погрешность результатов определения $\pm 0,0002$ % при доверительной вероятности $P=0,95$.

Этап 3. Исследование химической кинетики процесса получения амида олеиновой кислоты. Расчет констант скорости реакции и определение порядка реакции.

Изучение химической кинетики процесса представляет не только научный интерес, но и имеет практическое значение. Результаты кинетических исследований позволяют осознанно управлять химическим процессом и открывают возможности интенсификации технологических процессов. Скорость химической реакции описывается кинетическим уравнением, выражающим зависимость изменения концентрации реагирующих веществ во времени. На основе кинетических уравнений определяют константы скорости реакции и порядок реакции.

Константа скорости реакции остается постоянной во времени и не зависит от концентрации реагирующих веществ. Порядок химической реакции определяется по виду уравнения, выражающего зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ реакции и равен сумме показателей степеней концентраций в уравнении, выражающем зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Реакции разделяются на реакции первого порядка, второго порядка, третьего порядка. Известны так называемые реакции нулевого порядка. К ним относятся процессы, в которых скорость реакции не меняется во времени и это в основном встречается в гетерогенных системах. Ниже приводится пример кинетических расчетов реакции получения этаноламида олеиновой кислоты, в частности, определение скорости реакции, расчет констант скорости реакции, определение порядка реакции. В данной работе приводятся методы расчета констант скорости реакций двумя методами: графическим (дифференциальным) и интегральным. Указанные расчеты предполагают выполнение следующих этапов.



Определение константы скорости реакции по первому порядку

1. Расчет константы скорости реакции по 1-му порядку ведут по уравнению:

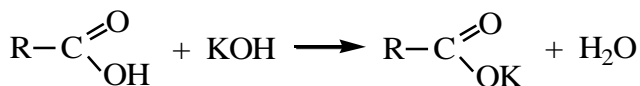
$$\frac{dx}{dt} = kc$$

где k – константа скорости реакции;
 c – концентрация вещества;
 t – соответствующее время реакции ;
 x –количество израсходованной на реакцию олеиновой кислоты.

$$x = c_0 - c_n$$

где c_0 – начальная концентрация олеиновой кислоты в реакционной массе в нулевой момент времени;
 c_n – текущая концентрация олеиновой кислоты.

2. Определение теоретического значения кислотного числа (к.ч.) олеиновой кислоты (X) по ниже приведенной реакции:



Теоретическое значение кислотного числа рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{M_{\text{KOH}}}{M_{\text{OK}}}, \text{ мг KOH/г}$$

где M_{KOH} – молекулярная масса KOH;
 M_{OK} – молекулярная масса олеиновой кислоты (OK).



3. Определение кислотного числа реакционной массы в нулевой момент времени (X_0):

$$X_0 = \frac{X \cdot m_1}{m_1 + m_2}, \text{ мг KOH/г}$$

где X – теоретическое к.ч.;
 m_1 – масса ОК, г.;
 m_2 – масса МЭА, г.

4. Определение количества олеиновой кислоты в пробах реакционной массы, отобранных в исследуемые промежутки времени (Y_n):

$$Y_n = \frac{X_n \cdot m_1}{X_0}, \text{ г}$$

где X_n – кислотное число реакционной массы в исследуемый промежуток времени;
 X_0 – кислотное число реакционной массы в нулевой момент.

5. Определение количества олеиновой кислоты в 1000 мл реакционной массы (Z_n) в исследуемые промежутки времени:

$$Z_n = \frac{Y_n \cdot 1000}{m_1 + m_2}, \text{ г/л}$$

6. Определение концентрации олеиновой кислоты в реакционной массе в исследуемые промежутки времени (C_n):

$$C_n = \frac{Z_n}{M_{\text{о.к.}}}, \text{ моль/л}$$

7. Определение количества олеиновой кислоты Z_0 в 1000 мл реакционной массы в нулевой момент времени:

$$Z_0 = \frac{m_1 \cdot 1000}{m_1 + m_2}, \text{ г}$$



8. Определение начальной концентрации олеиновой кислоты C_0 в реакционной массе в нулевой момент времени:

$$C_0 = \frac{Z_0}{M_{O.K.}}, \text{ моль/л}$$

9. Определение константы скорости реакции первого порядка графическим методом.

