

Органикум

I



ORGANIKUM

Organisch-chemisches
Grundpraktikum

15., überarbeitete Auflage

Dem Autorenkollektiv gehören an:

HEINZ BECKER, WERNER BERGER, GÜNTER DOMSCHKE,
EGON FANGHÄNEL, JÜRGEN FAUST, MECHTHILD FISCHER,
FRITHJOF GENTZ, KARL GEWALD, REINER GLUCH,
ROLAND MAYER, KLAUS MÜLLER, DIETRICH PAVEL,
HERMANN SCHMIDT, KARL SCHOLLBERG, KLAUS SCHWETLICK,
ERIKA SEILER UND GÜNTER ZEPPENFELD.

Zuschriften sind zu richten an:

Prof. Dr. K. SCHWETLICK
Technische Universität Dresden Sektion Chemie
8027 Dresden, Mommsenstraße 6

VEB DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN
BERLIN 1976

Органикум

Практикум по органической ХИМИИ

I

ПЕРЕВОД С НЕМЕЦКОГО

доктора хим. наук В. М. ПОТАПОВА,
канд. хим. наук С. В. ПОНОМАРЕВА

Издательство «Мир»

Москва 1979

Коллектив авторов: Г. Беккер, В. Бергер, Г. Домшке, Э. Фангхенель, Ю. Фауст, М. Фишер, Ф. Гентц, К. Говальд, Р. Глух, Р. Майер, К. Мюллер, Д. Павель, Г. Шмидт, К. Шольберг, К. Шветлик, Э. Зейлер, Г. Цеппенфельд

Книга представляет собой руководство к практическим занятиям по органической химии. Первое издание книги (М.: Мир, 1965) нашло широкое применение в качестве практикума во многих высших и средних учебных заведениях страны.

Настоящее издание выходит в двух томах. В том I вошли разделы, посвященные лабораторному оборудованию, правилам техники безопасности, пользованию научной литературой, основным физико-химическим методам очистки и идентификации органических соединений, основным теоретическим концепциям, представляющим особый интерес для изучающих органическую химию, а также начало «Препаративной части», которая продолжается в томе II. «Препаративная часть» содержит методики синтеза конкретных соединений и классов соединений.

Книга предназначена для преподавателей и студентов химических вузов. Высокий теоретический уровень и богатый экспериментальный материал, приведенный в книге, позволяют рекомендовать ее также как настольное руководство для промышленных и научно-исследовательских химических лабораторий.

Редакция литературы по химии

1803000000

0 $\frac{20504-097}{041(01)-79}$ 97-79

© VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1976

© Перевод на русский язык, «Мир», 1979

От переводчиков

Многие поколения химиков-органиков знакомились с экспериментальной органической химией, пользуясь классическим руководством Гаттермана, которое выдержало более трех десятков изданий и активно использовалось еще в 50-х годах нашего столетия (в 1948 г. под редакцией акад. В. М. Родионова был выпущен перевод очередного 31-го немецкого издания). Однако постепенно, несмотря на систематическое подновление, известный всем химикам «Гаттерман» перестал отвечать требованиям времени.

В начале 60-х годов большая группа профессоров и преподавателей Дрезденского технического университета начала подготовку руководства для практикума по органической химии; в 1962 г. вышло первое издание «Органикума». Новое руководство оказалось очень удачным: к настоящему времени книга выдержала 16 изданий в ГДР, переведена на многие языки и играет в подготовке химиков ту же роль, которую играл для старшего поколения классический «Гаттерман». В чем же причина успеха «Органикума», каковы его основные достоинства?

Прежде всего хотелось бы указать на современный подход к построению практикума. Это нашло свое отражение в том, что синтезы сгруппированы по механизмам реакций и каждой группе родственных синтезов предшествует рассмотрение механизма. Особенно ценно то, что во многих случаях теоретическое рассмотрение имеет не отвлеченный характер, а направлено на то, чтобы помочь понять обоснованность выбора определенных условий проведения реакции.

Другая важная особенность «Органикума» — наличие общих методик для проведения родственных синтезов. Это не только дало возможность вместить в руководство методики синтезов более тысячи препаратов, но и имеет важное методическое значение: не получая расписанных до деталей методик, студент обязан самостоятельно продумать особенности проведения реакции с данным конкретным веществом, приемы выделения конечного продукта.

«Органикум» хорошо знаком нашему читателю по вышедшему в 1965 г. переводу одного из первых немецких изданий (этот перевод выпущен под названием «Общий практикум по органической химии»). С тех пор немецкий оригинал был заметно переработан

и расширен. Это в особенности коснулось разделов о физических методах исследования, анализа органических соединений. Расширена и синтетическая часть.

«Органикум» в его нынешнем виде представляет собой современное руководство по органическому синтезу, которое можно рекомендовать преподавателям и студентам химических факультетов университетов и химико-технологических вузов. Химики — сотрудники академических и отраслевых научно-исследовательских институтов — также найдут здесь ценные указания по синтезу необходимых им органических препаратов.

*В. Потапов
С. Пономарев*

Предисловие авторов к первому изданию

В настоящее время, особенно за последние годы, объем фактического материала, накопленного в области органической химии, значительно увеличился. И поскольку темпы его накопления не ослабевают, становится все труднее и труднее овладевать этим огромным материалом. Приняв это во внимание, авторы положили в основу руководства более глубокую взаимосвязь с теоретической органической химией; кроме того, в отличие от ранее принятого распределения материала по классам органических соединений здесь материал расположен по типам реакций. Последнее позволило расширить круг рассматриваемых объектов, а также более полно показать связь теории и лабораторной практики с некоторыми аспектами практического приложения в промышленности. Изучающий органическую химию, таким образом, с самого начала должен знакомиться с современными методами работы; кроме того, ему следует не просто регистрировать отдельные факты, а изучать наиболее существенные, теоретически обоснованные закономерности и учиться самостоятельно их применять.

В каждом разделе препаративной части все изучаемые реакции рассматриваются как с теоретической точки зрения, так и со стороны практического приложения, а затем уже даются указания, касающиеся выполнения эксперимента. В «Общих методиках» описаны наиболее общие (а также некоторые особые) операции при проведении различных синтезов, относящихся к одному типу реакций. Цель этих методик — направить внимание изучающего органическую химию на наиболее важное в данной реакции и в то же время удержать его от бездумной «варки» препаратов по методикам. С помощью «общих методик» удалось описать приготовление почти тысячи препаратов. Кроме этого, приводятся ссылки на литературные источники (преимущественно на иностранные), где имеется описание получения препаратов с тем, чтобы научить студента пользоваться оригинальной литературой и углубить у него знание иностранных языков. Каждый крупный раздел завершается сведениями о техническом и аналитическом применении изучаемых реакций. Обзор наиболее важных методов получения веществ определенных классов студент найдет в специальном указателе.

В разделе «Введение в лабораторную технику» рассмотрены основные физико-химические методы эксперимента, принятые при современном уровне науки.

Специальные разделы книги посвящены пользованию научной литературой, а также методам идентификации органических веществ. Приложение по приготовлению, очистке и свойствам наиболее употребительных химических реактивов, так же как и «общие методики», содержит многочисленные указания на возможные опасности при работе в лаборатории. Каждый раздел книги снабжен списком литературы, которая может помочь углубить знания о данных веществах.

«Органикум» был подготовлен в 1960—1962 гг. коллективом преподавателей Института органической химии Дрезденского технического университета. В составлении практикума приняло участие большое число сотрудников университета, имеющих многолетний опыт преподавания.

Составители считают себя очень обязанными проф. Ф. Азингеру, который во время своей работы в Дрездене оказал поддержку при подготовке книги к изданию, и проф. М. Кенену, который постоянно проявлял дружеское участие и старался помочь советами. Особую благодарность авторы выражают также директору Института органической химии Дрезденского технического университета проф. Р. Майеру, который с момента вступления в авторский коллектив оказал ему большую помощь всеми имеющимися в институте средствами. Благодаря этому стало возможным еще в процессе подготовки рукописи к изданию проверить некоторые положения по методике преподавания, которые легли в основу книги. Результаты оказались настолько обнадеживающими, что авторы надеются внести своей книгой вклад в улучшение подготовки студентов в области органической химии. Авторы выражают благодарность издательству и типографии, которые шли навстречу всем пожеланиям и смогли осуществить выпуск книги за короткий срок.

В связи с очень сжатыми сроками, имевшимися для подготовки книги для печати, некоторые планы авторов остались неосуществленными. Поэтому авторы заранее выражают благодарность за все критические замечания и указания.

Дрезден, осень 1962 г.

Предисловие к пятому изданию

Со времени появления в свет первого издания книги прошло только три года. Хороший прием, который оказан книге как в ГДР, так и в других странах, и связанный с этим большой спрос на нее привел к тому, что появилась насущная потребность в новом издании. Пятое издание представляет собой вновь переработанный учебник, в который вносились изменения вплоть до верстки. При переработке «Органикума» нами были учтены многочисленные замечания практического характера, сделанные сотрудниками нашего института и многих университетов и высших учебных заведений. Многие из предложений, поступившие от коллег, значительно улучшили данное издание. Большую помощь в работе оказали проф. Г. Дрефаль, проф. С. Хюниг, проф. Ф. Кюффнер, проф. К. Лоос, проф. В. Лютке, докт. А. Новак, проф. Е. Пфайль, проф. В. Притцков, докт. В. Шрот и проф. Х. А. Штааб.

Полностью переработаны разделы по токсичности наиболее употребительных химических реактивов, а также разделы по газожидкостной и тонкослойной хроматографии и ЯМР-спектроскопии. В некоторых методиках имеются указания на применение современных методов при разделении и идентификации продуктов реакций. В расширенной по сравнению с предыдущими изданиями аналитической части оговорены границы применимости реакций идентификации и имеются методики по определению грамм-эквивалентов важнейших классов органических соединений. Значительно расширен и переработан разд. В, где рассматриваются количественные данные о влиянии заместителей на скорость органических реакций.

Основные теоретические концепции, а также распределение материала в препаративной части уже оправдали себя. Поэтому в эту часть не внесено существенных изменений. На основании многократной проверки на практике мы смогли несколько уточнить методики синтезов и дополнить их новыми примерами. Часть старых методик была заменена новыми. Особо подчеркнуто практическое применение некоторых классов органических соединений.

При переработке проверены также физические константы; таблицы и литература дополнены новейшим материалом.

Нам хотелось бы, чтобы данное издание книги внесло вклад в фундаментальную практическую и теоретическую подготовку студентов и нашло одобрение у наших коллег.

Дрезден, осень 1965 г.

Авторы

Предисловие к девятому изданию

Одобрение, которое получил «Органикум» как в ГДР, так и в других странах, послужило толчком к его дальнейшему распространению и переводу на другие языки. Книга, задуманная первоначально авторами как пособие для подготовки студентов-химиков в университетах и высшей школе, оказалась в высшей степени полезной и пригодной также для химиков-технологов.

В представленном здесь новом издании книги учтены появившиеся за это время усовершенствования в лабораторном оборудовании; книга вновь переработана. Основные концепции, касающиеся построения препаративной части и ее разделов, остались неизменными. И в этом издании нами были приняты во внимание ценные указания, советы и предложения коллег-химиков, а также большой практический опыт многих учебных и научно-исследовательских институтов.

Как правило, методики синтезов были уточнены и дополнены новыми примерами, проверены физические константы, в приводимых таблицах содержится больше данных. Литература дополнена новейшим материалом. Некоторые разделы, как, например, по масс-спектрологии и реакции Виттига, написаны вновь. Значительно переработаны и дополнены разделы по ИК- и ЯМР-спектрологии, нуклеофильности реагентов, а также разделы, описывающие ароматические свойства соединений, реакции енаминов, карбенов.

Нам хотелось бы, чтобы девятое издание «Органикума» также получило одобрение коллег и студентов.

Дрезден, осень 1969 г.

Авторы

Предисловие к пятнадцатому изданию

Отдельные разделы представленного нового, пятнадцатого издания «Органикума» вновь переработаны и дополнены новым материалом.

Переработанный раздел по спектроскопии включает материал по установлению структуры соединений с помощью спектральных методов. В раздел «Присоединение по неактивированным кратным углерод-углеродным связям» включен новый материал; значительно дополнен раздел «Циклоприсоединение», а раздел «Реакции, катализируемые комплексами металлов» написан заново. К части «Идентификация органических соединений» прилагается схема систематического проведения идентификации.

Нами, естественно, вновь проверены и уточнены методики синтезов; во многих местах в текст книги внесены редакторские изменения. Литература дополнена новейшим материалом.

Положительный резонанс, с которым книга была встречена в ГДР и за рубежом, проявился прежде всего в виде многочисленных ценных указаний коллег-химиков. Все эти указания были приняты во внимание при переработке книги и подготовке ее для печати.

Дрезден, начало 1974 г.

Авторы

А. ВВЕДЕНИЕ В ЛАБОРАТОРНУЮ ТЕХНИКУ

1. Оборудование и методы, используемые для проведения реакций в органической химии

1.1. СОРТА СТЕКЛА. СПОСОБЫ СОЕДИНЕНИЯ СТЕКЛЯННЫХ ДЕТАЛЕЙ

В химической лаборатории наиболее употребительным материалом для изготовления приборов и аппаратов является стекло.

Мягкое дешевое тюрингское стекло (Thüringer Glas) легко обрабатывается химически, но относительно мало устойчиво. Поскольку оно характеризуется значительным коэффициентом расширения (примерно в пятнадцать раз выше, чем для кварцевого стекла), т. е. изделия из этого стекла очень не прочны при переменных температурах, данный сорт стекла мало пригоден для изготовления приборов, подвергающихся нагреванию или охлаждению (перегонные колбы, холодильники и т. д.).

Иенское приборное боросиликатное стекло 20 (das Jenaer Geräteglas 20) отличается хорошей устойчивостью к воде, щелочам и кислотам, характеризуется относительно малым коэффициентом расширения (в восемь раз больше, чем у кварцевого стекла); оно достаточно термостойко выдерживает перепад температуры до 190°C. Поэтому это стекло нашло широкое применение для изготовления приборов, подвергавшихся нагреванию (перегонные колбы, холодильники, дефлегматоры и т. д.). Более высокая стоимость этих приборов окупается их более длительной службой.

Улучшенный сорт иенского приборного боросиликатного стекла 20 — иенское стекло разотерм (Jenaer Rasotherm-Glas). Наряду с повышенной химической стойкостью этот сорт стекла имеет меньший коэффициент расширения, что позволяет изготавливать из него толстостенную аппаратуру с повышенной механической прочностью. Оно выдерживает перепад температуры до 250°C. Такими же свойствами обладает стекло пирекс.

Стекло супермаркс используется только для изготовления приборов, работающих в условиях высоких температур (трубки для пиролиза); такие приборы могут применяться до 680°C. Однако, поскольку изделия из этого сорта стекла относительно хрупки, для изготовления толстостенных стеклянных ампул применяют механически значительно более прочное стекло дуробакс.

Если к термостойкости прибора предъявляются особые требования, то для его изготовления используется кварцевое стекло или плавленный кварц. Плавленный кварц — молочно-мутное, непрозрачное кварцевое стекло; оно гораздо дешевле прозрачного кварцевого стекла. При очень высокой термостойкости (температура размягчения выше 1400°C) кварцевое стекло также устойчиво к перепаду температур, поскольку имеет очень малый коэффициент расширения ($5,8 \cdot 10^{-7}$ см/К).

Изделия из кварцевого стекла дороги, так как кварц очень трудно подвергается обработке. Однако обычное стекло непрозрачно для ультрафиолетовых лучей, и в тех случаях, когда необходимо облучение ультрафиолетовым светом, следует применять отдельные части приборов из кварцевого стекла (например, ультрафиолетовые лампы, вводимые непосредственно в реакционную смесь, см. рис. 109).

Отдельные сорта стекла можно различить по различной окраске в местах спая или на срезах. Во многих случаях употребляется цветная маркировка (Geräteglas 20 имеет черную полосу) или же изделия имеют вытравленное клеймо (например, перегонные колбы и другая посуда).

Отдельные части приборов могут быть спаяны¹⁾. Однако применение приборов больших размеров, изготовленных на спаях, ограничено лишь специальными целями (например, работа в высоком вакууме). Для препаративных целей части приборов обычно соединяют при помощи стеклянных шлифов, наиболее употребительные типы которых изображены на рис. 1.

Большинство лабораторных приборов имеет стандартные взаимозаменяемые конические шлифы (нормальные шлифы, НШ). Соединение на шлифах осуществляется при помощи шлифа-муфты (внешний шлиф) и шлифа-керн (внутренний шлиф). Наибольший диаметр и длина шлифа обозначаются соответствующими цифрами, например НШ 29/32, НШ 29/42 (удлиненный шлиф используется для работы в вакууме), НШ 14,5/23, НШ 45/40 и т.д.

Шлифы разных размеров можно соединять при помощи переходных муфт (рис. 2).

¹⁾ Стекло спаиваемых частей приборов должно иметь одинаковый коэффициент расширения (эти части должны быть изготовлены из одного сорта стекла). Если прибор (или его часть) не подвергается термическому воздействию, коэффициенты расширения стекол, используемых для изготовления спаиваемых деталей, могут отличаться примерно на 10%.

Применение стандартных шлифов позволяет за короткое время собирать довольно сложные приборы.

При работе с коническими шлифами необходимо соблюдать следующие правила:

а) муфта и kern должны быть из одинакового сорта стекла, в крайнем случае стекло для муфты может иметь больший коэффициент расширения;

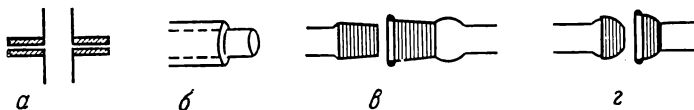


Рис. 1. Типы шлифов.

а — плоские (например, у эксикаторов); б — цилиндрические (например, у мешалок (см. рис. 6)); в — конические; г — шаровые.

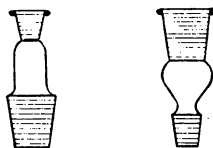


Рис. 2. Переходные муфты.

б) обе части конического шлифа следует соединять друг с другом легким вращением;

в) надо исключить по возможности попадания на шлиф смолообразующих, полимеризующихся и сильнощелочных веществ.

В более крупной и сложной аппаратуре применяют шаровые шлифы, так как они обеспечивают гибкое соединение отдельных частей. Гибкость системы в случае конических шлифов может быть достигнута лишь при использовании большого числа следующих друг за другом шлифов, в то время как шаровые шлифы позволяют легко собрать подобную систему. При избыточном давлении часто бывает трудно добиться герметичности прибора на шаровых шлифах, зато такие шлифы отлично подходят для вакуумной аппаратуры. Шаровые шлифы дороже конических.

При работе под уменьшенным давлением шлифы надо смазывать. Не следует смазывать шлифы слишком обильно, чтобы смазка не могла попасть в реакционную смесь или дистиллят. Лучше всего наносить смазку кольцом на среднюю часть конического шлифа и добиваться ее равномерного распределения вращением керна в муфте. Правильно смазанный шлиф совершенно прозрачен!

При работе при нормальном давлении конические шлифы, а также краны и плоские шлифы (крышки эксикаторов) смазывают

вазелином или животными жирами. При работе под вакуумом шаровые и конические шлифы смазывают смазкой Рамзая (раствор каучука в вазелине), которая считается средней или вязкой. Если работают с органическими веществами, хорошо растворяющими жиры, следует применять смазку Капсенберга. Последняя растворима в воде, ее легко приготовить, однако эту смазку можно использовать лишь при невысоких температурах, до 100—150 °C (см. разд. Е). Для работы в высоком вакууме используют апиезную или силиконовую смазки, характеризующиеся низкой упругостью пара.

Заевшие (неразъединяемые после работы) шлифы часто не удается разнять вращением. В этом случае, прижимая керн и муфту большими пальцами руки, следует попытаться раскатать их остальными пальцами (как бы пытаться сломать палку) или же слегка (до $\sim 70^\circ\text{C}$) нагреть муфту на коптящем пламени газовой горелки (причем керн должен оставаться по возможности холодным). Заевшие шлифы можно разъединить также, постукивая деревянным молоточком (так открывают стеклянные пробки у склянок).

Соединения на корковых или резиновых пробках по сравнению со стеклянными шлифами имеют меньшее значение. Корковые пробки неплотны и поэтому непригодны для работ в вакууме, кроме того, они очень чувствительны к действию химических веществ. Резиновые пробки и шланги неустойчивы к действию галогенов, сильных кислот и т. д. и набухают в присутствии органических растворителей. Для работ с хлором, бромистым водородом, фосгеном, озоном и другими агрессивными веществами целесообразно применять шланги из полихлорвинила или полиэтилена. Такой шланг легко надевается на конец стеклянной трубки после непродолжительного нагревания в кипящей воде.

1.2. ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА

В лабораториях органической химии применяется та же химическая посуда, что и в лабораториях неорганической химии: пробирки, стаканы, плоскодонные и конические колбы (колбы Эрленмейера) и др. Для полумикросинтезов используют короткие и широкие пробирки (имеющие диаметр ~ 15 мм и длину 60—80 мм) — мерные пробирки. Для работы с низкокипящими или огнеопасными растворителями непригодны стеклянные стаканы, так как из них жидкости легко испаряются. Более подходящими для этого являются колбы Эрленмейера (с нормальными шлифами, которые легко могут быть закрыты пробками).

Нельзя применять плоскодонную посуду при работе под уменьшенным давлением (опасность взрыва)!

В качестве перегонных колб и приемников (для перегонки под вакуумом) употребляют круглодонные, грушевидные и остроконечные колбы. Последние особенно хороши при перегонке малых количеств веществ, так как из них можно перегонять жидкость почти без потерь (рис. 48). Сложные реакции проводят в двух-, трех- и четырехгорлых колбах (рис. 4).

Следует выработать привычку надписывать карандашом вес пустой колбы на специально вытравленном месте.

1.3. холодильники

Для осуществления реакций с органическими соединениями очень часто необходимо реакционную смесь или ее раствор нагревать.

Для того чтобы избежать потерь низкокипящих компонентов, реакционные сосуды снабжают *обратными холодильниками*, где пары охлаждаются и конденсат возвращается в реакцию. При перегонке конденсат отводят с помощью *нисходящих холодильников*.