Метод заключается в построении графика изменения концентрации олеиновой кислоты в зависимости от времени (рис. 5.1) и определении скорости реакции по углу наклона касательной к кинетической кривой.

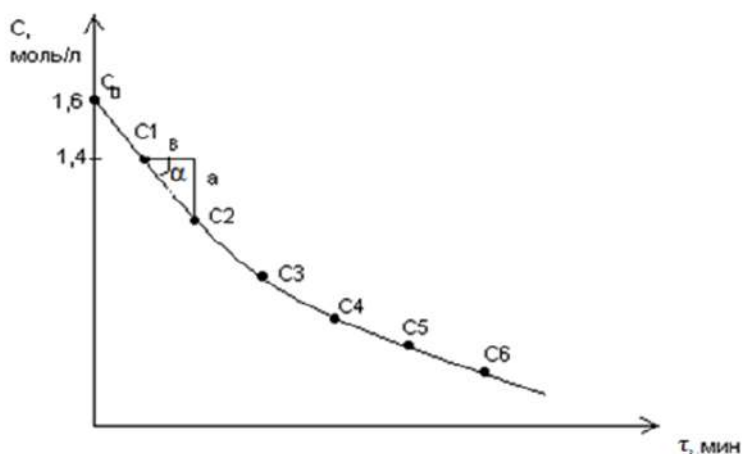


Рис. 5.1. График изменения концентрации олеиновой кислоты в зависимости от времени

По рис. 5.1 определяют скорость реакции (W), соответствующую каждому значению концентрации олеиновой кислоты, как тангенс угла наклона касательной к кинетической кривой в точке, соответствующей данной концентрации:



$$W = \frac{dx}{dt}$$

$$W_n = \operatorname{tg} \alpha = \frac{a}{b}$$

Вычислив константы скорости реакции W_n в каждой точке кинетической кривой, рассчитывают константы скорости реакции первого порядка по уравнению:

$$W = \frac{dx}{dt} = kc$$

отсюда

$$k = \frac{W}{c}$$

10. Определение константы скорости реакции первого порядка по уравнению (1):

$$k = \frac{\ln\left(\frac{c_0}{c_0 - x}\right)}{\tau} \quad (1)$$

Определение константы скорости реакции по уравнению второго порядка

1. Определение константы скорости реакции графически

Кинетическое уравнение второго порядка описывается следующим выражением:

$$w = \frac{dx}{dt} = kc_1^0 c_2^0 \tau$$

$$x = c_1^0 - c_1$$

где x – количество образующегося этаноламида олеиновой кислоты;
 c_1^0 – начальная концентрация олеиновой кислоты;
 c_2^0 – начальная концентрация моноэтаноламина;



c_1 – концентрация олеиновой кислоты в определенный промежуток времени.

На основе кинетической кривой зависимости X от времени (рис. 5.2), по углу наклона касательной к кинетической кривой определяют скорость реакции W .

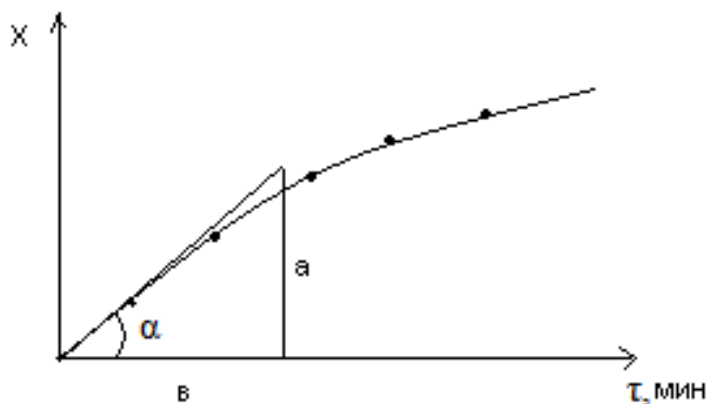


Рис. 5.2. График зависимости образующегося этаноламида от времени

Скорость реакции W определяют по уравнению

$$w = \operatorname{tg} \alpha = \frac{a}{b}$$

Константы скорости второго порядка определяем по уравнению

$$k = \frac{w}{c_1^0 c_2^0}$$



2. Константы скорости реакции второго порядка рассчитывают по уравнению (2):

$$k = \frac{2,303 \lg \left[\frac{c_1^0 (c_2^0 - x)}{c_2^0 (c_1^0 - x)} \right]}{(c_2^0 - c_1^0) \tau} \quad (2)$$

Определение порядка реакции по компонентам

1. Определение порядка реакции по олеиновой кислоте

При определении порядка реакции по олеиновой кислоте, начальная концентрация моноэтаноламина является постоянной величиной, а изменяется концентрация олеиновой кислоты.

Если протекает какая-то реакция n -го порядка, то скорость ее в зависимости от концентрации может быть выражена уравнением

$$w = kc^n$$

Логарифмирование этого уравнения дает

$$\lg w = \lg k + n \lg c$$

Если теперь определить скорость реакции при различных значениях концентрации реагентов и построить график зависимости логарифма скорости реакции от логарифма концентрации, то можно получить прямую линию. Угол наклона прямой определяет порядок реакции относительно вещества, концентрация которого изменялась, в данном случае концентрация олеиновой кислоты.

Для определения скорости реакции при различных начальных концентрациях олеиновой кислоты c_0 строятся кинетические кривые зависимости изменения концентрации олеиновой кислоты от времени (рис. 5.3).



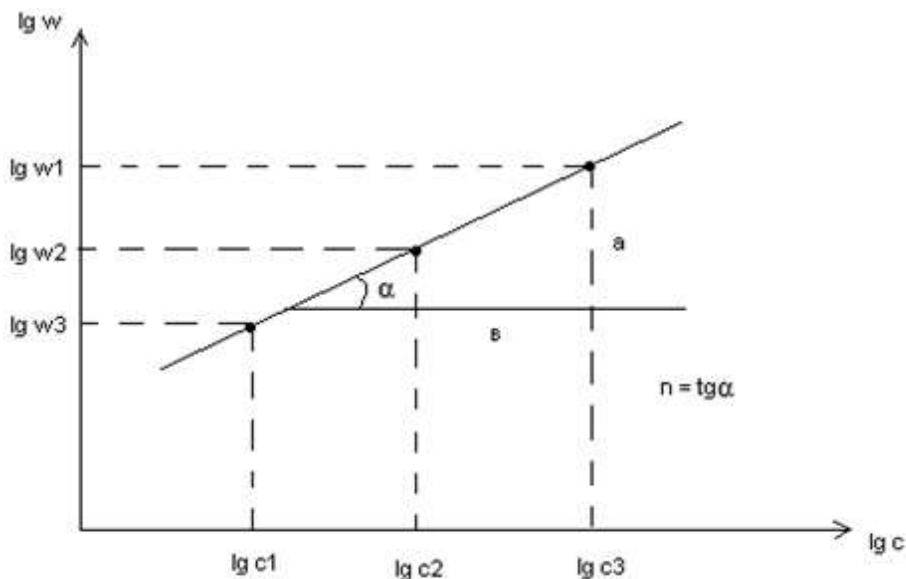


Рис. 5.3. График зависимости изменения концентрации олеиновой кислоты от времени

По углу наклона касательной к кинетической кривой определяют скорость реакции в начальный момент времени. Затем строят график зависимости логарифма скорости реакции в начальный момент времени от логарифма концентрации олеиновой кислоты (рис. 5.4). Тангенс угла наклона полученной прямой представляет собой порядок реакции по олеиновой кислоте.