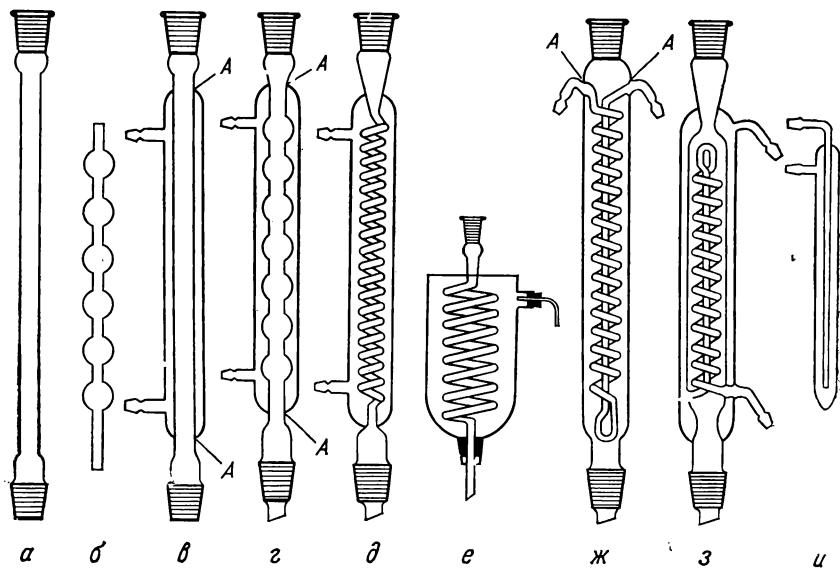


Рис. 3. Типы холодильников.

Типы наиболее часто применяемых холодильников изображены на рис. 3. Простейшим холодильником является *воздушный* (рис. 3, а). Он употребляется только при работе с высококипящими жидкостями (т. кип. $> 150^\circ\text{C}$), поскольку охлаждающее действие воздуха невелико. Таким обратным холодильником может служить простая

восходящая трубка, однако, так как в ней движение жидкости преимущественно отвечает ламинарному потоку, вещество легко «выбрасывается», т. е. холодильник такого типа малоэффективен. Более удобны шариковые холодильники (рис. 3, б). Такие холодильники нашли применение для полумикросинтезов, где количество отводимого тепла невелико и для конденсации даже низкокипящих веществ воздушное охлаждение оказывается вполне достаточным. (При необходимости в этом случае холодильник можно обмотать влажной фильтровальной бумагой.) Прямой воздушный холодильник (рис. 3, а) можно использовать в качестве нисходящего при не слишком большой скорости перегонки для веществ с температурой кипения $\geq 150^\circ\text{C}$.

Особой формой воздушного холодильника является мечеобразная насадка к саблевидной колбе (см. рис. 46), где холодильник непосредственно соединен с приемниками.

Холодильник Либиха (рис. 3, в) применяется преимущественно в качестве нисходящего примерно до 160°C . Охлаждающим средством для веществ с температурой кипения $< 120^\circ\text{C}$ служит в нем проточная вода, а в интервале $120\div 160^\circ\text{C}$ — непроточная. В качестве обратного такой холодильник малоэффективен, так как имеет малую охлаждающую поверхность и ламинарное течение паров; с этой целью он применяется только для относительно высококипящих (т. кип. $> 100^\circ\text{C}$) соединений. На наружной поверхности холодильника конденсируется атмосферная влага, которая через капиллярные течи в шлифе может попадать внутрь колбы, поэтому шлифы на холодильнике и колбе следует тщательно смазывать. Рекомендуются также на холодильнике выше шлифа надевать манжету из сухой фильтровальной бумаги.

Более высококипящие жидкости в месте спая А (рис. 3) могут обусловить возникновение внутреннего напряжения, что вызывает растрескивание стекла. Поэтому холодильники Либиха нельзя изготавливать из нетермостойкого стекла, например из тюрингского.

Шариковый холодильник (рис. 3, г) используется исключительно как обратный. Поскольку этот холодильник имеет шаровидные расширения, ток паров становится в нем турбулентным; охлаждающее действие такого холодильника значительно выше, чем у холодильника Либиха. Однако на внешней его поверхности также конденсируется атмосферная влага и место спая А также является опасным местом.

Змеевиковый холодильник (рис. 3, д) никогда не используется как обратный, так как конденсат, который недостаточно хорошо стекает по сгибам змеевика, может быть выброшен из холодильника и послужить причиной несчастного случая. Змеевиковый холодильник, установленный вертикально, является наиболее эффективным нисходящим холодильником, особенно для низкокипящих

веществ. Змеевиковый холодильник нельзя устанавливать наклонно (почему?).

Модификация змеевикового — *холодильник Штеделера* (рис. 3, е), в котором охлаждающий сосуд может быть заполнен смесью льда с поваренной солью, твердой углекислотой с уксусом и т. д. Такой холодильник можно применять для конденсации веществ, кипящих при очень низких температурах. Как вариант змеевикового холодильника можно рассматривать также изображенное на рис. 113, в *охлаждающее устройство*, в котором холодильник и приемник представляют единое целое.

Холодильник Димрота (рис. 3, ж) — очень эффективный обратный холодильник. Его также используют в качестве нисходящего, если можно пренебречь относительно большими потерями дистиллята на змеевике. Спай змеевика с рубашкой А находится вне зоны с большим перепадом температур, поэтому, применяя такой холодильник при работе с жидкостями, кипящими выше 160 °С, можно не опасаться осложнений. Поскольку внешней рубашкой холодильника является воздух при комнатной температуре, на ее поверхности не конденсируется атмосферная влага (см. выше). Правда, низкокипящие вещества могут «ползти» по внутренней стороне рубашки и тем самым «протаскивать» зону охлаждения. Холодильник Димрота поэтому не подходит в качестве обратного для сравнительно низкокипящих веществ, например для эфира. У верхнего открытого конца холодильника на подводящих воду шлангах легко конденсируется атмосферная влага, поэтому его защищают хлоркальциевой трубкой (рис. 4, а).

Эффективным холодильником является конструкция, сочетающая принципы холодильников Либиха и Димрота (рис. 3, з). Его охлаждающее действие вполне достаточно для конденсации низкокипящих растворителей (эфир), однако на внешней рубашке холодильника конденсируется атмосферная влага. Поскольку интенсивные холодильники очень дороги, к ним не следует прибегать без особой необходимости. Кроме того, надо обратить внимание на то, что большой объем циркулирующей воды очень утяжеляет такой холодильник и поэтому его необходимо укреплять при сборке прибора особенно тщательно.

Погружной холодильник — *«охлаждающий палец»* (рис. 3, и); этот обратный холодильник особой формы (его можно специально не закреплять в системе охлаждения) используется прежде всего в приборах для полумикрометодов. Если «охлаждающий палец» введен в реакционный сосуд на пробке (рис. 4, е, ж), прибор не должен быть герметичным.

Необходимо постоянно следить, чтобы через рубашку холодильника не прекращалась циркуляция воды, так как отключение холодильника может привести к пожарам и взрывам!

Следует обратить внимание на то, что прокладки (сальники) в водопроводных кранах часто набухают и тем самым препятствуют циркуляции воды через холодильник. Если в системе имеется такая ценная аппаратура, как, например, ртутный или масляный диффузионные насосы, на пути воды, протекающей через холодильник, всегда надо монтировать детектор-предохранитель, связанный с термостатом. В ГДР такие приборы имеются в продаже.

1.4. СТАНДАРТНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Приборы для проведения реакции обычно собирают из отдельных частей со стандартными шлифами; наиболее распространенные представлены на рис. 4.

Прибор, изображенный на рис. 4, *а*, используется для проведения реакций, в которых реагенты смешиваются перед началом опыта. Этот же прибор применяется и для перекристаллизаций (разд. А.2.2.2). Хлоркальциевая трубка на выходе из холодильника необходима в тех случаях, когда реакционную смесь надо защитить от влаги. Перед использованием следует проверить, будет ли проходить через хлоркальциевую трубку воздух (продуть!). В реакционную колбу надо не забыть положить кипятильники (разд. А.1.7.2).

Двух- и трехгорлые колбы — самые употребляемые сосуды для препаративных химических реакций. Их применение позволяет одновременно осуществлять несколько операций, например: пропускание газа и охлаждение с обратным холодильником (рис. 4, *б*), постепенное прибавление жидкости при перемешивании¹⁾ и охлаждении с обратным холодильником (рис. 4, *в*) и т. д. С помощью *насадки Аншютца* трехгорлую колбу можно переоборудовать в четырехгорлую (рис. 4, *г*) и таким образом проводить реакции, требующие добавления жидкости к перемешиваемой и нагреваемой с обратным холодильником смеси, измеряя в то же время температуру внутри колбы²⁾. Трехрогая насадка изображена на рис. 4, *д*. В лаборатории часто очень удобными оказываются колбы с несколькими параллельно расположенными горлами. У небольших колб параллельное расположение горл затрудняет монтаж приборов с мешалкой и обратным холодильником из-за малого расстояния между отверстиями, и поэтому более удобным является наклонное расположение горл (рис. 4, *е*).

¹⁾ На рис. 4, *в* изображена мешалка с цилиндрическим шлифом; другие типы мешалок и их крепление см. в разд. А.1.5.1 и А.1.5.2.

²⁾ Применяют термометры без шлифа на корковой резиновой или полихлорвиниловой пробке, а также так называемый палочный термометр с удлиненным термометрическим капилляром (рис. 4, *з*).

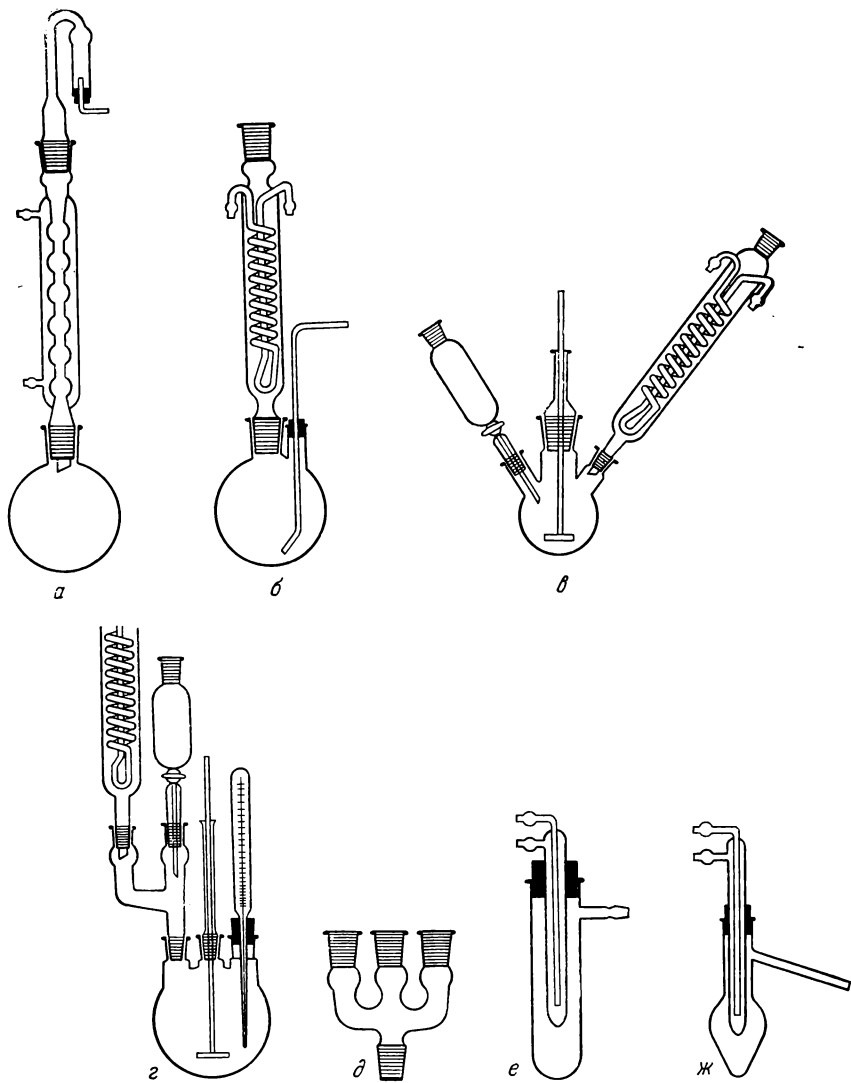


Рис. 4. Приборы для проведения реакций.

Для полумикронасадок используют посуду со шлифами меньшего размера (НШ 14,5). При проведении полумикросинтезов можно отказаться от применения многогорлых колб. В этом случае вполне пригодны обычные колбы с насадками типа Аншютца (рис. 4, *д*), поскольку можно добавлять реагенты через холодильник и не контролировать температуру внутри реакционной смеси (расход и перенос тепла незначительны, достаточно наблюдать за температурой внешней нагревательной бани). Для перемешивания при проведении этих синтезов особенно удобно использовать магнитную мешалку (разд. А, 1.5.1).

На рис. 104 изображена дешевая, просто изготавливаемая посуда для полумикросинтезов, нашедшая широкое применение. Пользуясь ею, легко собрать два простых прибора для нагревания с обратным холодильником (рис. 4, *е, ж*). Прибор на рис. 4, *ж* особенно удобен, если потом нужно отогнать вещество из раствора (для этого прибор модифицируют, рис. 48).

Для того чтобы избежать внутренних напряжений и поломок в собранном приборе, необходимо следить, чтобы на зажимах были пробковые прокладки, а на захватах лапок — каучуки. Муфты на штативе надо всегда закреплять открытой частью вверх.

При креплении колб со шлифами зажимы и лапки (круглые!) следует закреплять настолько, чтобы не вызвать деформации шлифа (колбу закрепляют за утолщение на верхней части шлифа). По этим же причинам нельзя слишком жестко крепить приборы больших размеров. Приборы, изображенные на рис. 4, надо всегда монтировать на одном штативе. Если для более сложного прибора это невозможно, то для его сборки лучше всего использовать штативную стенку, на которой отдельные стойки жестко связаны между собой. Мешалки, дефлегматоры и т. д. необходимо закреплять в строго вертикальном положении.

1.5. ПЕРЕМЕШИВАНИЕ И ВСТРЯХИВАНИЕ

В целях лучшего смешивания компонентов в гетерогенных системах необходимо производить перемешивание и встряхивание. Если надо перемешать две несмешивающиеся жидкости, то мешалка должна проходить через границу их раздела. Для гомогенных реакций перемешивание часто тоже необходимо, например, для того, чтобы быстро и равномерно распределить добавляемое вещество по всему объему раствора или чтобы избежать местного перегрева или локальных повышений концентраций.

1.5.1. Типы мешалок

Простейшую мешалку легко изготовить самому из стеклянной палочки (рис. 5, *а, е*). Для сосудов с широким горлом применяют плоские мешалки (рис. 5, *б*). Для узкогорлых колб используют

пропеллерные (рис. 5, в) или лопастные мешалки (рис. 5, г), раскрывающиеся под действием центробежной силы, а также мешалки Гершберга¹⁾ (рис. 5, д). Мешалки последнего типа применяют, в частности, для измельчения расплавленного натрия. Для перемешивания вязких веществ мешалки Гершберга непригодны. Для веществ, легко прилипающих к стенкам колбы, целесообразно использовать мешалку типа е (рис. 5), которую также легко ввести

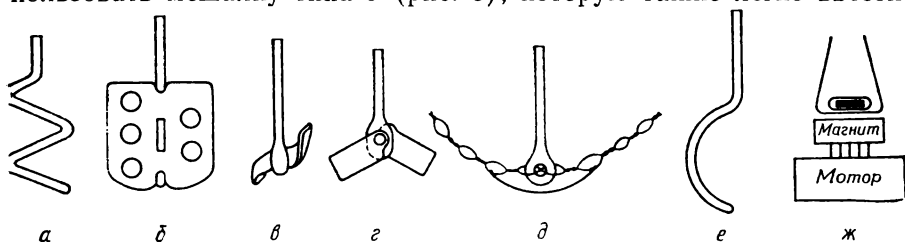


Рис. 5. Типы мешалок.

в колбу с узким горлом. Однако такую мешалку нельзя применять, если одновременно в колбу надо ввести термометр.

Магнитная мешалка (рис. 5, ж) позволяет осуществлять перемешивание в закрытом сосуде. Она состоит из вращаемого с помощью мотора магнита, который вызывает движение железного стерженька в реакционной колбе; железный стерженек заключен в стеклянную или тефлоновую трубку.

Магнитные мешалки применяют при гидрировании, при работе в высоком вакууме и в других случаях. При перемешивании малых количеств реагентов также отдается предпочтение этому типу мешалок. Однако перемешивающий стержень мешалки должен хорошо прилегать к дну колбы. Поэтому магнитные мешалки используют прежде всего в сосудах с плоским дном (конические колбы, стаканы и т. д.).

Очень часто, особенно при полумикросинтезах, для перемешивания бывает достаточно барботировать через реакционную смесь (инертный) газ.

1.5.2. Монтаж мешалок. Затворы

Простейшим способом мешалки крепятся при помощи стеклянной трубки, укрепленной в резиновой или корковой пробке (рис. 6, а). Подобным же образом, если компоненты реакционной смеси кипят при не слишком низкой температуре, можно в случае необходимости закрепить тщательно подогнанную мешалку в реакци-

¹⁾ Для такой мешалки лучше использовать проволоку из нержавеющей стали.

онной колбе с обратным холодильником (особенно если уплотнить ввод вала мешалки при помощи отрезка резинового шланга; при этом шланг надо смазать глицерином или лучше касторовым маслом).

Жидкостные затворы (рис. 6, б) (ртутные, глицериновые) являются газонепроницаемыми, но применяются только в случае работы при атмосферном давлении.

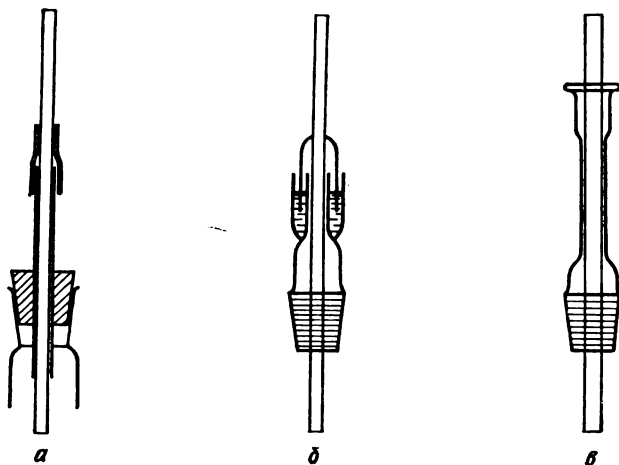


Рис. 6. Типы затворов для мешалок.

Для приборов с обратным холодильником применяют ртутные затворы, так как, с одной стороны, конденсат не смешивается со ртутью (нет опасности разжижения затворной жидкости) и, с другой стороны, он не может быть выплеснут через затвор. Приборы с ртутным затвором можно использовать и для работы при небольших давлениях.

Наиболее совершенный и простейший затвор получается, если вал мешалки точно ($\pm 0,01$ мм) пришлифовать к трубке, оканчивающейся шлифом. Такие мешалки называются мешалками с цилиндрическим шлифом (KPG — *kernegezogene Präzisions-Glasgeräte* (рис. 6, в). Однако мешалки с такими затворами дороги. В качестве смазывающего средства для них используют касторовое или парафиновое масла, а в присутствии веществ, растворяющих жиры, — смазку Капсенберга (см. разд. Е).

Следует заметить, что глицерин не подходит в качестве смазки для мешалок с цилиндрическим шлифом, так как имеет слишком небольшую вязкость, вследствие чего происходит значительное «истирание» (расшлифовка) затвора шлифа мешалки, что значительно сокращает время ее службы.

Эти мешалки можно употреблять при скорости вращения не более 600 об/мин; при больших скоростях они сильно разогреваются.

1.5.3. Моторы

Как правило, мешалки приводятся в движение электромоторами. Скорость вращения мотора следует регулировать при помощи реостата или регулировочного трансформатора. Перед включением мешалку прокручивают вручную, чтобы убедиться, что она не «заедает» и при движении не касается стенки сосуда или термометра. Все зажимы должны закреплять прибор прочно, но не создавать напряжений. При использовании мешалки с цилиндрическим шлифом ее гильзу следует закрепить дополнительным зажимом, так как при вращении она может за счет трения прийти в движение и выскочить из горла колбы.

Необходимо обратить внимание на то, что электромоторы обычно не снабжены защитой от искрения, и поэтому при работе с легковоспламеняющимися веществами (например, водородом, сероуглеродом и др.) мешалку следует приводить во вращение при помощи водяной турбины или используя привод от электромотора.

Вал мотора и мешалки должны составлять одну прямую, их соединяют при помощи двух кусочков вакуумного каучука и стеклянной палочки (рис. 7); при этом мешалка не проскальзывает.

1.5.4. Встряхивание

В лабораторной практике встряхивание имеет гораздо меньшее значение по сравнению с перемешиванием. Оно применяется преимущественно при работе при повышенном давлении, например в автоклавах (разд. А.1.8.2), для перемешивания тяжелых осадков, таких, как цинковая пыль или амальгама натрия, в покрывающей их жидкости, а также при работе с полумикроколичествами веществ (например, при пробирочных опытах). В последнем случае при кипячении смеси вообще можно не прибегать к какому-либо дополнительному механическому перемешиванию.

Для длительного встряхивания используют специальные аппараты, однако при этом не всегда можно нагревать или ох-

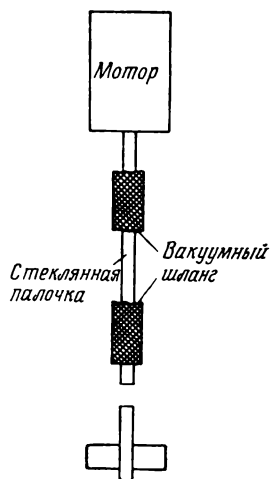


Рис. 7. Крепление мешалки к мотору.

лаждать реакционную смесь. Сосуды для встряхивания надо очень тщательно закреплять!

1.6. ВВЕДЕНИЕ ГАЗОВ В РЕАКЦИЮ И ИХ ДОЗИРОВКА

Количество газов определяют по их объему или массе. Объем газа измеряют либо при помощи калиброванных сосудов (мерных цилиндров, газометров), либо при помощи дозирочного насоса или газовых часов. Чаще всего пользуются так называемыми жид-

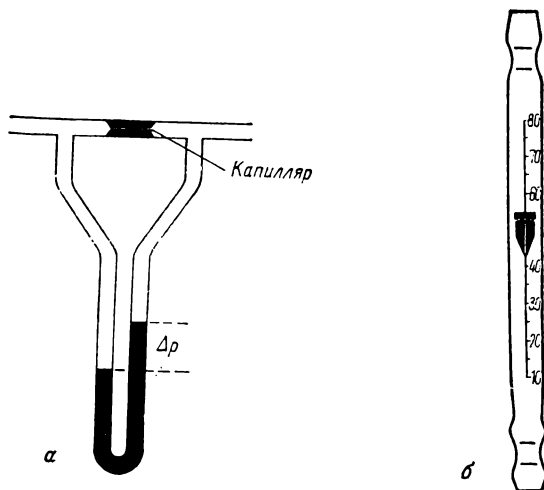


Рис. 8. Приборы для измерения расхода газа.

a — реометр; *б* — ротаметр.