2. Определение порядка реакции по моноэтаноламину

Для определения порядка реакции по моноэтаноламину начальная концентрация олеиновой кислоты является во всех опытах



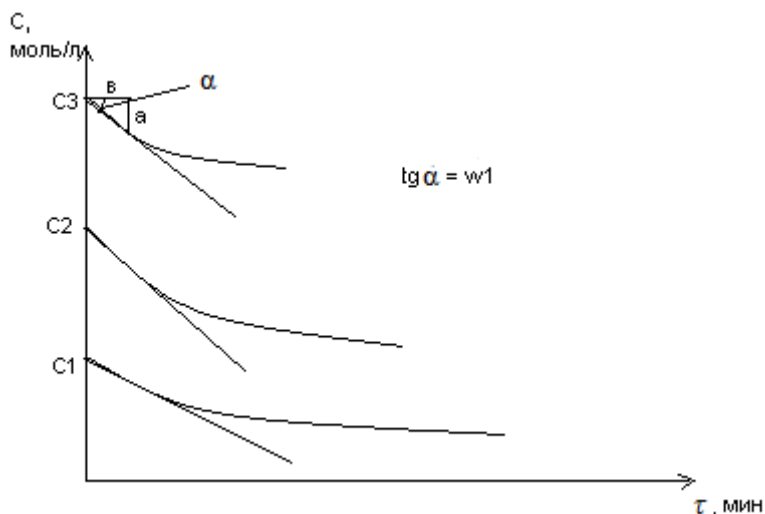


Рис. 5.4. График зависимости логарифма скорости реакции от логарифма концентрации олеиновой кислоты

постоянной, а изменяется начальная концентрация моноэтаноламина. Аналогично определяется скорость реакции в начальный момент времени при различных начальных концентрациях моноэтаноламина. Строится зависимость логарифма начальной скорости реакции от логарифма начальной скорости моноэтаноламина. По тангенсу угла наклона полученной прямой определяют порядок реакции по моноэтаноламину.

Общий порядок реакции определяется как сумма порядка реакции по компонентам – порядок реакции по олеиновой кислоте (п. 4.1) суммируется с порядком реакции по моноэтаноламину (п. 4.2).

Контрольные вопросы

1. Реакции амидирования. Взаимодействие аминов с карбоновыми кислотами и сложными эфирами
2. Получение диметилформамида, этаноламидов.
3. Полиамиды. Получение синтетического волокна нейлон.



ПРИЛОЖЕНИЕ 1

1. Определение плотности

Плотность определяют по ГОСТ 18995.1. Плотность продукта это масса объемной единицы, выраженная в г/см³.

Определение плотности жидкости с помощью пикнометра

Аппаратура и реактивы

Пикнометр стеклянный по ГОСТ 22524, типов ПЖ-2 и ПЖ-3, вместимостью 5, 10, 25 и 50 см³ или другие типы пикнометров, позволяющие проводить определение с такой же точностью (конкретная вместимость и тип пикнометра указываются в стандартах на продукт).

Воронка В-25-38 или В-36-50 ХС по ГОСТ 25336.

Пипетка по ГОСТ 20292 –74, исполнения 1, 2 или 3 вместимостью 5 и 10 см³.

Термометр 4-Б 2 по ГОСТ 215 или другого типа с ценой деления 0,1 °С, позволяющий измерять температуру от 0 до 50 °С.

Термостат.

Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026 марки ФБ или ФС.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709, свежeproкипяченная и охлажденная.

Калий двуххромовокислый по ГОСТ 4220.

Кислота серная по ГОСТ 4204. Смесь хромовая; готовят следующим образом: 5 г двуххромовокислого калия растворяют в 25 см³ воды и прибавляют 5 см³ серной кислоты.

Эфир этиловый по ГОСТ 6265.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300, высший сорт.

Летучий растворитель такой чистоты, который не оставляет после испарения сухого остатка (например, ацетон).

Весы лабораторные 2-го класса точности по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.



Подготовка к испытанию

Перед испытанием пикнометр промывают последовательно растворителем для удаления следов испытуемого вещества, затем хромовой смесью, водой, спиртом, эфиром, высушивают струей воздуха до постоянной массы и взвешивают (результат взвешивания в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака).

Высушивать пикнометр нагреванием не допускается.

Проведение испытания

Пикнометр заполняют с помощью воронки или пипетки дистиллированной водой немного выше метки (для типа ПЖ-2) или доверху (для типа ПЖ-3), закрывают пикнометр пробкой (только типа ПЖ-2) и выдерживают в течение 20 минут в термостате, в котором поддерживают температуру $(20 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$.