костными газовыми часами с водяным наполнением, в которых газовый поток вращает барабан, связанный с отсчетным устройством.

Приборами для косвенного определения количеств газа служат *реометры и ротаметры*. В реометрах (рис. 8, *a*) сужение капилляра на пути газового потока вызывает перепад давления, пропорциональный количеству протекающего газа и измеряемый при помощи параллельно подключенного U-образного манометра. Прибор калибруют по известным количествам протекающего газа и строят диаграмму зависимости перепада давления Δp от количества газа, пропускаемого в единицу времени. Такая диаграмма пригодна только для газа, по которому произведена градуировка.

Выпускаемые промышленностью ротаметры (рис. 8, *б*) имеют разные диапазоны измерений. Градуированная трубка ротаметра книзу сужается, поэтому разной скорости течения газа соответствует положение вращающегося волчка на определенной высоте.

Количество газа можно также найти, определяя увеличение массы реакционного сосуда или расход газа по уменьшению массы газового баллона, если газ расходовался в больших количествах (с точностью до десятых грамма).

Легко конденсируемые газы (аммиак, сероводород) перед дозировкой сжижаются. Далее сжиженный газ, масса которого точно известна, испаряют и пропускают через склянку-счетчик пузырьков

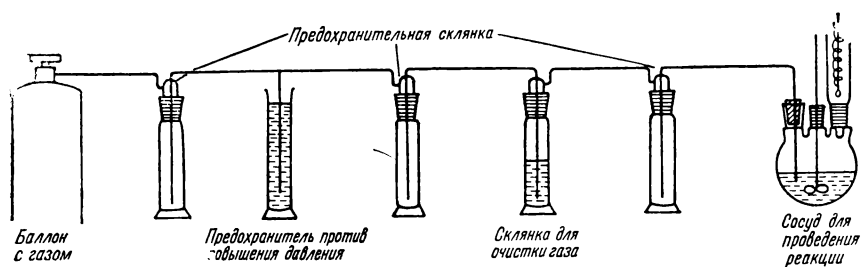


Рис. 9. Схема аппаратуры для ввода газа.

ков; пары вводят в реакционную смесь. Для конденсации легкосжимаемых газов используют специальный прибор (рис. 113, в).

При подаче газов в реакционную смесь конец газоподводящей трубки обычно погружен в жидкость. При этом для газов, которые интенсивно поглощаются раствором, возникает опасность засасывания жидкости в газоподводящую трубку.

Поэтому перед приборами, в которые вводится газ, всегда надо устанавливать пустую предохранительную склянку (например, промывалку), размеры которой должны быть больше объема реакционной смеси. Точно так же предохранительный сосуд необходим и после приборов для получения газов (или после газовых баллонов).

Схема стандартной системы для пропуска газа приведена на рис. 9.

Для хорошо поглощаемых газов следует предупреждать засасывание растворов из реакционного сосуда, помещая конец газоподводящей трубки над поверхностью жидкости. Прежде всего можно повысить в значительной степени скорость поглощения газов, интенсивно перемешивая жидкость. Если требуется очень равномерное распределение газа в объеме поглощающей жидкости, например при тщательной промывке или для увеличения скорости его поглощения, газ пропускают через промывную склянку с стеклянной пористой пластинкой (барботер) (рис. 10).

Если при введении газа образуются твердые вещества или при известных условиях в газоподводящей трубке происходит испарение растворителя, выпадающие осадки легко могут закупорить вы-

ходное отверстие. Эту опасность можно уменьшить, расширив конец газоподводящей трубки. Для этой цели обычно достаточно закрепить на конце газоподводящей трубки с помощью резинового шланга (если последний не разрушается реакционной смесью) прямую хлоркальциевую трубку и через эту систему вводить газ (рис. 11, а).

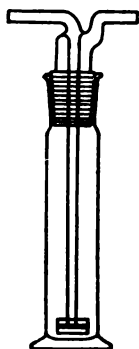


Рис. 10. Промывная стеклянка со стеклянной пористой пластинкой.

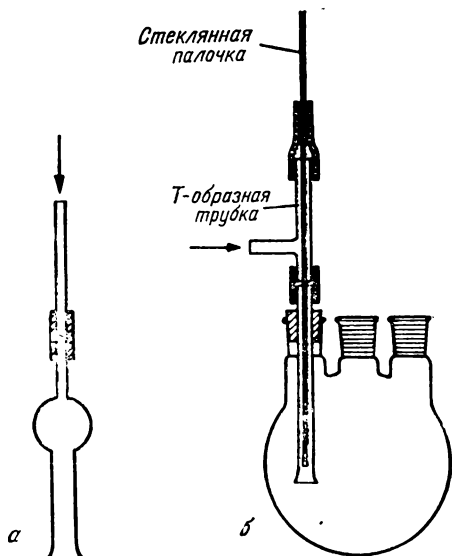


Рис. 11. Приспособление для введения газа в реакционную смесь при выпадении в ней осадка.

Если реакция проводится в приборе, схема которого изображена на рис. 11, б, можно прочищать закупоривающуюся газоподводящую трубку, не открывая прибора.

Во многих случаях рекомендуется установить на пути газа устройство, предотвращающее повышение давления (предохранитель). Это совершенно необходимо, если газ вводится через капилляр, например при перегонке под вакуумом в атмосфере инертного газа. Простейшей формой такого предохранителя является *клапан Бунзена*. Он состоит из отрезка резиновой трубки, на которой бритвенным лезвием сделан тонкий продольный надрез (длиной 1—2 см).

Приспособление, изображенное на рис. 9 (*жидкостной клапан*), позволяет надежнее обнаруживать повышение давления в приборе и контролировать удаление газа через клапан. Подбирая подходя-

щие жидкости (вода, серная кислота, ртуть), можно точно поддерживать определенное повышенное давление.

Любая система для введения газов должна иметь приспособление, позволяющее хотя бы приблизительно контролировать ток газа. Если не используют промывную склянку с жидкостью, реометр, ротаметр и др., то на пути газа ставят простой *счетчик пузырьков* (рис. 113, б).

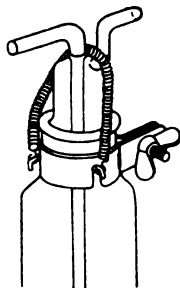


Рис. 12. Укрепление горла промывной склянки для высушивания или очистки газов с целью предотвращения ее открывания.

Вся аппаратура для проведения реакции в токе газа должна быть тщательно проверена перед использованием. Особенно опасными бывают неправильно присоединенные промывные склянки, так как при пропускании газа их содержимое (например, концентрированная серная кислота) может быть «выброшено» из прибора. Между промывными склянками с щелочами и кислотами всегда необходимо помещать пустую склянку. Все промывные склянки должны быть плотно закрыты, а для того, чтобы предотвратить случайное открывание, служат пружинки из проволоки (рис. 12).

Кроме того, необходимо, чтобы реакционный сосуд свободно соприкасался с атмосферой, тогда в нем не возникнет избыточного давления. Заполненные хлоркальциевые трубки всегда следует проверять, пропуская ли они газ.

1.7. НАГРЕВАНИЕ И ОХЛАЖДЕНИЕ

1.7.1. Нагреватели. Теплопередача. Нагревательные бани

Реакционные сосуды нагревают на газовых горелках, водяным паром или при помощи электрических приборов. При выборе нагревателя учитывают степень и скорость нагревания, а также указания в методике синтеза.

При помощи *газовых горелок Теклу и Бунзена* можно достигнуть быстрого нагревания до относительно высоких температур.

В качестве электрических нагревателей, предназначенных для прямого нагревания круглодонных колб, применяются *инфракрасные лампы* или *колбонагреватели из стекловолокна с вплетенными электрическими спиралями* (Heizpilze). Устроенные таким же образом нагревательные элементы в форме лент используют для нагревания трубок.

Прямое нагревание на пламени газовой горелки или на электрической плитке приводит к местным перегревам, поскольку в этих случаях трудно поддерживать заданную температуру и нельзя ее автоматически регулировать. Кроме того, согласно правилам техники безопасности, запрещается нагревание на открытом пламени горючих жидкостей¹⁾.

Всех этих неудобств можно избежать при использовании *нагревательных бань*. В качестве теплопроводящей среды в них применяют воздух, воду, расплавы солей, органические жидкости или сплавы.

Простейшая воздушная баня получается, если между открытым пламенем и нагреваемой колбой помещают асбестовую сетку. Воронка Бабо (рис. 13), нагреваемая газовой горелкой, не дает никаких существенных преимуществ по сравнению с простой асбестовой сеткой.

Гораздо лучше *воздушная баня* из жаростойкого стекла (рис. 14). Она обладает незначительной тепловой инерцией, хотя и не позволяет передавать большие количества тепла. При перетонке такая баня позволяет все время наблюдать за процессом ки-

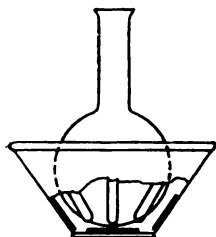


Рис. 13. Воронка Бабо.

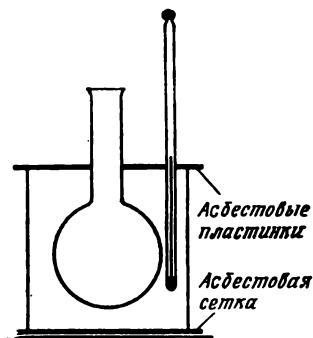


Рис. 14. Воздушная баня.

пения. Сверху баню следует прикрывать подогнанными асбестовыми пластинками.

Песчаные бани обладают очень большой тепловой инерцией и с трудом позволяют регулировать температуру. Их следует заменять по возможности другими типами нагревательных бань.

¹⁾ Электроплитки с открытыми спиралями приравниваются к нагревателям с открытым пламенем.

Наиболее удобны жидкостные бани, позволяющие осуществлять очень равномерное нагревание. Для нагревания до 100°C обычно применяют *водяные бани*. Вследствие их незначительной тепловой инерции они позволяют очень точно поддерживать заданную температуру. Регулятор уровня воды в бане (рис. 15) должен быть всегда подключен к водопроводу.

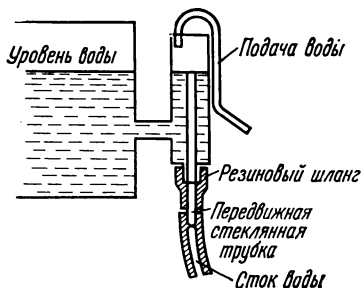


Рис. 15. Регулятор уровня воды для водяной бани.

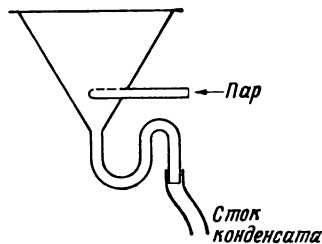


Рис. 16. Паровая баня.

Водяные бани нельзя использовать при работе с металлическим калием или натрием!

Для нагревания до $\sim 250^{\circ}\text{C}$ используются *масляные и парафиновые бани*, однако при более высоких температурах они начинают «дымить», и с ними необходимо работать только в вытяжном шкафу. Масляные и парафиновые бани обладают относительно большой тепловой инерцией. Особенно надо следить за тем, чтобы в такие бани не попадала вода, так как в противном случае масло при нагревании начинает пениться и разбрызгиваться. Обратные холодильники поэтому всегда должны иметь около нижнего конца манжету из фильтровальной бумаги. После окончания работы сразу обтирают поверхность колбы, удаляя еще горячее масло.

Во многих случаях более удобными оказываются *гликолевые бани* (полиэтиленгликоль, триэтиленгликоль, диэтиленгликоль, этиленгликоль). Попадание в такую баню воды не вызывает опасных явлений, а остающийся на поверхности колбы гликоль легко смывается водой. Эти бани используют при нагревании до $150\text{--}200^{\circ}\text{C}$ (температура зависит от применяемого гликоля). Однако при более высоких температурах они тоже сильно «дымят», и работать с ними следует только в вытяжном шкафу.

Для достижения температур выше 100°C универсальными являются *бани из легкоплавких сплавов (металлические бани)* — сплав Вуда или сплав Розе с т. пл. 71 и 94°C соответственно. Эти сплавы обладают высокой теплопроводностью и позволяют осуществлять быстрый и очень равномерный обогрев. Недостатками их являются высокая цена и при больших размерах бани большая масса.

Бани прочно закрепляют на штативе на такой высоте, чтобы их можно было при необходимости легко опустить и убрать с прибора. Большие бани устанавливают на треногах.

Для нагревания жидкостных бань применяют газовые горелки или электроплитки. Довольно удобны электрокипяtilьники (нагреватели, погружаемые в жидкость), обладающие небольшой тепловой инерцией.



Рис. 17. Контактный термометр.

Если в лаборатории имеется подача горячего пара, то удобным нагревающим средством может служить обыкновенный или перегретый водяной пар. Легколетучие горючие вещества необходимо нагревать только горячим паром (разд. А, 1.7.2).

Пары сероуглерода образуют с воздухом легковоспламеняющуюся смесь, которая может воспламениться даже от нагревания паром, поэтому следует избегать нагревания больших количеств сероуглерода. Как правило, в лабораториях паровые бани имеют специально отведенные места. Иногда используют переносную паровую баню (рис. 16). Для нагревания можно пропускать пар в воду обычной водяной бани.

Для получения водяного пара в лаборатории пользуются обыкновенными круглодонными колбами с пароотводом и вертикальной трубкой или, лучше, специальными медными парообразователями (рис. 60). Однако этот способ получения пара не применяется для нагревания легковоспламеняющихся жидкостей (почему?); он используется преимущественно при перегонке с водяным паром.

Регулировка температуры. Для контроля за температурой в баню всегда вводят термометр (из металлических и парафиновых бань его необходимо удалять до затвердевания расплава). Температуру можно поддерживать около некоторого значения, если ограничить подвод тепла к бане во времени, например регулируя пламя газовой горелки или подключив электронагреватель через трансформатор или реостат. Однако таким методом трудно долгое время поддерживать постоянную температуру, так как необходимо контролировать постоянно количество подводимого тепла.

Регулировку температуры можно облегчить при помощи специальных приспособлений, которые отключают нагреватели по достижении заданной температуры. В лабораториях обычно пользуются прибором, состоящим из контактного термометра и реле. В контактном термометре при помощи вращающегося магнита пе-

ремещают контактную проволочку в положение, обеспечивающее необходимую температуру (рис. 17). Наиболее точно установка температуры производится по положению самой контактной проволочки. При достижении установленной температуры срабатывает реле, отключающее приток газа или выключающее электронагреватель. Если температура падает ниже установленного значения, реле включает нагреватель вновь. На этом же принципе основаны терморегуляторы в *термостатах* (температура в которых может поддерживаться с точностью долей градуса).

1.7.2. Нагревание огнеопасных жидкостей

Для нагревания огнеопасных жидкостей с температурой кипения $< 100^{\circ}\text{C}$, согласно правилам по технике безопасности, действующим в ГДР, запрещается применение источников тепла, способных вызвать воспламенение жидкости¹⁾.

Нагревание открытым пламенем горючих жидкостей с температурой кипения $> 100^{\circ}\text{C}$ разрешается только с применением нагревательных бань, если созданы все условия, чтобы пары нагреваемой жидкости не могли воспламениться от открытого пламени (работа в закрытых приборах; см., например, рис. 4). Выполнение этих требований не является обязательным, если количество жидкости < 50 мл.

В закрытом вытяжном шкафу в открытых сосудах разрешается выпаривание горючих жидкостей в количестве не более 250 мл при условии, что вблизи нет открытого пламени и пары жидкости не могут образовать с воздухом взрывчатую смесь. Категорически запрещено выпаривание огнеопасных жидкостей даже в малых количествах в сушильном шкафу.

Работа с эфиром, сероуглеродом и другими низкокипящими и легковоспламеняющимися растворителями требует особых мер предосторожности. С большими количествами огнеопасных веществ, взрыв паров которых может привести к разрушениям, разрешается работать только в специально оборудованных помещениях. В таких лабораториях должны отсутствовать любые источники тепла, способные вызвать воспламенение, и установлены лишь взрывобезопасные электрические приборы, моторы для мешалок и т. д.

При нагревании жидкостей выше температуры кипения может произойти перегрев, а затем взрывообразное вскипание. Этого весьма опасного явления во многих случаях можно избежать, применяя «кипяильники» (небольшие кусочки обожженного неглазурованного фарфора и т. д.), которые ни в коем случае

¹⁾ См. также примечание на стр. 30.

нельзя бросать в уже нагретую до кипения жидкость. Каждый кипятильник используют только один раз, так как при охлаждении жидкость заполняет все его поры и он теряет свою действенность. При нагревании в вакууме регулируют кипение, барботируя газ через капилляр (разд. А, 2.3.2.2).

1.7.3. Охлаждающие средства

При выборе охлаждающего средства принимают во внимание, какую температуру необходимо поддерживать и какое количество тепла надо отвести. Для этой цели наибольшее применение нашла вода как дешевое средство, имеющее высокую теплоемкость. Если в приборе надо охлаждать колбу, то ее помещают в большую воронку с нисходящим шлангом и поливают проточной водой.

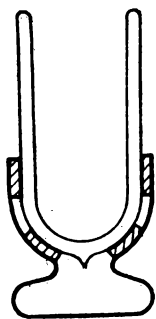


Рис. 18. Сосуд Дьюара.

Лед для охлаждения тонко измельчают (мельница для льда). Для улучшения теплопередачи готовят кашицу из льда с небольшим количеством воды.

При помощи смеси льда с поваренной солью можно добиться охлаждения примерно до -20°C . Для ее приготовления смешивают тонкоизмельченный лед с технической поваренной солью ($\frac{1}{3}$ по массе).

Добавляя твердую углекислоту («сухой лед») к метиловому спирту, ацетону или другим подходящим растворителям (*осторожно, сильное вспенивание!*), можно достичь температуры -78°C . Чтобы достигнуть достаточного охлаждения, твердую углекислоту надо брать в избытке, так как хладоемкость такой смеси не очень большая. Охлаждаемую смесь готовят в сосуде Дьюара (рис. 18), чтобы уменьшить обмен тепла с окружающей средой.

Сухой лед следует хорошо измельчить в металлической (но не фарфоровой) ступке (защитные очки!). Сосуды Дьюара во избежание взрыва надо либо обмотать снаружи асбестовым шнуром или иной тканью, либо поместить в проволоочный или деревянный ящик. Особенно чувствителен у сосуда Дьюара верхний край.

Если охлаждающее действие такой смеси недостаточно, используют жидкий азот (охлаждение до -196°C). Сосуд Дьюара перед наполнением следует очень тщательно высушить. Жидкий воздух, обогащающийся по мере стояния кислородом, нельзя использовать для охлаждения органических веществ, так как при этом возникает опасность воспламенения.

Для хранения веществ при пониженных температурах в течение длительного времени служат *холодильные шкафы* (холодильники). В холодильных шкафах на веществах может конденсироваться влага, выделяющиеся из веществ агрессивные газы могут корродировать холодильник, а пары органических растворителей — вызвать взрыв, поэтому в холодильные шкафы разрешается ставить только хорошо закупоренные сосуды. Последние должны быть снабжены четкими надписями.

1.8. РАБОТА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Если требуется проводить реакцию при температуре более высокой, чем температура кипения вводимых в реакцию компонентов, или если необходима повышенная концентрация газообразного вещества (например, при гидрировании; ср. разд. Г, 4.5.2), то работу проводят в герметичном приборе под давлением. Для опытов с небольшими количествами веществ при невысоких избыточных давлениях используют запаянные трубки; для больших количеств и высоких давлений применяют автоклавы, в которых можно постоянно контролировать давление и вводить под давлением газ¹⁾.

1.8.1. Толстостенные трубки для работы под давлением

Запаенные толстостенные трубки из иенского стекла дуробакс можно использовать при давлении 20—30 атм и температуре не выше 400 °С.

Реакционную смесь помещают в такую трубку через воронку с длинным горлом. Три четверти трубки должны оставаться незаполненными (пространство для паров и газов). Затем на пламени газовой горелки с кислородным дутьем оттягивают толстостенный капилляр, запаивают его (лучше всего поручить эти операции стеклодуву) и оттянутый заплавленный конец осторожно и медленно охлаждают. Запаенную ампулу помещают в частично заполненную песком железную рубашку так, чтобы верхний конец ампулы выходил из нее на 1—2 см. Рубашку с ампулой устанавливают в трубчатую печь так, чтобы открытый конец рубашки выходил из печи против специальной ловушки для осколков, установленной на стене. Температуру обогрева следует регулировать автоматически. Окружающие предметы предохраняют защитной сеткой от повреждений. После окончания реакции ампуле дают полностью остыть, вынимают ее вместе с железной рубашкой из печи (отверстие рубашки не направлять в свою сторону!) и осторожно

¹⁾ Обычная лабораторная посуда не годится для работы при повышенных давлениях. Если по окончании реакции давление возвращается к нормальному, для такого процесса можно использовать специальные стеклянные сосуды (однако только в том случае, когда исходное избыточное давление невелико).

нагревают верхний запаянный конец ампулы, выходящий из защитной рубашки, острым пламенем паяльной горелки (защитные очки!). Если в ампуле давление повышено, стекло будет прорвано в размягченном месте и избыточные газы удалятся через образовавшееся отверстие. Вскрытие верхней части ампулы также лучше всего поручить стеклодуву.

Реакции в запаянных ампулах разрешается проводить только в специально предназначенных для этого помещениях при строгом соблюдении всех вышеуказанных требований. Запаянные ампулы до вскрытия нельзя извлекать из защитной рубашки или выносить из помещения для работы с ними. Перед работой необходимо выяснить по справочным таблицам упругости паров применяемых растворителей и учитывать эти значения наряду с соответствующими упругостями образующихся газов, оценивая давление внутри ампулы во время реакции.

1.8.2. Автоклавы

В лабораториях широкое применение для разнообразных целей получил встряхиваемый стальной автоклав (рис. 19) (емкость 1 л, максимальное рабочее давление 350 атм, максимальная рабочая температура 350 °С, изготавливается из стали типа V2A или V4A, снабжен автоматической электрической нагревательной печью). Корпус автоклава должен легко выниматься из печи. Корпус и крышка автоклава соединяются болтами. Автоклавная головка крепится к фланцу винтовой нарезкой; наиболее пригодна коническая прокладка между головкой и корпусом автоклава.

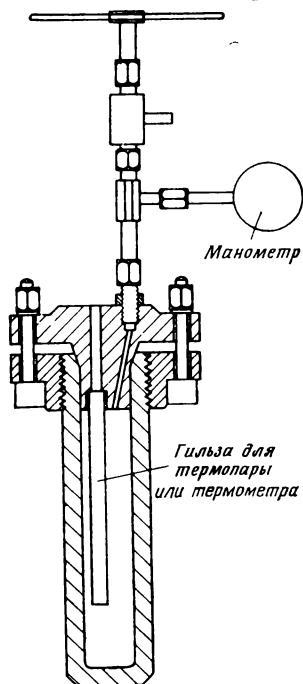


Рис. 19. Автоклав.

На рис. 19 показаны манометр и датчик для термометра. С манометрической трубкой связан вентиль, который находится у специально высверленного отверстия (не изображенного на рисунке). Содержимое автоклава может перемешиваться специальной мешалкой. Особенно удобны автоклавы с магнитной мешалкой, в которых сердечник мешалки, находящийся внутри автоклава, приводится в движение сильным электромагнитом, расположенным снаружи. Автоклавы с сальниковым уплотнением требуют очень тщательного ухода и гораздо менее удобны для работы в лабораториях.

До начала эксперимента необходимо выяснить величину ожидаемого при реакции давления. При реакциях с газами (например, при гидрировании) теоретически рассчитывают понижение давления по формулам газовых законов¹⁾ (см. также разд. Г, 4.5.2).

При реакциях, протекающих в газовой фазе, автоклав заполняют не более чем на $\frac{1}{3}$ объема; тщательно очищают коническую прокладку, аккуратно закрывают крышку и затягивают болты (попарно, напротив друг друга); автоклав помещают в нагревательную печь. При работе со сжатыми газами автоклав один-два раза промывают газом, создавая в автоклаве небольшое избыточное давление и спуская его, затем давление доводят до необходимого значения, далее автоклав встряхивают и нагревают. Сжатый газ нагнетают в автоклав через стальную капиллярную трубку прямо из баллона или с помощью компрессора.

С автоклавами следует работать в специально оборудованных помещениях. Периодически все автоклавы должны осматриваться, их пригодность для использования следует контролировать, проводя специальные испытания (опрессовывание). Ни в коем случае не разрешается превышать указанные величины рабочего давления и температуры. После окончания опыта и полного охлаждения автоклав открывают, отворачивая вентиль и спуская избыточное давление через стальную капиллярную трубку. Горячие автоклавы ни в коем случае нельзя охлаждать водой или другими охлаждающими средствами! Нагревание автоклава должно быть отрегулировано так, чтобы была исключена опасность перегрева. Перед началом работы необходимо убедиться в том, что применяемые вещества не взаимодействуют с металлом, из которого изготовлен корпус автоклава. Например, сталь V2A при нагревании неустойчива к действию соляной, муравьиной и уксусной кислот, а к действию окислителей даже при обычных условиях²⁾.

1.8.3. Баллоны для газов

Газы, имеющие наибольший спрос, поступают в продажу в стальных баллонах, которые отличаются друг от друга окраской и нарезкой на штуцере для вентилля. Характеристика баллонов для некоторых газов представлена в табл. 1.

Стальные газовые баллоны следует оберегать от нагревания: их прочно закрепляют в вертикальном положении у стены цепоч-

¹⁾ В английской литературе данные о величине давления часто приводятся в фунтах на квадратный дюйм $1 \text{ lb/in}^2 = 0,07 \text{ атм}$.

²⁾ Подробную информацию по этому вопросу см.: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl. — Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1972, Bd. 3, S. 14ff. (3. Aufl. Bd. 16, S. 260ff.).

кой или хранят в горизонтальном положении. Отбор газа следует проводить только при помощи редуктора.

Таблица 1

Характеристика стальных баллонов для некоторых газов

Газ	Цвет баллона ^а	Нарезка штуцера вентиля
Водород	Красный	Левая
Окись углерода	»	»
Амины (моно-, диметиламин и др.)	»	»
Углеводороды	»	»
Кислород	Голубой	Правая
Азот	Зеленый	»
Хлор	Серый	»
Сернистый газ	»	»
Фосген	»	»
Углекислый газ	»	»
Аммиак	»	»
Ацетилен	Желтый	Специальный вентиль

^аИногда баллоны маркируются только одной кольцевой полосой соответствующего цвета.

Принципиальное устройство *игольчатого вентиля* изображено на рис. 20, а. Он может употребляться как *редукционный вентиль* для любого газа (кроме ацетилена). При помощи *редукционного вентиля*, изображенного на рис. 20, б, можно регулировать *постоянную подачу газа*. Его открывают, поднимая конус вентиля (закручивая установочный винт, см. рис. 20, б, внизу), при закрытом запорном вентиле; при этом манометр малого давления показывает небольшое избыточное давление. Необходимый расход газа устанавливают, осторожно открывая запорный вентиль.

У вентилях кислородных баллонов винтовую нарезку штуцеров не разрешается смазывать жирами, так как это может привести к взрывам.

1.9. РАБОТА ПОД УМЕНЬШЕННЫМ ДАВЛЕНИЕМ

Вакуум применяется в лаборатории для различных целей. Важнейшими из них являются перегонка и возгонка под уменьшенным давлением, высушивание, фильтрование (отсасывание) и, наконец, теплоизоляция. Сосуды Дьюара (рис. 18), предназначенные для

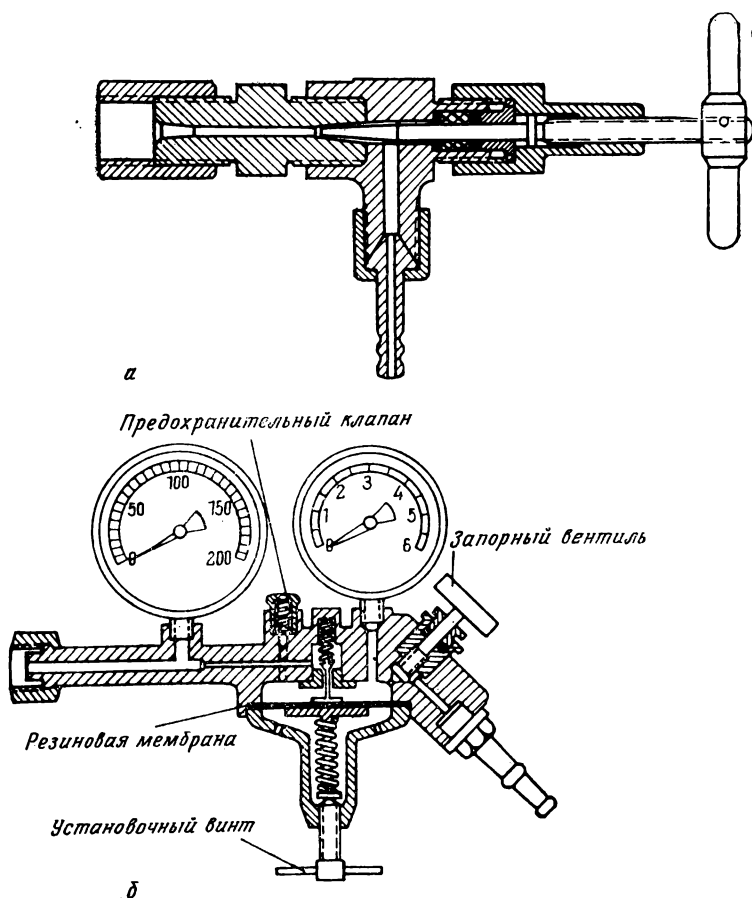


Рис. 20. Редукторы для баллонов с газами.
а — игльчатый клапан; б — редукционный клапан.

хранения охлаждающих смесей, сухого льда, жидкого воздуха, представляют собой тонкостенные вакуумированные ($<10^{-5}$ мм рт. ст.) стеклянные сосуды, посеребренные изнутри. Теплопроводность сильно разреженных газов очень мала, и поэтому сосуды Дьюара превосходят по своим теплоизолирующим свойствам все остальные приспособления. Принцип сосудов Дьюара находит применение также и при изготовлении рубашек для ректификационных колонок (посеребренные изнутри вакуумные рубашки).

Проведение вакуумной перегонки (разд. А, 2.3.2.2), возгонки (разд. А, 2.4), высушивания в вакууме (разд. А, 1.10.3) и отсасывания (разд. А, 2.1) рассмотрены в соответствующих разделах.

1.9.1. Приборы для создания вакуума

Для практических целей различают следующие интервалы давлений: грубый вакуум (1—760 мм рт. ст.), тонкий (или средний) вакуум (0,001—1 мм рт. ст.) и высокий вакуум ($<10^{-3}$ мм рт. ст.).

Для создания пониженного давления в лаборатории применяют чаще всего водоструйные и ротационные масляные насосы.

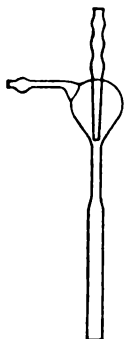


Рис. 21. Водоструйный насос.

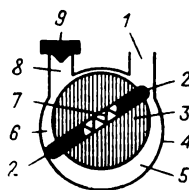


Рис. 22. Принципиальная схема ротационного масляного насоса.

Водоструйный насос (рис. 21) требует довольно большого расхода воды (1 л на 0,6 л отсасываемого газа). Вакуум водоструйного насоса ограничен упругостью паров воды. Последняя в зависимости от температуры воды составляет 8—15 мм рт. ст.

Ротационный масляный насос (рис. 22) состоит из цилиндрического металлического корпуса 4, в котором вращается (на схеме по часовой стрелке) эксцентрически расположенный ротор 3. При этом две лопатки 2 на пружине 7 плотно прижимаются к стенкам корпуса (уплотнение достигается в результате применения масла). Таким образом, внутреннее пространство внутри насоса оказывается разделенным на две части. При вращении ротора лопатки засасывают через входной штуцер 1 во всасывающую зону 5 определенное количество газа, постепенно сжимают его до некоторого повышенного давления (зона сжатия 6) и выбрасывают через штуцер 8 и выпускной клапан 9 в атмосферу.

Легко конденсируемые пары, которые во всасывающей линии насоса находятся в газообразном состоянии, в зоне сжатия могут сжижаться и разбавлять масло в насосе. При этом возрастает давление паров масла, которое определяет максимально достижимый вакуум, т. е. в итоге вакуум ухудшается. Чтобы преодолеть подобное осложнение (воспрепятствовать конденсации паров), во всасывающую зону 5 насоса можно впускать при помощи вентили тонкой регулировки небольшое количество атмосферного воздуха

(газовый балласт)¹⁾. При этом парциальное давление паров вещества, склонного к конденсации, становится меньше величины, соответствующей его точке росы. Современные насосы обычно снабжаются поэтому газобалластным вентилем. Само собой разумеется, что при работе с газовым балластом максимальный вакуум несколько ухудшается. Опасность конденсации паров становится меньше, если к выпускному клапану масляного насоса подключить водоструйный насос.

Хотя с применением газового балласта можно отсасывать некоторые количества и легко конденсируемых паров, тем не менее в основном такие компоненты и растворенные в веществе газы надо предварительно удалять в вакууме водоструйного насоса (если возможно, то при нагревании на водяной бане). Кроме того, между прибором и масляным насосом всегда надо помещать ловушку (рис. 28, б), охлаждаемую смесью сухого льда с метанолом. В ней «вымораживаются» пары веществ, способных к конденсации. Соблюдение всех этих мер предосторожности позволяет добиться хорошего вакуума и увеличить срок службы масляного насоса. Масло в насосе необходимо менять через 100 ч работы, а при плохом вакууме и раньше. Нельзя допускать попадания в масляный насос агрессивных газов и паров.

Максимальный вакуум, создаваемый при помощи одноступенчатого ротационного масляного насоса, 0,1—0,05 мм рт. ст.; однако можно два таких насоса соединить через всасывающий патрубок одного и выхлопное отверстие другого (двухступенчатый масляный насос). При этом можно достичь максимального разрежения, до 0,001 мм рт. ст.

Для достижения *высокого вакуума* ($<10^{-3}$ мм рт. ст.) используют *масляные или ртутные диффузионные насосы*. Устройство и эксплуатация таких насосов, а также способы измерения давления при высоком вакууме рассматриваются в соответствующей специальной литературе.

Для создания пониженного давления (которое всегда несколько выше максимального давления, создаваемого вакуумным насосом) применяются *мано-*

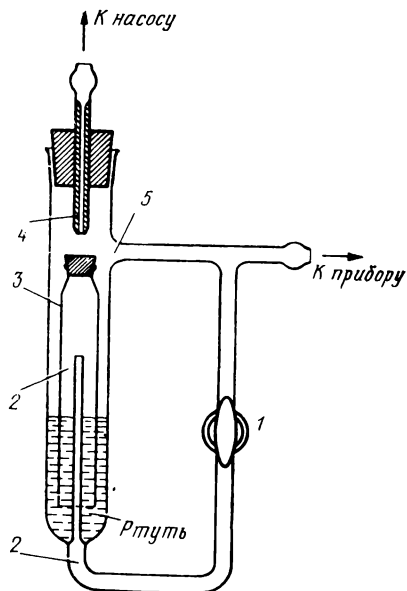


Рис. 23. Картезианский маностат.

¹⁾ По этим соображениям желательно, чтобы температура масла при работе насоса составляла 50—80 °С.

статы. Способ действия простого маностата легко понять из рис. 23. Незадолго перед достижением необходимого давления кран 1 закрывают. При этом находящийся в объеме 2 газ отключается от вакуумной линии и давление газа в объеме 2 выступает в качестве регулятора вакуума. Насос отсасывает в дальнейшем воздух из объема 5 (из прибора); при этом поплавков 3 всплывает вверх и закрывает капилляр 4. При ухудшении вакуума в приборе поплавков 3 опускается и вновь открывает отверстие капилляра.

Очень просто (но для большинства целей достаточно точно) можно регулировать давление в интервале 10—760 мм рт. ст. без маностата, если впускать небольшие количества воздуха через кран склянки Вульфа (рис. 27). Регулирование количества поступаю-



Рис. 24. Насечка на кране для тонкой регулировки.

щего воздуха облегчается, если на отверстии крана сделать насечку (рис. 24). Давление может регулироваться также достаточно точно и при помощи обычного зажима на каучуковой трубке, если пропустить внутри трубки тонкую проволоку так, чтобы осталось небольшое отверстие для воздуха.

1.9.2. Измерение давления в вакуумных системах¹⁾

Для измерения давлений порядка 1—200 мм рт. ст. служат укороченные ртутные вакуумметры Беннерта (рис. 25); точность измерений составляет $\pm 0,5$ мм рт. ст. Однако если внутрь запаянного конца манометра попадут воздух или пары, то точность понижается и получаемые результаты могут быть совершенно ошибочны. Поэтому необходимо следовать правилу — открывать кран манометра только при снятии показаний. Простой способ проверить, не загрязнен ли манометр воздухом или летучими веществами, состоит в том, что его соединяют с масляным насосом и создают давление $< 0,2$ мм рт. ст. При этом ртуть в обоих коленах должна находиться на одинаковом уровне. Загрязнения легко обнаруживаются по появлению «отрицательного» давления.

Для измерения давлений в диапазоне 1— 10^{-3} мм рт. ст. используют компрессионные вакуумметры. Наиболее известным является

¹⁾ Более подробно о способах регулирования и измерения давления в вакуумных системах см.: Берлин А. Я. Техника лабораторной работы в органической химии. — М.: Госхимиздат, 1963; Чмутов К. В. Техника физико-химического исследования. — М.: Госхимиздат, 1954. — Прим. перев.

манометр Мак-Леода. Принцип его действия можно объяснить на примере вполне пригодного для большинства целей укороченного вакуумметра Геде (рис. 26). При горизонтальном положении в измерительном пространстве *A* поддерживается давление, равное давлению в приборе. При повороте вакуумметра на 90° в положение, изображенное на рисунке, точно отвешенное количество ртути сжимает находящийся в объеме *A* газ до меньшего объема. Отсчет его объема по шкале (в единицах давления) позволяет определить первоначальное давление газа. При измерении давления

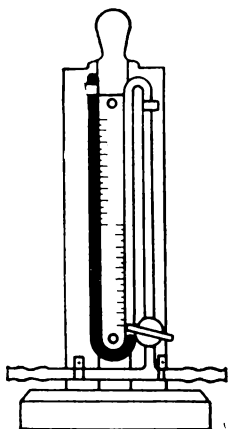


Рис. 25. Укороченный манометр.

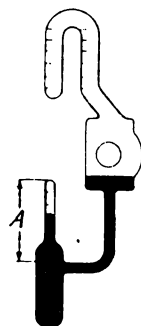


Рис. 26. Вакуумметр Геде.

вакуумметром Геде во время отсчета нельзя увеличивать вакуум в приборе. Компрессионные вакуумметры показывают действительное давление только в том случае, когда в приборе нет паров, конденсирующихся при комнатной температуре.

Ртуть для манометра следует периодически очищать. При этом необходимо соблюдать правила техники безопасности при обращении с ртутью (разд. Е).

1.9.3. Работа под вакуумом

Приборы для работы под вакуумом (средним и высоким) должны быть собраны так, чтобы потери давления в них были незначительны и можно было полностью использовать мощность вакуумного насоса. Поэтому в вакуумной системе должно быть возможно меньше деталей небольшого сечения (это относится к вакуумным шлангам, кранам с узкими отверстиями, узким насадкам и форштосам, плотно заполненным ректификационным колонкам и др.). Необходимо обратить особое внимание на то, что

при вакуумной перегонке (или возгонке) следует применять только круглодонные колбы, так как плоскодонные колбы могут под вакуумом лопнуть.

Водоструйный насос разрешается присоединять к прибору только через предохранительную склянку (склянка Вульфа), чтобы избежать переброса воды из насоса в манометр или прибор (например, при внезапном падении давления воды в водопроводе).

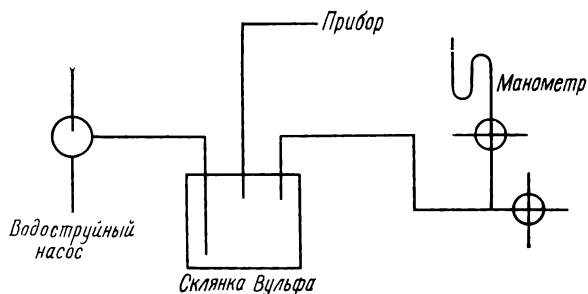


Рис. 27. Схема установки для работы при уменьшенном давлении.

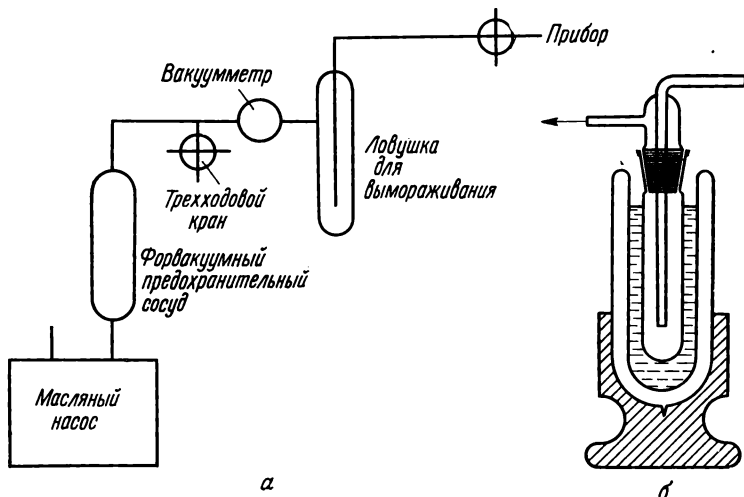


Рис. 28. Схема установки для создания тонкого вакуума (а) и используемая в ней ловушка (б), охлаждаемая в сосуде Дьюара.

Целесообразно подсоединять манометр параллельно прибору через склянку Вульфа (рис. 27). Перед выключением водоструйного насоса всегда необходимо впустить воздух в вакуумную систему через кран на склянке Вульфа или на манометре.

Схема очень простого устройства для создания хорошего среднего вакуума (порядка 0,001—1 мм рт. ст.) приведена на рис. 28. Если во время вакуумной перегонки возникла необходимость очень сильно нагреть перегонную колбу, то перед заполнением вакуумной системы воздухом надо дождаться полного остывания нагретой колбы.

Внезапный выпуск воздуха в нагретый прибор может повести к взрыву образующейся при этом смеси паров перегонного вещества с воздухом!

Еще раз следует подчеркнуть, что при всех видах работ под уменьшенным давлением [перегонка, возгонка, высушивание (вакуум-эксикаторы!), отсасывание, работа с сосудами Дьюара и ректификационными колонками] совершенно необходимо надевать защитные очки!

1.10. ВЫСУШИВАНИЕ

Средство считается удовлетворительным, если при хорошей эффективности высушивания обладает также значительной осушающей мощностью.

Максимальная эффективность осушителя определяется упругостью водяных паров над ним (табл. 2). Так, например, перхлорат магния, присоединив три молекулы кристаллизационной воды, обладает уже гораздо меньшей осушающей мощностью.

Таблица 2

Упругость водяных паров над некоторыми осушителями при температуре 20 °С

Осушитель	Упругость водяных паров, мм рт. ст.
P_4O_{10}	0,00002
$Mg(ClO_4)_2$ (ангидрон)	0,0005
$Mg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (дегидрит)	0,002
KOH (плавленый)	0,002
Al_2O_3	0,003
$CaSO_4$ (драйерит, ангидрит)	0,004
H_2SO_4 (конц.)	0,005
Силикагель	0,006
NaOH (плавленый)	0,15
CaO	0,2
$CaCl_2$	0,2
$CuSO_4$	1,3

Осушающая мощность осушителя считается большей, если он обладает достаточной эффективностью и может поглотить большое количество влаги.

Такие вещества, как фосфорный ангидрид, серная кислота, хлористый кальций, сульфаты магния и натрия, удовлетворяют обоим требованиям и поэтому применяются наиболее часто. Сульфат кальция, обладающий высокой эффективностью, имеет, однако, лишь незначительную осушающую мощность.

1.10.1. Сушка газов

Для сушки газов твердыми осушителями применяют *осушительные колонки* (рис. 29). Чтобы предотвратить смешивание таких аморфных осушителей, как фосфорный ангидрид, колонки наполняют предварительно приготовленной смесью осушителя либо с асбестовым или стеклянным волокном, либо с пензой.

Химически индифферентные газы обычно сушат, пропуская их через промывные склянки с концентрированной серной кислотой. При этом обязательно устанавливают предохранительные склянки, снабженные специальным устройством от случайного открывания (рис. 9, 12).

Желательно использовать промывные склянки, снабженные барботером (с пористой пластинкой) (рис. 10).

Низкокипящие газы сушат, вымораживая воду и другие конденсирующиеся примеси в охлаждаемой «ловушке» (рис. 28, б). При этом достигается очень высокая степень осушки (табл. 3). Для охлаждения применяют смесь сухого льда с метиловым спиртом или жидкий воздух (разд. А, 1.7.3).

Для защиты от атмосферной влаги приборы закрывают трубками с хлористым кальцием, натронной известью или другими подходящими осушителями (рис. 4, а).