Пикнометр типа ПЖ-2 рекомендуется выдерживать до постоянной температуры при погружении его на такую глубину, чтобы уровень жидкости в термостате находился на несколько миллиметров выше метки пикнометра.

Пикнометр типа ПЖ-3 рекомендуется выдерживать до постоянной температуры на такой глубине, чтобы уровень жидкости в термостате был на несколько миллиметров ниже горлышка пикнометра.

При $(20 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ уровень воды в пикнометре доводят до метки (для типа ПЖ-2), быстро отбирая излишек воды при помощи пипетки или свернутой в трубку полоски фильтровальной бумаги или добавляя водой до метки. Пикнометр снова закрывают пробкой и выдерживают в термостате еще 10 мин, проверяя положение мениска по отношению к метке. При необходимости операцию доведения до метки повторяют. В пикнометре типа ПЖ-3 вода выступает из капилляра и избыток ее осторожно удаляют фильтровальной бумагой, затем пикнометр вынимают из термостата, вытирают снаружи досуха мягкой тканью без следов волокон па стекле, затем взвешивают (результат взвешивания в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака).

При использовании пикнометров другого типа условия проведения испытания должны быть указаны в нормативно-технической документации на конкретный продукт.



Пикнометр освобождают от воды, высушивают, ополаскивая последовательно спиртом и эфиром, удаляют остатки эфира струей воздуха, заполняют испытуемой жидкостью и затем проводят те же операции, что и с дистиллированной водой.

При этом для прозрачных и светлоокрашенных жидкостей уровень устанавливают по нижнему краю мениска; для мутных и темноокрашенных – по верхнему краю мениска. В последнем случае уровень воды в пикнометре также устанавливают по верхнему краю мениска.

Обработка результатов

Относительную плотность испытуемой жидкости при 20 °С, т. е. отношение массы заданного объема испытуемой жидкости при 20 °С к массе такого же объема дистиллированной воды при 20 °С, вычисляют по формуле

$$\rho_{20}^{20} = \frac{m_1 - m_b + A}{m_2 - m_b + A},$$

где m_1 – масса пикнометра с испытуемой жидкостью, г;

m_b – масса пустого пикнометра, г;

m_2 – масса пикнометра с водой, г;

A – поправка на аэростатические силы, вычисляемая по формуле

$$A = 0,0012 \cdot V,$$

где 0,0012 – плотность воздуха при 20 °С, г/см³;

V – объем пикнометра, см³.

Плотность испытуемой жидкости при 20 °С в граммах на кубический сантиметр, вычисляют по формуле

$$\rho_{20} = \frac{m_1 - m_b + A}{m_2 - m_b + A} \cdot 0,9982,$$

где 0,9982 – плотность воды при 20 °С, г/см³.



За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми при доверительной вероятности $P=0,95$ не превышает значения допускаемого расхождения, равного $0,0005 \text{ г/см}^3$.

2. Определение показателя преломления в соответствии с ГОСТ 18995.2

Подготовка к испытанию

Перед определением поверхности призм рефрактометра промывают несколькими каплями спирта и вытирают, осторожно прикладывая бумагу, полотно или замшу (материалы должны быть мягкие и неворсистые).

Для определения показателя преломления при температуре выше 20°C следует через кожух призм рефрактометра пропускать воду, имеющую заданную температуру. Для этого термостат соединяют при помощи резиновых трубок с кожухом призм рефрактометра и пропускают через кожух воду, имеющую температуру $(20 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, в течение 15–20 мин.

Перед началом работы проверяют точность прибора по дистиллированной воде (ГОСТ 6709), показатель преломления которой при 20°C равен 1,3330, или по образцам, приложенным к рефрактометру. Проверку производят по инструкции, приложенной к прибору.

Если рефрактометр дает отклонение показателя преломления образца или воды, то винтом корректировки нуля устанавливают метку на нужном делении шкалы.

Проведение испытания

Для определения показателя преломления с точностью до 0,0005 испытания проводят на рефрактометре типа ИРФ-22, а с точностью до 0,0001 и выше – на рефрактометре типа ИРФ-23 по инструкции, прилагаемой к прибору.