1.10.2. Обезвоживание жидкостей

Жидкости обезвоживают, помещая в них на некоторое время тонкоизмельченный осушитель (рекомендуется жидкость с осушителем периодически интенсивно взбалтывать). При большом содержании влаги в жидкости всегда целесообразно процесс обезвоживания вести ступенчато (почему?). Для этого свежие порции осушителя добавляют к жидкости, слитой (декантация) с отработанного осушителя до тех пор, пока осушитель не перестанет в



Рис. 29. Осушительная колонка.

Таблица 3

Содержание водяных паров в газах при различных температурах

Температура, °С	Парциальное давление водяных паров, мм рт. ст.
+20	17,5
0	4,6
—10	0,77
—70	0,002
—100	0,00001

заметной степени поглощать воду (кусочки хлористого кальция должны не слипаться, сульфат меди оставаться неокрашенным, фосфорный ангидрид не расплываться).

Осушители для определенных классов органических веществ указаны в табл. 4. Способы очистки и обезвоживания наиболее распространенных растворителей приведены в разд. Е.

Для обезвоживания растворов неизвестных веществ можно пользоваться только химически индифферентными осушителями (например, сульфатом магния или сульфатом натрия). Металлический натрий применяют в виде натриевой проволоки, которую выдвигают в соответствующую жидкость с помощью пресса (рис. 30). Кусочки натрия предварительно очищают от покрывающей их корки (*защитные очки!*). Пресс для натрия после окончания работы необходимо тщательно промыть сначала спиртом, а затем водой. Применение азеотропной перегонки для обезвоживания жидкостей описано в разд. А, 2.3.5.

1.10.3. Сушка твердых веществ

Из твердых веществ перед их идентификацией (определением констант и анализом) должны быть удалены следы воды и органических растворителей.

Из негигроскопичных веществ легколетучие примеси можно удалять, раскладывая их для этого на листах фильтровальной бумаги или на обожженных неглазурованных глиняных плитках. Вещества, устойчивые термически, можно сушить также в сушильном шкафу. Гораздо лучше для высушивания веществ использовать эксикаторы, а при повышенных температурах — так называемые пистолеты, в которых вещество нагревается парами кипящей жидкости (рис. 31). Для ускорения высушивания в эксикаторах и сушильных пистолетах обычно поддерживают вакуум («откачивают»).

Иногда при работе с вакуумными эксикаторами они взрываются, поэтому перед включением насоса их необходимо обернуть полотенцем или другой тканью. Между водоструйным насосом и эксикатором с серной кислотой обязательно должна быть установлена предохранительная склянка Вульфа (разд. А, 1.9.3).

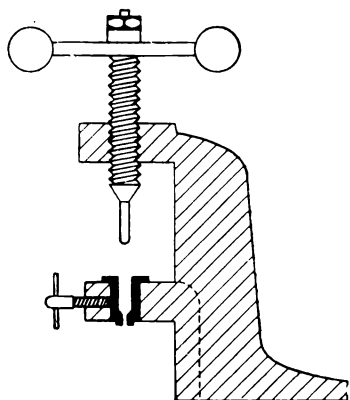


Рис. 30. Пресс для натрия.

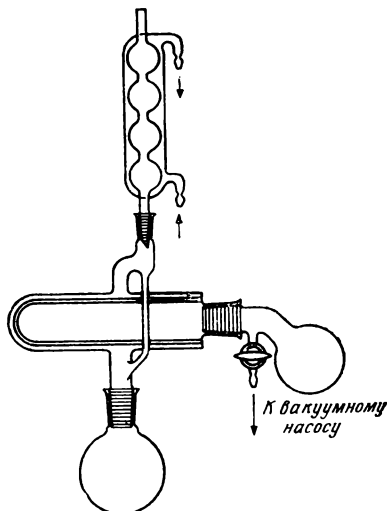


Рис. 31. Сушильный пистолет.

Впуск воздуха в эксикатор следует производить через капиллярную трубку, которая в эксикаторе загнута вверх или отгорожена кусочками картона. Иначе струя воздуха может разбросать высушиваемое вещество или осушитель.

В качестве осушителей применяют фосфорный ангидрид или серную кислоту, которые способны поглощать кроме влаги пары спиртов и кетонов (обычные растворители). Следы углеводов (гексан, бензол, лигроин) поглощаются кусочками парафинированной бумаги, помещенной в пистолет. Силикагель также хорошо адсорбирует остаточные количества паров растворителей и поэтому удобен для наполнения эксикаторов.

При применении в качестве осушающего средства серной кислоты, для того чтобы избежать ее разбрызгивания, в нижнюю часть эксикатора помещают стеклянные кольца, кольца Рашига и т. д. В эксикаторы часто помещают также чашечки с едким кали для поглощения газов кислого характера. Серную кислоту нельзя применять для высушивания в вакууме или при повышенных температурах.

Таблица 4

Наиболее распространенные осушители и их применение

Осушитель	Применяется для следующих веществ	Нельзя применять для следующих веществ	Примечания
P_4O_{10}	Газы нейтрального и кислого характера, ацетилен, сероуглерод, углеводороды, галогенпроизводные углеводородов, растворы кислот; в качестве осушителя в эксикаторах, пистолетах	Основания, спирты, простые эфиры, HCl , HF	Расплавается; при высушивании газов осушитель необходимо смешивать с наполнителями (разд. А.1.10.1)
H_2SO_4	Газы нейтрального и кислого характера; в качестве осушителя в эксикаторах, промывных склянках	Ненасыщенные соединения, спирты, кетоны, основания, H_2S , HI	Не применяют при высушивании веществ в вакууме при повышенных температурах
Натронная известь, CaO , BaO	Газы нейтрального и основного характера, амины, спирты, простые эфиры	Альдегиды, кетоны, вещества кислого характера	Особенно подходят для осушки газов
$NaOH$, KOH	Аммиак, амины, простые эфиры, углеводороды; в качестве осушителя в эксикаторах	Альдегиды, кетоны, вещества кислого характера	Осушитель расплавается
K_2CO_3	Ацетон, амины	Вещества кислого характера	Осушитель расплавается
Натрий (металлический)	Простые эфиры, углеводороды, третичные амины	Хлорпроизводные углеводородов (<i>осторожно, опасность взрыва!</i>), спирты и другие вещества, реагирующие с натрием	При разложении остатков использованного в качестве осушителя металлического натрия соблюдайте осторожность! <i>Разлагать только спиртом (с водой взрывает)</i>
$CaCl_2$	Парафиновые углеводороды, олефины, ацетон, простые эфиры, нейтральные газы, HCl ; в качестве осушителя в эксикаторах	Спирты, аммиак, амины	Дешевый осушитель; содержит примеси основного характера
$Mg(ClO_4)_2$	Газы, в том числе аммиак; в качестве осушителя в эксикаторах	Легко окисляющиеся органические жидкости	Особенно удобен в качестве осушителя при аналитических работах
Na_2SO_4 , $MgSO_4$	Сложные эфиры, растворы веществ, чувствительных к различным воздействиям		

Продолжение табл. 4

Осушитель	Применяется для следующих веществ	Нельзя применять для следующих веществ	Примечания
Силикагель	В качестве осушителя в эксикаторах	HF	Поглощает остаточные количества растворителей
Молекулярные сита (алюмосиликаты натрия и кальция)	Газы (до 100 °С), органические растворители; в качестве осушителя в эксикаторах	Ненасыщенные углеводороды, полярные неорганические молекулы в газовой фазе	Превосходное средство для высушивания растворителей. Способ регенерации: нагревают в вакууме при 150—300 °С; значительная осушающая мощность

1.10.4. Наиболее распространенные осушители

В табл. 4 приведены наиболее часто употребляемые осушители (см. также разд. А, 1.10.2).

2. Способы разделения веществ

2.1. ФИЛЬТРОВАНИЕ И ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕ

Для отделения твердых частиц от жидкости в простейшем случае можно слить жидкость с осадка (*декантация*). Однако при этом невозможно достигнуть полного разделения фаз, и при необходимости получить чистое твердое вещество следует прибегнуть к фильтрованию или центрифугированию.

Обычно *фильтрование* производят через воронку, в которую вложен смоченный бумажный фильтр (складчатый фильтр). Для крупнодисперсных осадков при этом не возникает трудностей, однако высокодисперсные частицы часто не задерживаются на фильтре.

Если первые порции фильтрата оказываются мутными, их надо повторно профильтровать через тот же фильтр. В отдельных случаях перед фильтрованием добавляют так называемые вспомогательные средства (кусочки фильтровальной бумаги, асбест, кизельгур, активированный уголь). Этот способ облегчает также и отделение осадков, если они забивают поры фильтра. Само собой разумеется, что этот способ применим только тогда, когда основная ценность имеет фильтрат, а осадок выбрасывается.

Для отделения *кристаллических осадков* обычное фильтрование малопрочно. В этом случае используют *отсасывание* через бумаж-

ные фильтры. Большие количества веществ фильтруют с использованием воронок Бюхнера и колб Бунзена (рис. 32) или специальных воронок со стеклянной пористой пластинкой (они могут иметь пришлифованную крышку с краном). Вакуумирование отсасывающей склянки обязательно производится через предохранительную склянку Вульфа.

Размер воронки, применяемой для фильтрования с отсасыванием, должен соответствовать количеству осадка: кристаллы должны полностью покрывать поверхность фильтра, однако не слишком толстым слоем, так как в противном случае это затрудняет отсасывание и промывание.

Хорошо подогнанный круглый бумажный фильтр предварительно смачивают на воронке растворителем, который затем отсасывают, после этого через воронку пропускают фильтруемую смесь. При отсасывании необходимо поддерживать такое пониженное давление, чтобы обеспечить достаточную скорость фильтрования. Осадок на фильтре отжимают при помощи плоской широкой стеклянной пробки от склянки до тех пор, пока перестанет капать маточный раствор. Необходимо следить, чтобы поверхность отсасываемого осадка не растрескалась, так как это ведет к неравномерному неполному отсасыванию и к загрязнению осадка в результате испарения растворителя. Для удаления остатков маточного раствора влажные кристаллы промывают на фильтре небольшими порциями растворителя (того же самого или другого подходящего, в котором кристаллы малорастворимы; в отдельных случаях промывную жидкость следует охладить; она должна быть подготовлена перед началом фильтрования). Для этого осадок на фильтре пропитывают растворителем, а затем уже подключают вакуум для отсасывания.

После промывания осадок отсасывают досуха и высушивают. Предварительно высококипящий растворитель часто вытесняют из осадка низкокипящим растворителем (для экономии времени высушивания), однако таким, в котором осадок тоже малорастворим (высококипящие углеводороды вытесняют лигроином, высшие спирты — этанолом, уксусную кислоту — эфиром и т. д.).

В присутствии сильных щелочей и кислот, ангидридов, окислителей и других веществ, разрушающих обычную фильтровальную бумагу, осадки фильтруют через пористые стеклянные фильтры с различным размером пор (№ 2 или 3) (рис. 33). Их можно всегда употреблять вместо бумажных фильтров. Широкому применению

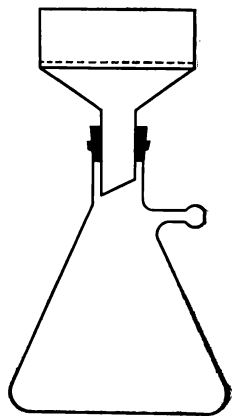


Рис. 32. Колба Бунзена с воронкой Бюхнера.

пористых стеклянных фильтров пока еще препятствует их высокая стоимость.

При необходимости отфильтровывать малые количества вещества используют воронки Хирша с отсасывающими пробирками (рис. 34). Для отсасывания особенно малых количеств веществ пользуются воронками со стеклянным «гвоздиком» (рис. 35), который делают из тонкой стеклянной палочки. Для этого конец па-



Рис. 33. Фильтр со стеклянной пористой пластинкой.

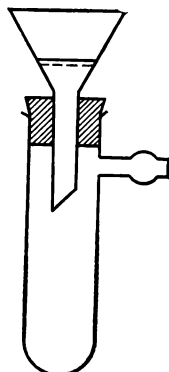


Рис. 34. Прибор для фильтрования малых количеств вещества (воронка Хирша).

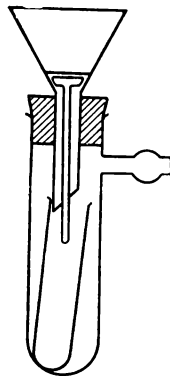


Рис. 35. Фильтрование на «гвоздики».

лочки нагревают в пламени горелки до размягчения и расплющивают. Фильтр должен плотно прилегать к «гвоздику» и не иметь загнутых вверх краев. В пробирку для отсасывания помещают пробирку меньшего диаметра и собирают в нее малые количества фильтрата.

Для фильтрования низкоплавящихся или хорошо растворимых при комнатной температуре кристаллов пользуются *отсасыванием при низких температурах*. Для этого при малых количествах осадка предварительно охлаждают в холодильном шкафу воронку и раствор. В некоторых случаях используют воронку Бюхнера и склянку с отрезанным дном (рис. 36). Острые края склянки должны быть закруглены или оплавлены. Для охлаждения пользуются льдом или охлаждающими смесями (разд. А,1.7.3).

Для фильтрования горячих растворов, что необходимо почти при каждой перекристаллизации, используют *воронки с водяным обогревом*; вода в них нагревается перед фильтрованием открытым пламенем (рис. 37, а) или они должны быть окружены шлангом для парового обогрева (рис. 37, б). Воронка Бюхнера для горячего фильтрования, обогреваемая паром, изображена на

рис. 37, в. В продаже бывают также воронки для горячего фильтрования (с пористым стеклянным фильтром), обогреваемые электричеством. «Хвостик» воронки должен быть как можно более коротким и широким, так как иначе легкокристаллизующиеся вещества могут его быстро закупорить.

Часто, однако, отсасывание горячих растворов оказывается невозможным, так как при понижении давления испарение растворителя увеличивается. При этом происходит закупорка пор фильтра и отверстий в воронках Бюхнера выпадающим осадком. Поэтому горячие растворы отсасывают лишь при небольшом разрежении.

Вместо фильтрования в лабораторной практике нашло применение *центрифугирование*; особенно это относится к случаям, если необходимо без потерь отделить малые количества осадка или если последний забивает поры фильтра. Обычно для препаративной работы используются седиментационные центрифуги со скоростью 2000—3000 об/мин. В большинстве случаев используют модели, имеющие 4 сосуда емкостью не более 150 мл каждый. Суспензию помещают в центрифужные (а не обычные лабораторные!) стаканчики и выравнивают их вес, пе-

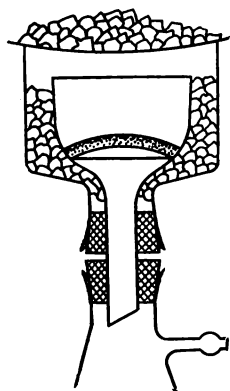


Рис. 36. Фильтрование при охлаждении.

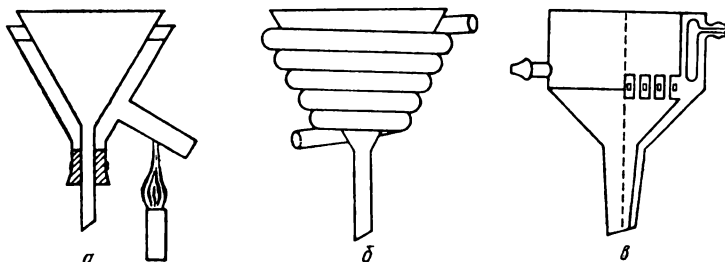


Рис. 37. Воронки для горячего фильтрования.

а — с водяным обогревом; б — обогреваемая паром; в — обогреваемая паром воронка Бюхнера.

реливая содержимое из одного стаканчика в другой. Если после центрифугирования осадок достаточно прочно удерживается на дне пробирки, то жидкость сливают; затем взмучивают осадок с небольшим количеством растворителя и повторно центрифугируют. Большую часть растворителя удаляют кусочком фильтровальной бумаги (рис. 38). Остаток растворителя откачивают, присоединив

центрифужную пробирку (рис. 39) к вакуумному насосу. Этот процесс проводят особенно медленно и осторожно, отсасывая пары растворителя и нагревая, если нужно, пробирку на бане.

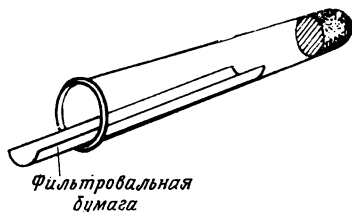


Рис. 38. Удаление растворителя после центрифугирования.

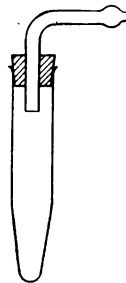


Рис. 39. Испарение растворителя из центрифужной пробирки после центрифугирования.

2.2. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ


Важнейшим методом очистки твердых веществ служит перекристаллизация. Для этого при нагревании из сырого продукта готовят насыщенный раствор в подходящем растворителе, отфильтровывают горячий раствор от нерастворимых примесей, а затем охлаждают фильтрат. В итоге выпадающие кристаллы, как правило, являются более чистыми, чем исходные.

2.2.1. Выбор растворителя

Вещество должно плохо растворяться в выбранном растворителе на холоду и хорошо растворяться в нем при нагревании. При этом загрязняющие примеси должны обладать по возможности более хорошей растворимостью¹⁾. При перекристаллизации неизвестного вещества, когда и растворитель, и его количество, необходимое для перекристаллизации, неизвестны, следует провести предварительные опыты в пробирках с малыми количествами вещества. Первоначально при выборе растворителя руководствуются старым, установленным прежде всего на соединениях более простого строения правилом: «подобное растворяется в подобном», т. е. соединение хорошо растворимо в растворителях, химически и структурно

¹⁾ Иногда применяют и такие растворители, в которых загрязняющие примеси растворимы в очень небольшой степени и поэтому либо выпадают в осадок в первую очередь, либо вообще не переходят в растворимое состояние. Однако в этих случаях достаточно чистое вещество удастся получить только после многократной перекристаллизации.

близких с растворяемым веществом. Для подбора растворителя может быть полезной следующая схема:

<i>Класс соединений</i>	<i>Гидрофобные свойства</i>	<i>Хорошо растворимы в следующих растворителях</i>
Углеводороды Галогенпроизводные углеводородов Простые эфиры Амины Сложные эфиры Нитросоединения Нитрилы Кетоны Альдегиды Фенолы Амины Спирты Карбоновые кислоты Сульфокислоты Соли		Углеводороды, эфир, галогенпроизводные углеводородов Сложные эфиры Спирт, диоксан, уксусная кислота Спирт, вода Вода
	<i>Гидрофильные свойства</i>	

Само собой разумеется, что растворитель не должен химически взаимодействовать с растворенным веществом.

В отдельных случаях для перекристаллизации можно использовать смеси растворителей (например, вода — спирт, вода — диоксан, хлороформ — петролейный эфир). Их состав в каждом отдельном случае надо предварительно подбирать.

2.2.2. Проведение перекристаллизации

Вещество с растворителем нагревают, соблюдая все меры предосторожности (разд. А,1.7.2); растворитель берется в меньшем количестве, чем это необходимо для полного растворения вещества. Обычно кривая растворимости вблизи точки кипения растворителя резко подымается вверх, поэтому при перекристаллизации всегда следует доводить раствор до кипения. Затем через обратный холодильник осторожно добавляют такое количество растворителя, чтобы при кипячении все вещество полностью растворилось.

Если для перекристаллизации применяются огнеопасные жидкости, следует погасить все горелки с открытым пламенем! Нельзя забывать, что кипяильники уже не выполняют своей роли, если

раствор охлаждается ниже температуры кипения (например, при добавлении новой порции растворителя) (разд. А,1.7.2).

Если предварительными опытами установлено, что нерастворимые примеси остаются в осадке, не надо добавлять слишком много растворителя, добиваясь прозрачности раствора.

Необходимо выработать привычку взвешивать вещество, подвергаемое очистке (перекристаллизации), измерять объем растворителя, чтобы количественно оценить процесс перекристаллизации и иметь возможность его воспроизвести.

При применении смесей растворителей сначала растворяют вещество в небольшом количестве одного растворителя, который является лучшим из компонентов смеси, затем к раствору медленно при нагревании добавляют другой растворитель, плохо растворяющий данное вещество, до тех пор, пока осадок, появляющийся в месте падения капли этого растворителя, еще будет растворяться. Если суммарный объем раствора все же слишком мал, надо еще раз прилить небольшое количество хорошо растворяющего растворителя, а затем повторить добавление менее активного. Однако надо следить (в особенности начинающему химику) за тем, чтобы количество растворителя было не слишком велико. Иногда удобен обратный порядок растворения (постепенное добавление хорошего растворителя к суспензии вещества в плохо растворяющем растворителе).

Если необходимо (разд. А,2.6.1), после растворения вещества раствор обесцвечивают, добавляя измельченный активированный или животный уголь ($1/20$ — $1/50$ веса растворенного вещества), или добиваются его прозрачности, внося мелконарезанную фильтровальную бумагу, кизельгур и т. д.

Перед добавлением осветляющих адсорбентов следует немного охладить раствор, так как эти вещества могут интенсифицировать процесс кипения и привести к энергичному, взрывообразному вскипанию. Из активированного угля выделяется много воздуха, который вызывает вспенивание.

Полученный раствор еще раз быстро доводят до кипения и фильтруют горячим (разд. А,2.1). Сосуд с фильтратом закрывают и оставляют охлаждаться. Для полноты выпадения кристаллов сосуд либо помещают в холодильный шкаф, либо ставят на лед или в охлаждающую смесь.

Органические вещества очень склонны к образованию *пересыщенных растворов*. При внесении *затравки* — кристалла того же самого или изоморфного ему соединения — пересыщение обычно ликвидируется. Трение стеклянной палочкой о стенку сосуда также вызывает образование зародышей, на которых и происходит кристаллизация.

Скорость кристаллизации довольно часто бывает мала, и кристаллизация из охлажденного раствора поэтому очень часто заканчивается только через несколько часов. Иногда кристаллические осадки образуются через несколько недель или даже месяцев. Поэтому никогда нельзя преждевременно выбрасывать маточные растворы.

2.2.3. Кристаллизация из расплава

Органические вещества образуют не только пересыщенные растворы, они также дают легко *переохлажденные расплавы*. Так, низкоплавкие вещества при температурах ниже их точек плавления довольно часто выделяются из растворов в виде маслянистых жидкостей¹⁾. В этом случае раствор надо немного разбавить и очень медленно охладить (например, оставить охлаждаться в охлаждающей водяной бане). Кристаллизацию ускоряют трением стеклянной палочкой или растирая несколько капель вещества на шероховатой стеклянной пластинке или растирая их с легколетучим растворителем на часовом стекле.

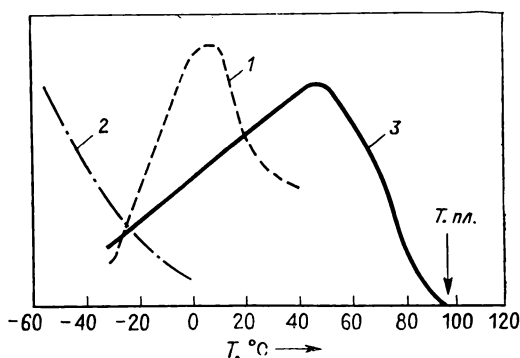


Рис. 40. Зависимость от температуры скорости образования зародышей (1), вязкости (2) и скорости кристаллизации (3).

При отгонке растворителя твердые органические вещества при температурах ниже точек плавления часто тоже выделяются в виде маслянистых жидкостей. Иногда их кристаллизацию удается вызвать только с очень большим трудом. Образование зародышей и рост кристаллов зависят от температуры в различной степени. Согласно правилу Таммана, скорость образования зародышей максимальна примерно при 100°C , а скорость кристаллизации — при температурах на $20\text{--}50^\circ\text{C}$ ниже точек плавления (рис. 40).

¹⁾ При растворении такого соединения раствор ни в коем случае нельзя нагревать выше температуры плавления; необходимо прекратить повышение температуры по крайней мере за $\sim 10^\circ\text{C}$ до точки плавления.

Для того чтобы кристаллизация происходила при оптимальной температуре, вещество выдерживают несколько часов при температуре на $\sim 100^\circ\text{C}$ ниже предполагаемой для точки плавления, а затем повышают температуру примерно на 50°C .

Часто образование зародышей кристаллов и кристаллизацию задерживают гомогенные примеси. К замедлению кристаллизации может, в частности, привести смазка для шлифов, увлеченная с веществом или раствором, поэтому смазку на шлифы следует наносить очень тонким слоем, а в некоторых случаях шлифы лучше вообще не смазывать.

Если не удастся вызвать кристаллизацию, вещество следует еще раз очистить другими способами (дробная перегонка, хроматография, распределение между двумя фазами). Если виды примесей известны, может быть целесообразным повторное промывание некристаллизующегося масла специальными реактивами. Так, кислоты удаляют раствором соды, амины — кислотами, альдегиды — раствором бисульфита.

2.3. ПЕРЕГОНКА И РЕКТИФИКАЦИЯ

Перегонка служит важнейшим методом разделения и очистки жидкостей. В простейшем случае перегонка заключается в нагревании жидкости до кипения и конденсации ее паров в виде дистиллята в холодильнике. Так как при этом происходит перемещение только одной фазы, а именно пара, то говорят о *прямоточной перегонке*. Если же часть сконденсированного пара (так называемая *флегма*) стекает навстречу восходящему пару и постоянно возвращается в перегонную колбу, то такой процесс называют *противоточной перегонкой*. Противоточная перегонка, или ректификация, осуществляется при помощи ректификационных колонок.

2.3.1. Зависимость температуры кипения от давления

Давление паров жидкости сильно возрастает с температурой. Когда оно становится равным внешнему, жидкость кипит. Зависимость давления паров от температуры выражается уравнением Клаузиуса — Клайперона

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_v H}{RT^2}, \quad (\text{A.1})$$

где p — давление паров; $\Delta_v H$ — молярная энтальпия испарения; T — температура, К; R — газовая постоянная. При интегрировании уравнения (A.1) получают

$$\ln p = -\frac{\Delta_v H}{RT} + C \quad (\text{A.2})$$

(при этом допускают, что $\Delta_v H$ не зависит от температуры).

График зависимости логарифма давления паров от обратной температуры изображается линиями, близкими к прямым (рис. 41). Если известно давление паров вещества при двух различных тем-

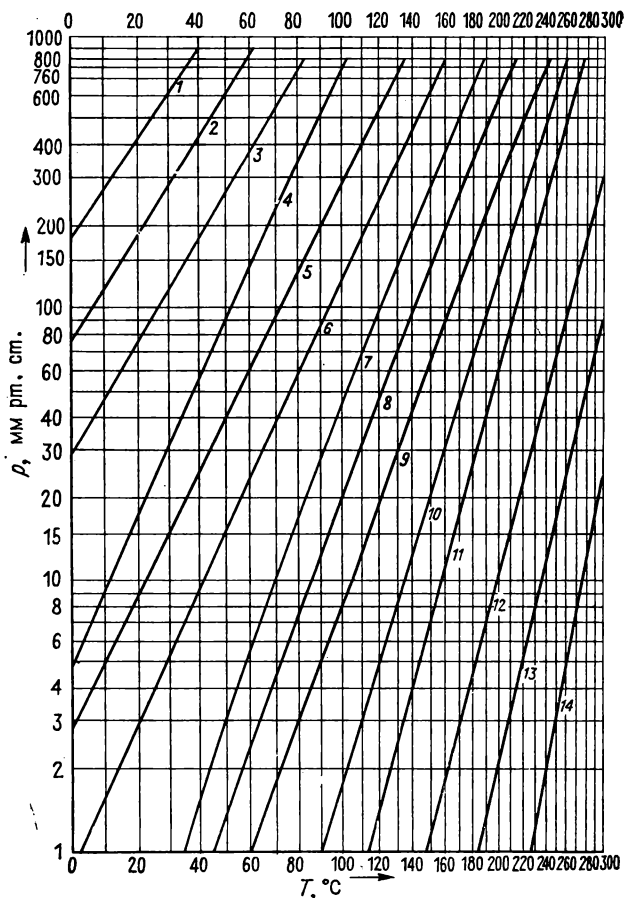


Рис. 41. Зависимость температуры кипения от давления.

1 — диэтиловый эфир; 2 — ацетон; 3 — бензол; 4 — вода; 5 — хлорбензол; 6 — бромбензол; 7 — анилин; 8 — нитробензол; 9 — хинолин; 10 — додециловый спирт; 11 — триэтиленгликоль; 12 — дибутилфталат; 13 — тетракозан; 14 — октакозан.

пературах или температуры кипения при двух различных давлениях, любую третью искомую величину находят на прямой графика $\lg p / \frac{1}{T}$, построенного по двум известным точкам. Наклон прямой определяется величиной молярной энтальпии испарения. У веществ, сходных по своему химическому строению, температуры кипе-

ния которых довольно близки, разница в наклоне прямых невелика.

Для приблизительной оценки температуры кипения при определенном внешнем давлении достаточно знать температуру кипения при каком-либо другом известном давлении.

Для грубой оценки может служить следующее эмпирическое правило: при уменьшении внешнего давления вдвое температура кипения понижается примерно на 15°C . Так, вещество с температурой кипения 180°C при нормальном давлении (760 мм рт. ст.) будет кипеть при 380 мм рт. ст. около 165°C , а при 190 мм рт. ст. — около 150°C и т. д.

2.3.2. Простая перегонка

2.3.2.1. Физические основы процесса разделения

При перегонке бинарной смеси парциальные давления p_A и p_B обоих компонентов в паровой фазе (предполагается, что пары подчиняются законам идеальных газов¹⁾) определяются следующими уравнениями (закон Рауля):

$$p_A = P_A x_A, \quad (A.3)$$

$$p_B = P_B x_B,$$

где P_A , P_B — упругости паров чистых компонентов А и В, x_A , x_B — мольные доли компонентов А и В в жидкой фазе.

Поскольку в бинарной смеси $x_B = 1 - x_A$, отношение парциальных давлений в паровой фазе определяется уравнением

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{P_A}{P_B} \cdot \frac{x_A}{1 - x_A}. \quad (A.4)$$

Парциальное давление в паровой фазе p_A и p_B , кроме того, связано с общим давлением пара p через мольные доли обоих компонентов в паровой фазе y_A и y_B :

$$p_A = p y_A, \quad p_B = p y_B = p (1 - y_A). \quad (A.5)$$

Подставляя эти выражения в уравнение (A.4), получают

$$\frac{y_A}{1 - y_A} = \frac{P_A}{P_B} \cdot \frac{x_A}{1 - x_A}. \quad (A.6)$$

Обычно принято опускать индекс при обозначении мольных долей y и x более летучих компонентов. Отношение упругостей паров чистых компонентов называют относительной летучестью α . Тогда уравнение (A.6) принимает вид

$$\frac{y}{1 - y} = \alpha \frac{x}{1 - x}, \quad (A.7)$$

где

$$\frac{P_A}{P_B} = \alpha.$$

¹⁾ Это допущение хорошо выполняется для веществ сходного химического строения, особенно для гомологов.

Уравнение (А.7) представляет зависимость между относительными концентрациями легкокипящего компонента в парах и в жидкости. Пар и жидкость различны по составу только тогда, когда $\alpha > 1$. И лишь в этом случае возможно разделение компонентов при перегонке. В то же время обогащение паров легколетучим компонентом тем больше, чем больше α , т.е. чем больше различаются упругости паров чистых компонентов. При помощи уравнения (А.7) можно оценить обогащение дистиллята легколетучим компонентом при *однократном испарении*.

Если разделяемые соединения отличаются по своей летучести незначительно, то их невозможно удовлетворительно разделить при однократном испарении и конденсации, т.е. простой перегонкой. В таких случаях процесс испарения и конденсации следует повторить многократно. При помощи ректификационных колонок многократное повторение можно осуществить в одном сложном процессе (фракционированная перегонка, ректификация, см. разд. А,2.3.3).

Для начинающего химика часто бывает неясно, когда необходима перегонка на ректификационной колонке. Разделительная способность при простой прямоточной перегонке, как правило, переоценивается. Можно руководствоваться следующим эмпирическим правилом: ректификационная перегонка должна применяться в тех случаях, когда температуры кипения разделяемых соединений отличаются менее чем на 80°C .

2.3.2.2. Проведение простой прямоточной перегонки

Такую перегонку целесообразно применять для жидкостей с температурой кипения от 40 до 150°C , так как выше 150°C многие соединения уже заметно разлагаются, а жидкости с температурой кипения $\leq 40^{\circ}\text{C}$ нельзя перегнать без значительных потерь в обычных приборах.

Если жидкость кипит выше 150°C , ее перегоняют под уменьшенным давлением. Во многих случаях для этого вполне достаточно вакуума водоструйного ($8\text{--}15$ мм рт. ст.) или ротационного масляного ($0,01\text{--}1$ мм рт. ст.) насоса (ср. разд. А,1.9).

Некоторые соединения выдерживают только непродолжительное нагревание, и поэтому, даже если они кипят при нормальном давлении ниже 150°C , их также надо перегонять при небольшом разрежении (например, метилвинилкетон, см. разд. Г,3.1.6).

| При вакуумной перегонке надевайте защитные очки (разд. А,1.9).

На рис. 42 изображен прибор для вакуумной перегонки, собранный из обычных стеклянных деталей на стандартных шлифах. Этот прибор (без капилляра для регулировки кипения) применим и для перегонки при атмосферном давлении.

В качестве перегонных сосудов в лаборатории обычно употребляют круглодонные колбы. Объем жидкости не должен превышать половины объема колбы, а при перегонке при атмосферном давлении

нии — $\frac{2}{3}$ ее объема. Слишком большие колбы тоже не надо брать, так как в них остается большое количество перегоняемого вещества.

Для нагревания колб применяют нагревательные бани¹⁾ (разд. А, 1.7.1). Категорически запрещено нагревать колбы на асбестовых сетках или голым пламенем, так как такое нагревание может

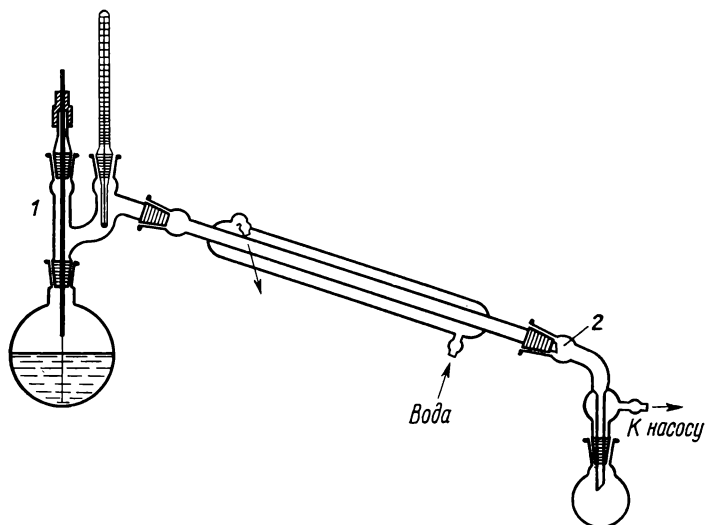


Рис. 42. Прибор для перегонки под вакуумом.

1 — насадка Кляйзена; 2 — алонж.

повести к местному перегреву. При выборе холодильника учитывают температуру кипения, теплоту парообразования перегоняемой жидкости и необходимую скорость перегонки (более подробно см. разд. А, 1.3).

Перегонную колбу соединяют с холодильником с помощью специальных насадок. При перегонке в вакууме применяют насадку Кляйзена 1 (рис. 42), ее можно использовать также и при перегонке при атмосферном давлении. Более простая насадка²⁾ для перегонки при атмосферном давлении изображена на рис. 43.

Следует обращать внимание на то, чтобы шарик термометра полностью омывался парами, т. е. чтобы он находился несколько ниже отводной трубки насадки (следить за этим при приобретении приборов!). Если применяется термометр без шлифа, то в его показания следует вносить поправки (разд. А, 3.1.1).

¹⁾ Некоторые специальные виды колб имеют внутренний электрообогрев.

²⁾ Насадка Вюрца. — Прим. перев.

Внутренний диаметр алонжа 2 (рис. 42) не должен быть слишком маленьким (не менее 5—6 мм). Для смены приемников при перегонке в вакууме служит насадка (форштос) Аншютца — Тиле (рис. 44). Перед работой необходимо хорошо разобраться в ее устройстве и понять принцип действия. Этот вакуумный форштос следует применять, только если его краны безукоризненно

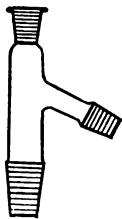


Рис. 43. Простая насадка для перегонки при атмосферном давлении.

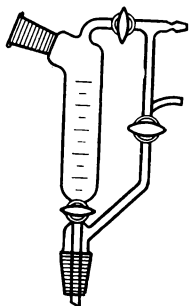


Рис. 44. Насадка (форштос) Аншютца — Тиле.

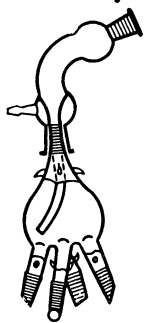


Рис. 45. «Паук» для сбора фракции при перегонке под вакуумом.

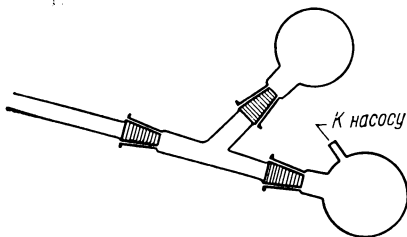


Рис. 46. Приемники для перегонки веществ, застывающих при комнатной температуре.

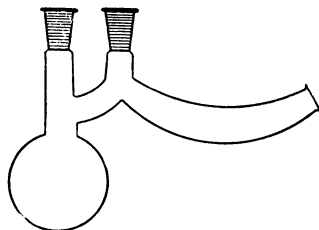


Рис. 47. Саблевидная колба.

пришлифованы. Дешевле и более приемлемо для обеспечения хорошего вакуума использовать так называемый паук, если для перегонки необходимо несколько приемников (рис. 45). Однако в этом случае число собираемых фракций (без прерывания перегонки), естественно, ограничено. Приспособление, изображенное на рис. 46, служит для этой цели; двугорлую колбу можно заменить круглодонной колбой с вакуумным форштосом.

В качестве приемников при перегонке при атмосферном давлении также лучше всего использовать круглодонные колбы. Предварительно взвешивают несколько пустых колб и их массу записывают чернилами по стеклу или обычным карандашом на вытравленном для маркировки месте.

Вещества, затвердевающие при комнатной температуре, перегоняют в саблевидных колбах (рис. 47). Однако такие колбы имеют недостаток: в них можно собрать только одну фракцию. Гораздо удобнее использовать воздушный холодильник с простым приспособлением,

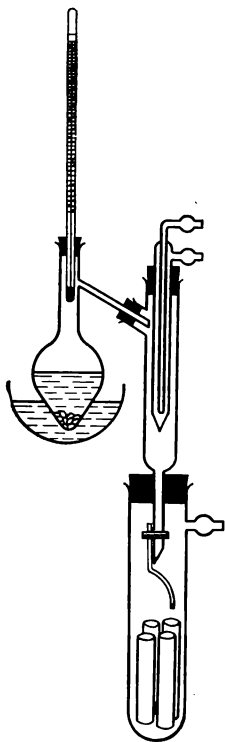


Рис. 48. Прибор для вакуумной перегонки малых количеств веществ.

При перегонке веществ под атмосферным давлением вместо пробирки для отсасывания можно использовать и другие приемники.

испособлением, изображенным на рис. 46; при этом следует избегать кранов и сужений в трубках системы. Вещество, застывшее в холодильнике, расплавляют осторожным нагреванием светящим пламенем газовой горелки или при помощи электролампы с рефлектором.

Для перегонки небольших количеств веществ при полумикросинтезах или в аналитических целях можно использовать прибор, изображенный на рис. 48, который собирается из стандартных деталей (рис. 104). Для предупреждения вскипания жидкости при перегонке малых количеств веществ, даже если процесс осуществляется под вакуумом, достаточно добавить «кипятильнички», поместить в жидкость лучинку или комочек стеклянной ваты.

Перед выполнением перегонки жидкость в перегонной колбе взвешивают, чтобы по окончании работы, зная ее массу и массу фракций и остатка, составить количественный баланс перегонки. При вакуумной перегонке сначала надо создать необходимый вакуум и только затем приступить к нагреванию колбы (после

окончания перегонки сначала прекращают нагревание, затем осторожно снимают вакуум).

Для предотвращения самопроизвольного вскипания в холодную жидкость помещают 2—3 кусочка обожженного неглазурованного фарфора (так называемые кипятильнички, см. разд. А, 1.7.2). Если перегонка была приостановлена, перед ее возобновлением следует добавить свежие кипятильнички. При вакуумной перегонке вскипание жидкости предотвращается при помощи капилляра. Его вытягивают из по возможности толстостенной стеклянной труб-

ки небольшого диаметра на несветящем пламени. Для утончения капилляра его повторно оттягивают на маленьком остром пламени паяльной лампы.

При продувании воздуха через изготовленный таким образом и охлажденный капилляр, конец которого погружен в эфир, пузырьки воздуха должны выходить из него медленно и подниматься к поверхности только по отдельности.

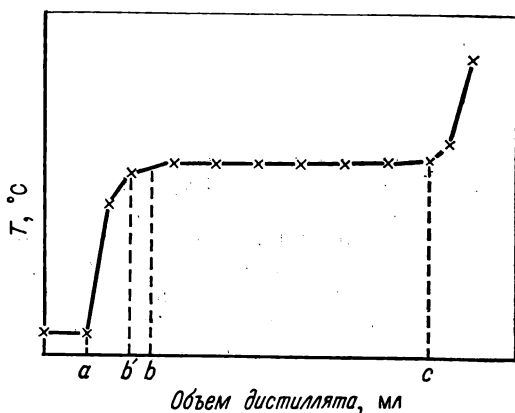


Рис. 49. Кривая перегонки.

Капилляр закреплен в насадке Кляйзена (рис. 42) или горле многогорлой колбы (рис. 56) при помощи стеклянной трубки со шлифом (керном) и надетого на нее кусочка резинового шланга или резиновой пробки. В разд. А,1.6 описана методика работы в том случае, когда необходимо через капилляр пропускать не воздух, а инертный газ (чаще всего азот). Если надо провести перегонку при обычном давлении в атмосфере инертного газа, капилляр заменяют трубкой для введения газа и пропускают через перегоняемую жидкость медленный ток газа.

Некоторые жидкости сильно пенятся при перегонке. Пенообразованию в водных растворах можно воспрепятствовать, прибавив к перегоняемой жидкости несколько капель октилового спирта или силиконового масла («Antaphron»). При устойчивом пенообразовании во второе горло насадки Кляйзена вместо термометра вводят капилляр. Встречный ток воздуха разрушает пузырьки пены.

Скорость перегонки регулируется обычно таким образом, чтобы в 1 с стекало не более 1—2 капель дистиллята.

При простой перегонке также полезно начертить кривую кипения, т. е. построить зависимость объема дистиллята (в миллилитрах) от температуры кипения (рис. 49). С этой целью применяют градуированный приемник (мерный цилиндр, форштос Аншютца—Тиле); для построения графика необходимо примерно 20 точек.

Если предварительно необходимо отогнать большое количество растворителя, то кривую кипения надо снимать, начиная с точки *a* (рис. 49), т. е. с того момента, когда начнется рост температуры кипения. При этом меняют приемник. Когда отгонка промежуточной фракции (между точками *a* и *b*) закончится, начинается перегоняться основное вещество (между точками *b* и *c*). Объем промежуточной фракции тем больше, чем ближе температуры кипения разделяемых веществ¹⁾.

При перегонке чистых соединений основная фракция (интервал *b—c*) гонится почти при постоянной температуре. В конце отгонки фракции температура обычно слегка (на 1—2°C) возрастает, так как пары могут немного перегреваться. Если фракция собрана в большом интервале температуры, следует вновь повторить перегонку, но уже используя ректификационную колонку.

Иногда окончание перегонки одной фракции и переход к следующей можно заметить по появлению оптической неоднородности дистиллята в приемнике. Однако начало перегонки новой фракции часто бывает трудно определить однозначно. В этом случае надежнее увеличить число фракций (например, интервалы *a—b'* и *b'—b*). Эти фракции отмечают на кривой и объединяют после измерения констант (показателя преломления, плотности, температуры плавления).

По окончании перегонки определяют вес всех фракций и остатка в перегонной колбе.

2.3.2.3. Отгонка растворителей

В результате многих препаративных работ получается раствор соединения в легкокипящем растворителе, из которого вещество выделяется после отгонки растворителя. Эту операцию целесообразно всегда осуществлять при помощи водяной или паровой бани, поскольку большинство органических растворителей очень огнеопасно (разд. А, 1.7.2). Преимущество такого нагрева состоит также в том, что вещество не подвергается лишней раз термическому воздействию, если в этом нет необходимости. В конце отгонки растворителя температура кипения раствора возрастает [закон Рауля, уравнение (А, 3)] настолько резко, что даже легкокипящие растворители (спирт, бензол и даже эфир) при нагревании на водяной бане не полностью удаляются из высококипящей фракции. Для их удаления применяют легкий вакуум и по мере уменьшения количества растворителя в растворе вакуум постепенно увеличивают, чтобы добиться необходимой скорости испарения. Если соединение чувствительно к нагреванию, даже первые порции

¹⁾ Относительно других факторов, определяющих объем промежуточной фракции, см. разд. А, 2.3.3.