Одну–две капли испытуемой жидкости наносят при помощи пипетки на поверхность нижней призмы, предварительно промытой и высушенной, не касаясь призмы пипеткой, быстро соединяют обе



призмы и прижимают их зажимом. Зрительную трубку устанавливают слегка в наклонном положении. Зеркало устанавливают по отношению к естественному или искусственному источнику света так, чтобы получить максимальную освещенность поля зрения и появление черно-белой границы светотени. Если после фокусировки окуляра граница светотени будет иметь некоторую окраску, то ее устраняют вращением компенсатора. Если светотень будет серо-белой, необходимо тщательно вымыть призму на входе луча света.

Затем медленно вращают поворотный винт, связанный с дуговой шкалой до тех пор, пока четкая граница светотени точно и симметрично пересечет центр скрещенных визирных линий. Отсчет показателя преломления ведут при помощи лупы дуговой шкалы по делению, соответствующему визирной линии шкалы. Намечают границу светотени, и отсчет ведут пять раз (попеременно сверху и снизу), после чего вычисляют среднее арифметическое значение этих измерений. Результатом определения считают среднее арифметическое значение этих измерений.

После окончания измерения поверхности призм следует промыть спиртом или другим растворителем (в зависимости от растворимости испытуемого вещества) и высушить так же, как перед началом определения.

За результат испытания принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,0002.

3. Расчет молекулярной рефракции

Как уже указывалось, значение показателя преломления зависит от температуры. У органических жидкостей он падает с ростом температуры на градус на 0,0004–0,00005. Чтобы исключить влияние внешних факторов (длина волны падающего света, температура и давление) на показатель преломления, вводят понятие молекулярной и удельной рефракции. Их вычисляют по формулам:

$$R = \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \cdot \frac{M}{d};$$



$$r = \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \cdot \frac{1}{d};$$

где R - молекулярная рефракция;
 r - удельная рефракция;
 n - показатель преломления;
 d - относительная плотность вещества;
 M - молекулярная масса.

Молекулярная рефракция не зависит от температуры и агрегатного состояния вещества. Для химических соединений она представляет собой аддитивную величину, что применяется при установлении состава и строения органических веществ. Молекулярную рефракцию вычисляют как сумму атомных рефракций и инкрементов кратных связей (табл. 1). С другой стороны, измеряют показатель преломления и плотность идентифицируемого вещества при 20 °С. Эти величины, а также молярную массу вещества вводят в уравнение. В обоих случаях должна получаться практически одинаковая молекулярная рефракция.

Таблица 1

Атомные рефракции некоторых химических элементов и инкрементов кратных связей (20 °С, λ = 589 нм)

Элемент	Атомная рефракция	Элемент	Атомная рефракция
Углерод	2,418	Бром	6,865
Водород	1,100	Иод	13,91
Кислород в группах: - OH - O - >C = O	1,525 1,643 2,211	Азот в первичных алифатических аминах	2,322
		Инкременты кратных связей: >C = C< - C ≡ C -	1,733 2,389
Хлор	5,967		



Вычисление молекулярной рефракции рассмотрим на примере хлорбензола, молекула которого содержит 6 атомов углерода, 5 атомов водорода, 1 атом хлора, а также в ней имеются 3 двойные связи, поэтому

$$R_{\text{м}} = 6 \times 2,418 + 5 \times 1,100 + 1 \times 5,967 + 3 \times 1,733 = 31,2.$$

Экспериментально находят, что показатель преломления анализируемой жидкости равен 1,5248. Плотность хлорбензола $1,107 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$, молярная масса 112,56 г/моль. Эти величины вводим в формулу и получаем

$$R_{\text{м}} = \frac{(1,5248^2 - 1) \cdot 112,56}{(1,5248^2 + 2) \cdot 1,107} = 30,9$$

Небольшое различие двух значений $R_{\text{м}}$ ($31,2 - 30,9 = 0,3$) свидетельствует о том, что анализируемая жидкость действительно представляет собой хлорбензол. Существенные расхождения между значениями $R_{\text{м}}$, найденными двумя способами, могут обуславливаться экспериментальными погрешностями, значительным загрязнением анализируемого вещества, а также тем, что препарат не является хлорбензолом.



ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н.Н. Лебедев. – М.: Альянс, 2013. – 588 с.
2. Бардик, Д.Л. Нефтехимия / Д.Л. Бардик, У.Л. Леффлер. – М.: ЗАО «Олимп- Бизнес», 2005. – 240 с.
3. Эммануэль, Н.М. Курс химической кинетики / Н. М. Эммануэль, Д. Г. Кнорре. – М.: Высш. шк, 1984. – 463 с.
4. Потехин В.М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки / В.М. Потехин, В.В. Потехин. – СПб, Химиздат, 2007. – 944с.
5. Травень, В.Ф. Органическая химия. / В.Ф.Травень. – М.: ИКЦ Академкнига, 2004. – 727 с.
6. Петров А.А. Органическая химия / А.А.Петров, Х В. Бальян, А.Т. Трошенко. – СПб, «Иван Федоров», 2002. – 624 с.



СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. РЕАКЦИИ НИТРОВАНИЯ	4
1.1. Нитрование ароматических соединений	4
1.2. Нитрование парафинов	5
1.3. Нитрование ненасыщенных углеводов	8
<i>Лабораторный практикум</i>	11
<i>Контрольные вопросы.</i>	15
2. РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ И ДЕГИДРИРОВАНИЯ	15
2.1. Классификация реакций гидрирования и дегидрирования	16
2.2. Равновесие процессов гидрирования и дегидрирования	18
2.3. Катализаторы процессов гидрирования и дегидрирования	18
2.4. Механизм реакций гидрирования и дегидрирования	19
2.5. Селективность реакций гидрирования и дегидрирования	20
2.6. Гидрирование углеводов	22
2.7. Гидрирование кислородсодержащих соединений	24
2.7.1. Гидрирование насыщенных альдегидов и кетонов	24
2.7.2. Гидрирование ненасыщенных альдегидов и кетонов	25
2.7.3. Гидрирование алифатических кислот и эфиров	26
2.8. Гидрирование ароматических углеводов	27
2.9. Гидрирование ароматических кислородсодержащих соединений	28
2.10. Гидрирование нитрилов и нитросоединений	29
<i>Лабораторный практикум</i>	31
<i>Контрольные вопросы</i>	36
3. РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ	36
3.1. Общая характеристика процессов галогенирования. Галогенирующие агенты	36
3.3.1. Механизм радикально-цепного галогенирования	39
3.3.2. Состав продуктов и селективность реакции	43



3.2. Основные методы галогенирования органических соединений	37
3.3. Радикально-цепное хлорирование	39
3.4. Ионно-каталитическое галогенирование.....	45
Лабораторный практикум	51
Контрольные вопросы.	55
 4. РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ	55
4.1. Классификация реакций алкилирования	56
4.2. Алкилирующие агенты и катализаторы	57
4.3. Алкилирование по атому углерода (С-алкилирование) ...	59
4.4 S-алкилирование	61
4.5. О-алкилирование	64
4.6. N-алкилирование	66
Лабораторный практикум	69
Контрольные вопросы.	73
 5. РЕАКЦИИ АМИДИРОВАНИЯ	73
Лабораторный практикум	76
Контрольные вопросы	88
 ПРИЛОЖЕНИЕ	89
1. Определение плотности	89
2. Определение показателя преломления в соответствии с ГОСТ 18995.2.....	92
3. Расчет молекулярной рефракции	93
 ЛИТЕРАТУРА	96



УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

*Рафаэль Рафхатович Рахматуллин
Ирина Валерьевна Цивунина
Чарна Борисовна Медведева
Наиль Зямаевич Мингалеев*

ХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Ответственный за выпуск проф. С. В. Бухаров



Подписано в печать 19.04.2018

Формат 60×84 1/16

Бумага офсетная

Печать ризографическая

5,81 усл. печ. л.

6,25 уч.-изд. л.

Тираж 100 экз.

Заказ

Издательство Казанского национального исследовательского
технологического университета

Отпечатано в офсетной лаборатории Казанского национального
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68