растворителя надо отгонять под уменьшенным давлением. При отгонке больших количеств легкокипящего растворителя под уменьшенным давлением применяют эффективный холодильник, а приемник дополнительно охлаждают льдом или смесью льда с поваренной солью.

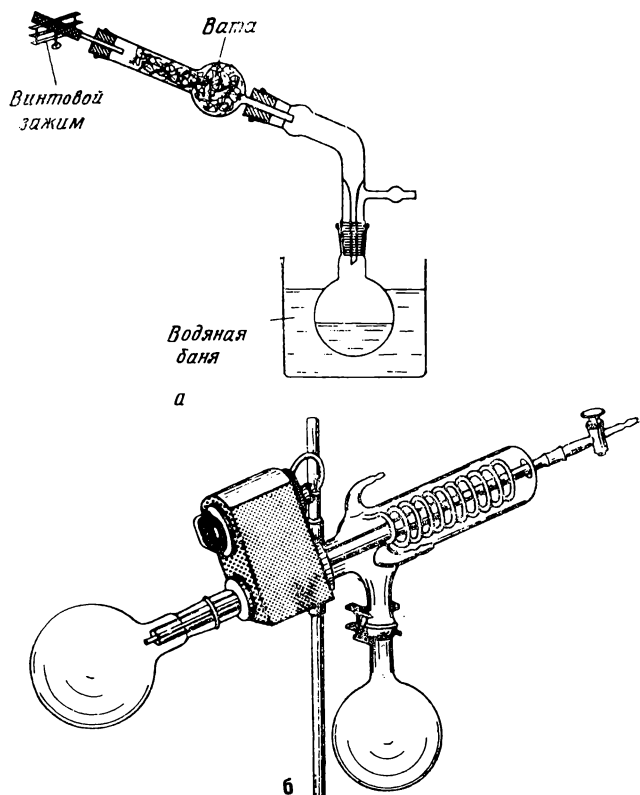


Рис. 50. Прибор для испарения растворителя.

а — испарение малых количеств растворителя; б — роторный вакуум-испаритель.

В тех случаях, когда вещество после отгонки растворителя следует тоже перегнать, его переносят в колбу меньшего размера, а остатки смывают небольшим количеством растворителя. Можно сразу работать с колбами меньшего размера. При этом раствор добавляют из капельной воронки, находящейся в одном из горл насадки Кляйзена, по мере испарения растворителя. Небольшие количества растворителя можно быстро удалить в приборе, изображенном на рис. 50, а. Винтовой зажим надо отрегулировать та-

ким образом, чтобы поверхностный слой жидкости постоянно приводился в движение током воздуха.

Для испарения растворителя и концентрирования раствора часто применяют *ротормый вакуум-испаритель* (рис. 50, б).

2.3.3. Ректификация

Ректификацией называют фракционированную перегонку с использованием ректификационных колонок. Ее применяют в тех случаях, когда однократная простая перегонка не приводит к разделению смеси, т. е. обычно если разность температур кипения отдельных компонентов меньше 80 °С (разд. А.2.3.2.1).

2.3.3.1. Физические основы ректификации

При испарении бинарной смеси, содержащей x_1 более летучего компонента, концентрация его в паре возрастает в соответствии с уравнением (А.7) до y^1 :

$$\frac{y_1}{1-y_1} = \alpha \frac{x_1}{1-x_1}. \quad (\text{А.8})$$

При полной конденсации этого пара концентрация летучего компонента, естественно, сохраняется и в дистилляте, в результате образуется новая жидкая фаза с концентрацией того же компонента $x_2 = y_1$:

$$\frac{y_1}{1-y_1} \xrightarrow{\text{конденсация}} \frac{x_2}{1-x_2} = \alpha \frac{x_1}{1-x_1}. \quad (\text{А.9})$$

Если испарять полученную жидкость во второй раз, то состав образующегося при этом пара будет отвечать содержанию этого компонента y_2 :

$$\frac{y_2}{1-y_2} = \alpha \frac{x_2}{1-x_2} = \alpha \cdot \alpha \frac{x_1}{1-x_1} = \alpha^2 \frac{x_1}{1-x_1}. \quad (\text{А.10})$$

Для n -кратного повторения процесса испарения и конденсации получают соотношение

$$\frac{y_n}{1-y_n} = \alpha^n \cdot \frac{x_1}{1-x_1}. \quad (\text{А.11})$$

При этом достигается разделяющее действие, пропорциональное показателю степени.

Процесс многократного испарения и конденсации (ректификация) осуществляется в ректификационных колонках, в которых пар и жидкость движутся противотоком. Проще всего это можно понять на примере тарельчатой колонки, в которой на каждой тарелке в известной степени происходит новая *перегонка* (рис. 51, б).

Теоретической тарелкой (а также *теоретической ступенью разделения*) называют некоторую (вымышленную!) единицу колонки, где обогащение легко-

¹⁾ x_1 — мольная доля легколетучего компонента в жидкой фазе (разд. А.2.3.2), y_1 — мольная доля легколетучего компонента в парах (там же).

летучим компонентом соответствует термодинамическому равновесию между паром и жидкостью [по уравнению (A.8)]¹⁾.

Число теоретических тарелок, необходимых для разделения бинарной смеси, выражается в уравнении (A.11) показателем степени; оно может быть рассчитано, если решить уравнение относительно n для смеси исходного и желаемого состава.

Если $\alpha=1$, уравнение (A.7) приводит к прямой $y=x$, которая проходит через начало координат и имеет тангенс угла наклона, равный 1 (рис. 51, а, 52).

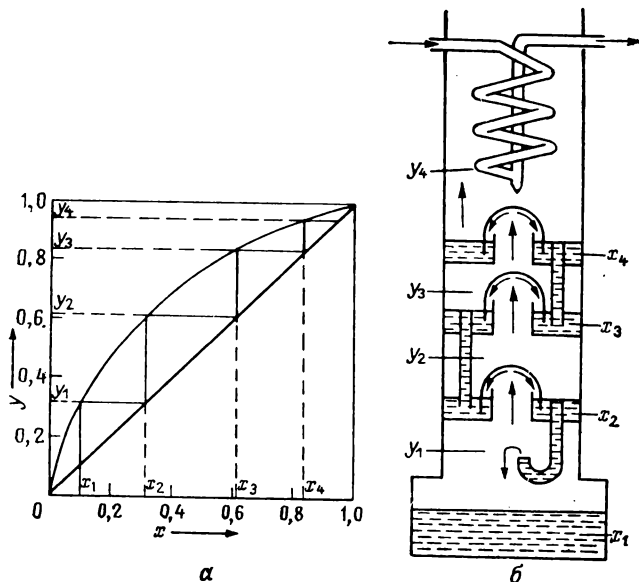


Рис. 51. Принципиальная схема процесса ректификации.

а — графическое определение числа теоретических тарелок; б — схема ректификационной колонки (в разрезе).

Для $\alpha > 1$ получаются кривые, причем их кривизна увеличивается с ростом α (кривые равновесия). На рис. 52 представлены три такие кривые. Кроме них приведена еще кривая с перегибом (S-образная кривая). Очевидно, что в точке пересечения последней с прямой ($\alpha=1$) разделение при помощи перегонки оказывается невозможным; речь идет о кривой для азеотропной смеси. Этот случай нельзя описать уравнением (A. 7), поскольку оно составлено в предположении, что вещества ведут себя как идеальные. Более подробно об азеотропной перегонке см. разд. А.2.3.5.

Изменение концентрации вещества в процессе ректификации, соответствующее уравнениям (A.8) — (A.11), можно установить и графически с помощью кривой равновесия на диаграмме $x-y$ (рис. 51, а). При испарении бинарной смеси исходного состава x_1 получается пар состава y_1 , при охлаждении которого образуется конденсат того же самого состава x_2 . Этот конденсат (x_2) при повторном испарении дает пар состава y_2 , а после конденсации новый конденсат состава x_3 . Таким образом, рассуждения соответствуют как бы движению

¹⁾ Любая реальная тарелка тарельчатой колонки не достигает действия одной теоретической тарелки.

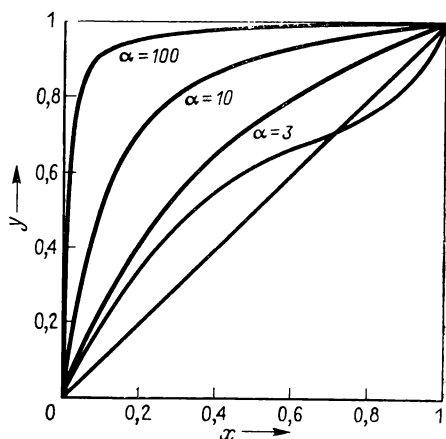


Рис. 52. Типы равновесных кривых.

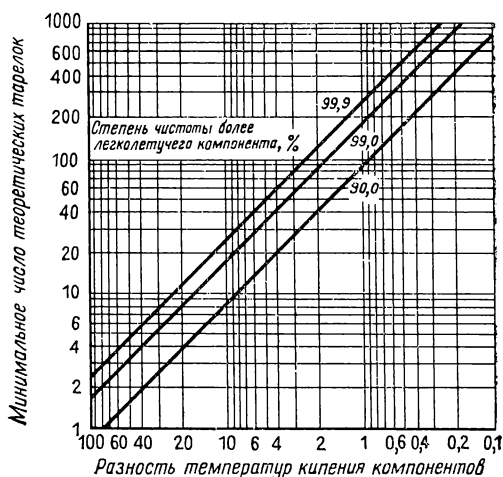


Рис. 53. Определение числа теоретических тарелок по разности температур кипения компонентов.

«ступеньками» между прямой¹⁾ с углом наклона 45° и кривой равновесия до тех пор, пока не придем к необходимому составу дистиллята. Число таких ступенек и дает число теоретических тарелок, необходимое для разделения смеси. Очевидно, что их число тем меньше, чем более выпукла кривая, т.е. чем больше α .

Поскольку каждая кривая равновесия вблизи $x=1$ (100%-ное разделение) всегда близко прилегает к прямой с наклоном 45° , для достижения высокой чистоты дистиллята необходимо большое число теоретических тарелок.

¹⁾ $y_n = x_{n+1}$.

Если жидкость подчиняется правилу Пикте — Трутона (относительно постоянства энтропии испарения см. учебник физической химии), т.е. ее поведение приближается к идеальному, то α можно рассчитать также, зная температуры кипения (в градусах Кельвина) чистых компонентов.

На рис. 53 на осях отложены минимальное число теоретических тарелок, необходимое для разделения эквимольной бинарной смеси (при полном флегмировании, см. ниже) и разность температур кипения разделяемых компонентов (три приведенные прямые соответствуют разной степени чистоты дистиллята). Очевидно, что при необходимости получения дистиллята высокой чистоты требования, предъявляемые к ректификационной колонке, значительно возрастают.

Предшествующие рассуждения относятся только к такому случаю, когда при ректификации дистиллят не удаляется из системы, а, напротив, *весь конденсат вновь возвращается* в ректификационную колонку (*полное флегмирование*).

Однако на практике эти равновесия постоянно нарушаются, причем часть конденсата уходит в виде дистиллята. В качестве флегмы противотоком к парам в колонку стекает только оставшаяся часть конденсата. В ректификационной колонке таким образом устанавливается следующий баланс: общее количество жидкости, перешедшей в пар, равно сумме масс флегмы и дистиллята

$$G = R + D. \quad (\text{A.12})$$

Для того чтобы отсюда найти абсолютные количества отдельных компонентов (рассчитанные по легкокипящему компоненту), следует умножить количества жидкости, перешедшей в пар, флегмы и дистиллята на соответствующие молярные доли:

$$Gy = Rx + Dx_D, \quad (\text{A.13})$$

где y — концентрация легколетучего компонента в паре на некоторой высоте в колонке; x — концентрация этого же компонента в жидкой фазе на той же высоте в колонке; x_D — его концентрация в дистилляте.

Поделив уравнение (A.12) на (A.13), получим

$$y = \frac{Rx}{R+D} + \frac{Dx_D}{R+D}. \quad (\text{A.14})$$

После умножения числителя и знаменателя дробей на величину $1/D$ и введения флегмового числа $v = \frac{R}{D}$ уравнение (A.14) принимает вид

$$y = \frac{vx}{1+v} + \frac{x_D}{1+v}. \quad (\text{A.15})$$

График этого выражения — прямая с тангенсом угла наклона $v/(1+v)$, отсекающая на оси ординат отрезок $x_D/(1+v)$.

При графическом определении числа теоретических тарелок эту прямую используют вместо прямой с наклоном 45° на рис. 51, а.

«Строить» ступеньки для процесса разделения при этом следует, как показано на рис. 54, между этой «рабочей» прямой и кривой равновесия.

Концентрация x_D является заданной величиной (желательная степень чистоты дистиллята). Рабочая прямая исходит из точки, которая расположена на прямой с наклоном 45° , значение абсциссы в этой точке равно x_D ; наклон рабочей линии определяется флегмовым числом. На рис. 54 изображены три случая.

Прямая, отсекающая на оси ординат отрезок A_1 , проходит через точку на кривой равновесия со значением абсциссы x_B . В этом случае придется построить бесконечно большое число ступенек разделения. Таким образом, при соответ-

вующем флегмовом числе для разделения необходимо бесконечно большое число тарелок. Такое флегмовое число называют *минимальным флегмовым числом*.

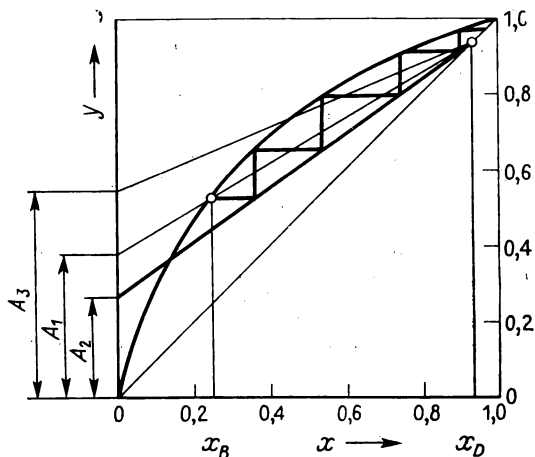


Рис. 54. Графическое определение числа теоретических тарелок при отборе дистиллята через равные одинаковые промежутки времени.

Рабочая прямая, отсекающая отрезок на оси ординат A_3 , вообще не позволяет получить обогащение исходной смеси состава x_B до x_D . Рабочая прямая с ординатой A_2 , напротив, характеризует практически реализуемый случай (см. ступенчатую линию).

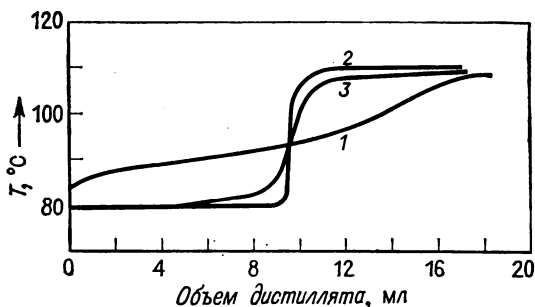


Рис. 55. Кривые перегонки бензол-толуольной смеси.

Ясно, что для разделения необходимо тем меньшее число ступеней, чем больше флегмовое число, т. е. чем меньший отрезок отсекается на оси ординат. При бесконечно большом флегмовом числе наклон рабочей прямой приближается к наклону 45° , причем такая прямая одновременно определяет *минимальное число тарелок* для соответствующего разделения. Из двух ограничений (минимальное число тарелок и минимальное флегмовое число) недостающее число тарелок можно компенсировать повышением флегмового числа.

На рис. 55 показано, как происходят описанные процессы при разделении перегонкой смеси толуола с бензолом (разность температур кипения около 30°C). Кривая кипения 1 получена при простой перегонке без ректификационной колонки. Разделяющее действие при такой перегонке можно приравнять разделяющему действию, достигаемому на одной теоретической тарелке. При этом ни один из компонентов нельзя выделить в чистом виде. Действие ректификационной колонки (примерно с 12 теоретическими тарелками, флегмовое число $1/_{10}$) представлено данными кривой 2. Влияние флегмового числа на четкость разделения становится ясным из сопоставления кривых 2 и 3. Кривая 3 получена на такой же колонке, но весь пар, конденсирующийся в головке колонки, полностью отбирается в виде дистиллята.

2.3.3.2. Проведение ректификации

Прибор для ректификации состоит из следующих частей (рис. 56): колбы для испарения жидкости (куба колонки), ректификационной колонки, головки колонки (в этой части осуществляются измерение температуры, конденсация паров и разделение конденсата на флегму и дистиллят), приемника [при работе под уменьшенным давлением необходимо использовать устройство для отбора фракций под вакуумом (например, форштос Аншютца — Тиле)].

Помимо уже упомянутых тарельчатых колонок (рис. 51) и колонок Бруна [в них используется принцип тарельчатых колонок (рис. 57)] применяются полые трубки и их разновидности (рис. 56), колонки, заполненные специальными насадками (рис. 58), и колонки с вращающимися массообменными устройствами (ротаторные колонки). Массо- и теплообмен между жидкой и паровой фазами, необходимый для ректификации, тем интенсивнее (т. е. эффективность колонки тем выше), чем больше поверхность соприкосновения обеих фаз.

Тип колонки выбирают исходя из трудности разделения, а также учитывая количество перегоняемого продукта и величину давления, при котором должна выполняться дистилляция.

Эффективность разделения зависит от относительной летучести компонентов (α). В первом приближении, стоящую задачу можно оценить по разности температур кипения разделяемых соединений (рис. 53), по концентрации компонентов смеси, учитывая также желательную чистоту дистиллята. При выборе ректификационной колонки необходимо ясно представлять себе ход кривой равновесия (рис. 52).

Размер ректификационной колонки должен соответствовать количеству перегоняемой жидкости. Совершенно ясно, что 10 мл жидкости не следует перегонять на колонке диаметром 50 мм.

Однако даже на колонке диаметром 10 мм, которая вполне пригодна по своей эффективности для разделения данной смеси, иногда можно выделить только небольшую часть высококипящего компонента, так как колонка «удерживает» слишком много жидкости. В этом случае говорят, что колонка имеет

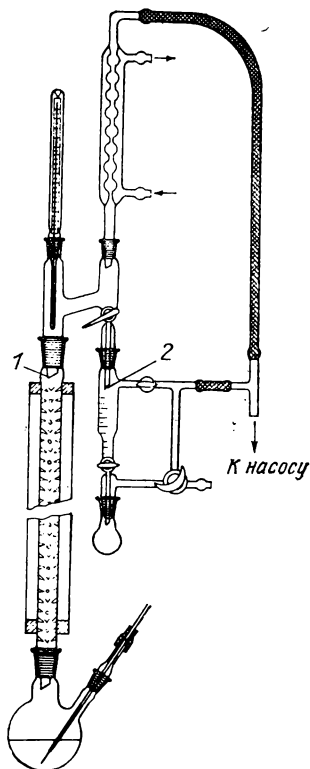


Рис. 56. Прибор для ректификации.



Рис. 57. Колонка Бруна.

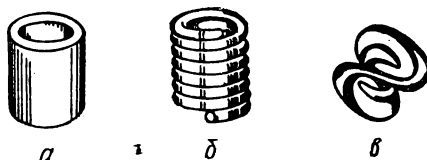


Рис. 58. Типы насадок.

а — кольца Рашига; б — браушвейгские спиральки; в — седловидная насадка.

слишком большой *рабочий объем*. Под последним понимают количество веществ (пара и жидкости) в работающей колонке, находящееся между поверхностью жидкости в колбе и холодильником. Однако удерживаемую в колбе и колонке часть высококипящего компонента можно перегнать, если добавить в перегон-

ную колбу вещество, температура кипения которого намного выше температуры кипения удерживаемого колонкой компонента и которое не образует с ним азеотропной смеси.

Величина рабочего объема колонки сказывается и на четкости разделения исходной смеси. Существует правило: количество каждого компонента, подлежащего выделению в чистом виде из исходной смеси, должно быть по меньшей мере в 10 раз больше рабочей емкости колонки. Для перегонки малых количеств веществ и для аналитических целей поэтому применяют колонки с возможно меньшей рабочей емкостью (полые трубки, колонки Вигре, колонки с вращающейся лентой, см. табл. 5).

Падение давления в колонках для перегонки в вакууме должно быть по возможности минимальным, так как давление в перегонной колбе не может быть ниже давления в колонке. Например, если падение давления в колонке составляет 10 мм рт. ст., а в конденсационной головке поддерживают давление 1 мм рт. ст., то в перегонной колбе оно будет составлять 11 мм рт. ст. Соединения, чувствительные к нагреванию, могут при этом разлагаться.

В табл. 5 дана характеристика наиболее важных видов колонок, используемых в лабораторной практике. Эффективность оценивается значениями ВЭТТ (высота, эквивалентная одной теоретической тарелке; эта условная величина соответствует высоте колонки в сантиметрах, отвечающая как бы одной теоретической тарелке). ВЭТТ приведенных колонок зависит от их пропускной способности¹⁾: у большинства типов колонок ВЭТТ возрастает (эффективность колонки падает) с повышением пропускной способности. При определенной величине последней флегма может не стекать в перегонную колбу, а удерживаться в колонке током поднимающихся ей навстречу паров. Колонка «захлебывается». Естественно, что при этом невозможна никакая ректификация.

Пропускная способность всех колонок в вакууме ниже, так как объем пара определенного количества вещества, а тем самым и скорость движения пара обратно пропорциональны давлению. Колонки «захлебываются» уже при меньших нагрузках, чем при атмосферном давлении.

При проведении ректификации в вакууме, кроме того, необходимо следить, чтобы давление в процессе перегонки оставалось постоянным. Для этого используют маностаты (разд. А,1.9.1).

Оптимальная производительность колонки достигается при адиабатическом режиме работы, когда потери тепла за счет конвекции, теплопроводности или теплового излучения сокращены до минимума. При дистилляции веществ с температурой кипения до 80°C часто бывает достаточно в целях теплоизоляции обмотать

¹⁾ Нагрузкой (или пропускной способностью) называют количество жидкости, которое испаряется в единицу времени из перегонной колбы. Оно равно сумме количеств дистиллята и флегмы.

Таблица 5

Характеристика некоторых типов ректификационных колонок

Тип колонки	Диаметр, мм	Пропускная способность, мл/ч	ВЭТТ, см	Примечания
Полая трубка	24 6 6	400 115 10	15 15 1,7	Незначительные рабочий объем и падение давления. Хорошо подходит для вакуумной полумикроперегонки. Небольшая эффективность. Чрезвычайно низкая пропускная способность, и поэтому высокая эффективность достигается только с очень большим трудом. Эффективность понижается с ростом сечения (почему?)
Колонка Вигре (елочный дефлегматор) (рис. 56)	24 12 12	510 294 54	11,5 7,7 5,4	Подобна полым трубкам, но, поскольку поверхность больше, обладает несколько лучшей эффективностью, большим рабочим объемом и падением давления. Пригодна для вакуумной и полумикроперегонки
Колонка, заполненная стеклянными шариками диаметром 3 мм	24	100—800	6,0	Высокая пропускная способность при нормальном давлении. Эффективность в достаточно широком интервале не зависит от пропускной способности. Большой рабочий объем. Непригодна для вакуумной и полумикроперегонки
Колонка с седловидной (фарфоровой) насадкой (рис. 58, в) размером 4×4 мм	30	400	5,3	Для перегонки в условиях грубого вакуума более пригодна, чем колонки с другими упомянутыми здесь насадками (меньше сопротивление потоку паров). Высокая пропускная способность. Большой рабочий объем
6×6 мм	30	400	8,2	
Колонка, заполненная кольцами Рашига размером 4,5×4,5 мм (рис. 58, а)	24 24 24	600 500 400	8,2 7,6 7,0	Среди колонок с насадками имеет наименьшую эффективность. Малоприспособна для перегонки в вакууме. Большой рабочий объем
Колонка с насадкой из спиралек (рис. 58, б) размером 2×2 мм	24	500	1,95	Высокая эффективность. Средняя пропускная способность. Большое падение давления. Большой рабочий объем
4×4 мм	24	500	2,86	

Продолжение табл. 5

Тип колонки	Диаметр, мм	Пропускная способность, мл/ч	ВЭТТ, см	Примечания
Колонка Бруна (20 практических тарелок) (рис. 57)	25	400	15 теор. тарелок	Для перегонки больших количеств (>1 л) при нормальном давлении. Непригодна для перегонки в вакууме. Высокая пропускная способность
Роторная колонка (с вращающейся лентой)	5	50—100	$\sim 2,5$	Для перегонки в аналитических целях и полумикроперегонки. Рабочий объем и падение давления очень невелики. Хорошо подходит для перегонки в вакууме

колонку асбестовым шнуром, стекло- или шлаковатой, надеть на нее «рубашку» из пенопласта или поместить в стеклянную трубку, создав тем самым воздушную рубашку (рис. 56).

Гораздо лучшей защитой от теплопотерь служит вакуумная посеребренная или электрическая рубашка. Последняя должна полностью компенсировать тепловые потери, но не нагревать колонку. Температуру рубашки поэтому поддерживают немного ниже температуры внутри колонки.

Необходимое для разделения смеси флегмовое число можно найти графически, используя способы, изложенные в разд. А, 2.3.3.1. Для лабораторных целей оптимальное флегмовое число примерно равно числу теоретических тарелок, необходимых для разделения смеси. Если колонка имеет больше теоретических тарелок, чем это требуется для разделения, то можно выбрать меньшее флегмовое число. Для установления определенного флегмового числа служат *головки колонок*. Без такой головки вообще можно обойтись только при выполнении очень легких задач по разделению смесей (например, если разность температур кипения превышает 40°C , а степень чистоты дистиллята должна составлять не более 95%). Наибольшее распространение имеют головки с полной конденсацией паров (рис. 56). Конденсат в таких головках с помощью крана просто и для большинства целей достаточно хорошо разделяется на дистиллят и флегму. Флегмовое число определяется довольно точно как отношение числа капель, стекающих с капельников 1 и 2 (рис. 56). Регулировка флегмового числа облегчается, если кран имеет насечку (рис. 24).

В технике вместо головок колонок часто используют так называемые *дефлегматоры*. Они действуют как холодильники и конденсируют часть паров раньше, чем последние достигнут верхнего конца колонки. Пар, не сконденси-

ровавшийся в дефлегматоре, направляется в нисходящий холодильник. Поскольку в дефлегматоре частично конденсируется более высококипящая часть паров, он обладает некоторым разделяющим действием (порядка нескольких теоретических тарелок). Установление определенного флегмового числа при использовании дефлегматоров очень затруднено, и поэтому они почти не применяются в лабораториях. Однако для определенных целей (например, при отгонке низкокипящего вещества из реакционной смеси) известную пользу может принести применение так называемой *насадки Хана* (рис. 59), которая работает по принципу дефлегматора. Сосуд А заполняют жидкостью, температура кипения которой близка к температуре кипения отгоняемого вещества; в простейшем случае этот сосуд заполняют самим отгоняемым веществом.

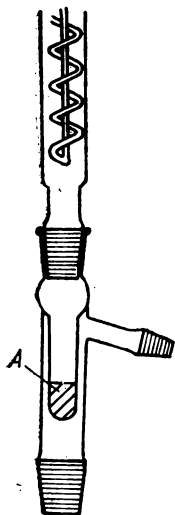


Рис. 59. Насадка Хана.

2.3.4. Перегонка с водяным паром

Упругость паров над смесью двух взаиморастворимых жидкостей определяется упругостями паров отдельных компонентов по закону Рауля [уравнение (А.3)]. Упругость паров над смесью, если только не образуется азеотропная смесь, лежит между упругостями паров чистых компонентов, а температура кипения смеси находится между их температурами кипения. Напротив, если два соедине-

ния практически взаимно нерастворимы, то они и не оказывают никакого влияния на упругость паров смеси:

$$\begin{aligned} p_A &= P_A^1, \\ p_B &= P_B, \\ p &= P_A + P_B. \end{aligned} \quad (\text{А.16})$$

Суммарная упругость паров p над гетерогенной смесью определяется просто суммой упругостей паров отдельных компонентов. Таким образом, суммарная упругость паров смеси больше упругости паров каждого отдельного компонента и температура кипения такой смеси всегда ниже температуры кипения наиболее низкокипящего компонента.

Состав дистиллята в этом случае не зависит от абсолютных количеств компонентов. Оба вещества содержатся в дистилляте в количествах, пропорциональных упругостям их паров (при температуре кипения смеси):

$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{P_A}{P_B}. \quad (\text{А.17})$$

Однако уравнение (А.17) в большинстве случаев можно считать лишь приближенным, так как допущение, что жидкости совершенно взаимно нерастворимы, не совсем справедливо.

¹⁾ Приняты те же обозначения, что и в уравнении (А.3).

Наиболее важным примером такой двухфазной перегонки, встречающимся на практике, является *перегонка с водяным паром*. Вещество, весьма малорастворимое в воде, перегоняют в смеси с водой или пропускают в такую смесь водяной пар. Таким образом

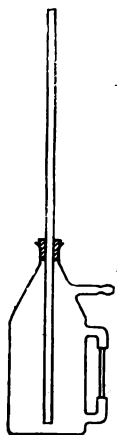


Рис. 60. Парообразователь.

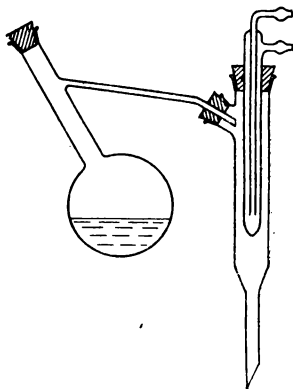


Рис. 61. Прибор для перегонки с водяным паром малых количеств веществ.

можно успешно перегонять вещества, температура кипения которых лежит значительно выше 100°C .

Перегонку с водяным паром проводят в приборе, изображенном на рис. 42, заменив капилляр трубкой для ввода пара. Эта труб-

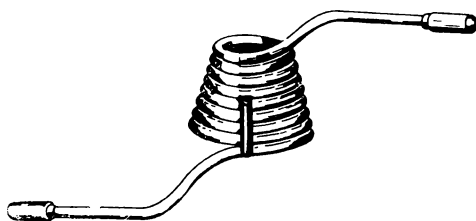


Рис. 62. Пароперегреватель.

ка должна доходить почти до дна колбы, в которой находится перегоняемое вещество. Для перегонки через колбу пропускают интенсивный ток пара. Водные растворы целесообразно предварительно нагреть почти до температуры кипения и нагревать (особенно при длительной перегонке) содержимое колбы также и во время пропускания водяного пара. Это позволит избежать чрезмерного увеличения объема перегоняемой смеси.

При перегонке с водяным паром следует применять только эффективные холодильники, так как теплота конденсации водяного пара весьма велика. Перегонку продолжают обычно до тех пор, пока дистиллят не перестанет разделяться на два слоя. Затем отсоединяют источник водяного пара и только потом прекращают подачу пара (почему?). Если в лаборатории нет специального паропровода, водяной пар для перегонки можно получить в круглодонной колбе с барометрической трубкой или в специальном металлическом парообразователе (паровике) (рис. 60).

Малые количества веществ можно перегонять с водяным паром в приборе, изображенном на рис. 61. При этом обычно не требуется дополнительного источника пара, вполне достаточно нагреть смесь вещества с водой до кипения.

Для перегонки веществ, упругость паров которых при 100°C столь незначительна, что они плохо перегоняются (или совсем не перегоняются) с водяным паром, можно использовать перегретый водяной пар. *Пароперегреватели* (рис. 62) включают между парообразователем и колбой для перегонки и нагревают горелкой до необходимой температуры. Колбу для перегонки помещают в нагревательную баню, температуру которой поддерживают примерно на 10°C выше температуры подаваемого пара.

2.3.5. Перегонка азеотропных смесей

Многие вещества образуют азеотропные смеси, т. е. при определенном соотношении компонентов смесь имеет максимальную большую или минимально малую температуру кипения (табл. 6). Азеотропную смесь невозможно разделить перегонкой на отдельные компоненты, так как жидкость и пар над ней имеют одинаковый состав (разд. А, 2.3.3 и рис. 52). Из числа известных азеотропных смесей можно назвать, например, постоянно кипящую бромистоводородную кислоту (т. кип. 126°C, максимум температуры кипения) и 96%-ный этиловый спирт (т. кип. 78,15°C, минимум температуры кипения).

Образование азеотропной смеси можно использовать для извлечения одного вещества из смеси. Важное значение имеет *азеотропная сушка*, при которой к высушиваемому соединению добавляют по возможности мало смешивающееся с водой на холоду вещество, образующее с водой азеотропную смесь (например, бензол). Затем нагревают смесь до кипения в приборе, изображенном на рис. 63, а. Вода образует с бензолом азеотропную смесь (т. кип. 69°C) и при охлаждении отделяется в виде капель; выделившуюся воду сливают из градуированной трубки водоотделителя.

Таким образом можно легко определить момент окончания отгонки воды и ее количество. Точно так же можно наблюдать за течением химических реакций, при которых выделяется вода. По-

Таблица 6

Наиболее часто встречающиеся азеотропные смеси

Азеотропная смесь	Температура кипения компонентов, °С		Состав азеотропной смеси, масс. %	Температура кипения азеотропной смеси, °С
Вода — этанол	100	78,3	4 96	78,15
Вода — этилацетат	100	78	9 91	70
Вода — муравьиная кислота	100	100,7	23 77	107,3
Вода — диоксан	100	101,3	20 80	87
Вода — четыреххлористый углерод	100	77	4 96	66
Вода — бензол	100	80,6	9 91	69,2
Вода — толуол	100	110,6	20 80	84,1
Этанол — этилацетат	78,3	78	30 70	72
Этанол — бензол	78,3	80,6	32 68	68,2
Этанол — хлороформ	78,3	61,2	7 93	59,4
Этанол — четыреххлористый углерод	78,3	77	16 84	64,9
Этилацетат — четыреххлористый углерод	78	77	43 57	75
Метанол — четыреххлористый углерод	64,7	77	21 79	55,7
Метанол — бензол	64,7	80,6	39 61	48,3
Хлороформ — ацетон	61,2	56,4	80 20	64,7
Толуол — уксусная кислота	110,6	118,5	72 28	105,4
Этанол — бензол — вода	78,3	80,6 100	19 74 7	64,9

стоянно отгоняя воду из реакционной смеси, можно сместить равновесие химической реакции в желательном направлении. Для отделения воды при работе с малыми количествами веществ может служить насадка Тилепапе с соответствующим вкладышем (рис. 65, а).

Наиболее часто для отделения воды при азеотропной сушке применяют бензол, толуол, ксилол, хлороформ, четыреххлористый углерод. Поскольку два последних растворителя тяжелее воды, для них следует использовать водоотделитель, изображенный на рис. 63, б. До начала нагревания градуированную трубку заполняют соответствующим растворителем, засасывая его. Для отгонки больших количеств воды удобнее пользоваться приспособлением,

показанным на рис. 63, в, в котором возможен постоянный сток воды, выделяющейся при азеотропной перегонке. Этот прибор работает безукоризненно только в том случае, если он установлен строго вертикально и перед отгонкой был заполнен дистиллятом (почему?).

Перечисленные выше растворители можно сушить (при не слишком высоких требованиях относительно их влажности) также и при помощи перегонки; при этом первые мутные части дистиллята отбрасывают.

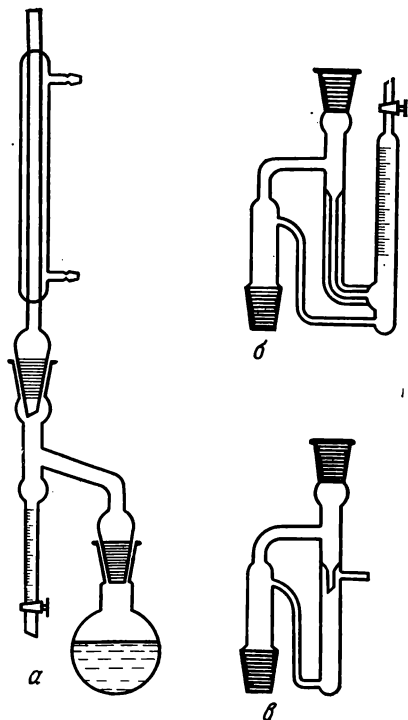


Рис. 63. Приспособления, используемые при перегонке азеотропных смесей.

а — прибор для перегонки с водоотделителем в виде градуированной трубки; б и в — другие типы водоотделителей.

2.4. СУБЛИМАЦИЯ (ВОЗГОНКА)

Упругость пара твердых веществ также растет при повышении температуры. Многие вещества можно перевести в газовую фазу, не расплавляя их, при конденсации пара происходит непосредственно образование твердой фазы. В этом случае говорят о сублимации (возгонке).

Точкой возгонки считают температуру, при которой упругость пара твердого вещества равна внешнему давлению. При этой температуре кристаллы испаряются не только с поверхности, но и по всему объему, что сопровождается растрескиванием и тем самым может привести к загрязнению сублимата. Поэтому возгонку осуществляют обычно при температурах ниже точки возгонки, так чтобы упругость пара оставалась ниже внешнего давления.

Разделяющее действие, достигаемое при возгонке для веществ, упругости паров которых мало отличаются, как правило, невысоко.

Примитивно простой прибор для возгонки состоит из фарфоровой чашки и поставленной на нее стеклянной воронки (рис. 64, а). Диаметр воронки должен быть немного меньше диаметра чашки. Трубку воронки неплотно закрывают ватой. Чтобы сублимат не попадал обратно в чашку, ее покрывают круглым бумажным фильтром, в котором в нескольких местах сделаны отверстия. Для

малых количеств веществ удобно использовать приспособление, показанное на рис. 64, б.

Вещества, которые не возгоняются или очень медленно возгоняются при атмосферном давлении, часто возгоняются под уменьшенным давлением. Для этого используют прибор, изображенный на рис. 64, в. При открывании прибора необходимо избегать встря-

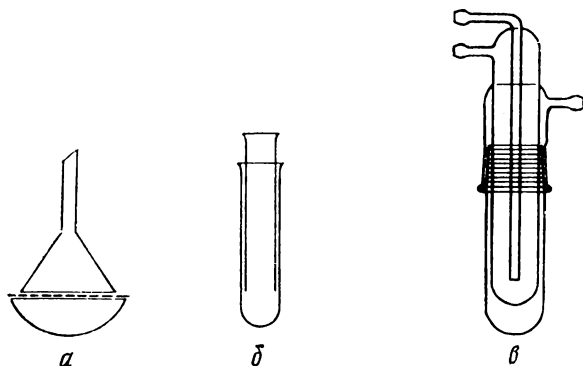


Рис. 64. Приборы для возгонки.

хивания (прогреть шлиф!), чтобы не вызвать опадения сублимата с «охлаждающего пальца».

Охлаждающая поверхность «пальца» должна быть по возможности незначительно удалена от нагреваемого пространства, где происходит возгонка (более высокая скорость возгонки!). Возгонка происходит только с поверхности вещества, и поэтому препарат надо очень тонко измельчать. При повышении температуры можно достигнуть более высокой скорости возгонки, но при этом образуются мелкокристаллические и в большинстве случаев менее чистые сублиматы.

Возгонка имеет ряд преимуществ по сравнению с перекристаллизацией: как правило, при возгонке получают очень чистые препараты и, кроме того, этот метод очень удобен при очистке малых количеств.

2.5. ЭКСТРАКЦИЯ, РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Под экстракцией понимают перевод вещества из одной жидкой фазы, в которой оно растворено или суспендировано, в другую жидкую фазу. Этот перевод возможен потому, что распределение

вещества между двумя фазами¹⁾ характеризуется определенным соотношением.

Распределение растворенного вещества между двумя жидкими фазами определяется законом распределения Нернста:

$$\frac{c_A}{c_B} = K, \quad (\text{A.18})$$

т.е. в состоянии равновесия отношение концентраций c вещества, которое растворено в двух несмешивающихся жидких фазах А и В, при определенной температуре является величиной постоянной (коэффициент распределения K). В приведенной форме закон Нернста применим только для небольших концентраций (идеальные условия) и в тех случаях, когда растворенное соединение имеет в обеих фазах одинаковую степень ассоциации. Следовательно, экстракция легко осуществима, если растворимость данного соединения в экстрагенте значительно выше, чем в фазе исходного растворителя, и коэффициент распределения, таким образом, значительно отличается от 1.

Для веществ с коэффициентом распределения $K < 100$ ²⁾ уже недостаточно простой однократной экстракции. В этом случае повторяют экстракцию несколько раз, используя свежие порции растворителя.

Два вещества (с коэффициентами распределения K_1 и K_2) в идеальном случае распределяются между двумя жидкими фазами независимо друг от друга. Если различие в величинах их коэффициентов распределения достаточно велико, то такие вещества можно разделить просто при помощи экстракции.

Для оценки трудности разделения введен фактор разделения β ³⁾:

$$\beta = \frac{K_1}{K_2} \quad (\text{A.19})$$

(ср. с относительной летучестью α при перегонке [уравнение (A.7)]).

Оба вещества могут быть удовлетворительно разделены простой экстракцией только тогда, когда $\beta \geq 100$. Для разделения смесей с $\beta \leq 100$ следует применять методы дробной экстракции (разд. А.2.5.3).

Подобных же отношений нужно ожидать при распределении вещества между двумя любыми фазами. Массообмен веществ при всех способах распределения возможен только на поверхности раздела фаз. Чтобы ускорить установление равновесия, необходимо по возможности увеличить поверхность соприкосновения фаз. Жидкости для этого встряхивают или смешивают продавливанием через пористые фильтры. Твердые вещества перед экстракцией тонко измельчают. Тем не менее во многих случаях, особенно если в распределении участвует твердая фаза, равновесное состояние так и не достигается.

2.5.1. Экстракция твердых веществ

2.5.1.1. Однократная простая экстракция

Вещество нагревают с растворителем в колбе с обратным холодильником, фильтруют при нагревании или декантируют. С не-

¹⁾ Термин «распределение» в научной литературе имеет и более широкий смысл: распределение между двумя фазами любой природы (а в частном случае это распределение между двумя жидкими фазами).

²⁾ Если при определении K по уравнению (A.18) концентрация вещества в растворителе-экстрагенте обозначена c_A .

³⁾ Фактор разделения всегда больше или равен 1, т.е. находят отношение большего коэффициента распределения к меньшему.

большими количествами вещества работают в пробирке с погруженным в нее «охлаждающим пальцем», который играет роль воздушного холодильника.

2.5.1.2. Многократная простая экстракция

Для более полной экстракции следует, как правило, описанную операцию повторить неоднократно¹⁾. Для этого целесообразно применять специальные автоматически работающие приборы. Эти приборы состоят из колбы, насадки-экстрактора и обратного холо-

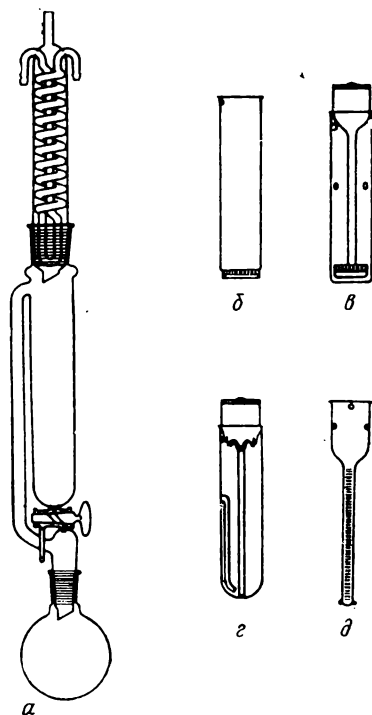


Рис. 65. Насадка Тилепане (а) и разные вкладыши к ней (б — д).

дильника. Находящийся в колбе растворитель частично испаряется; конденсат стекает на вещество, подвергаемое экстракции и находящееся в экстракционной гильзе, проходит через него и стекает обратно в колбу. При этом концентрация выделяемого компонента в растворителе возрастает.

¹⁾ Неоднократная экстракция применяется часто в лабораторной практике для выделения веществ из природного сырья. См., например, получение кофеина из кофе или чая [Conner R. O. J. Chem. Educ., 1965, 42, 492].

Насадки для экстракции. Насадка Тилепане (рис. 65, а) действует по принципу проточного экстрактора, т. е. вещество непрерывно промывается стекающим из холодильника сконденсированным, но еще горячим растворителем; экстракт непрерывно стекает в колбу ¹⁾. После окончания экстракции избыточный растворитель



Рис. 66. Экстрактор Сокслета.

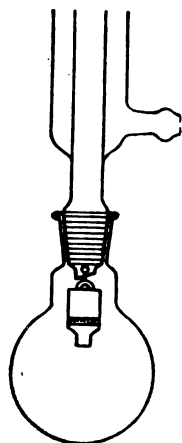


Рис. 67. Прибор для полумикроэкстракции.

можно при закрытом кране отогнать из колбы в насадку и слить его через боковой отвод насадки экстрактора.

Насадку Тилепане с различными вкладышами можно использовать, кроме того, и для других целей, например для извлечения веществ легкими или тяжелыми растворителями из другой жидкой фазы для измерения количества азеотропно отгоняющейся воды (рис. 63, в—д и разд. А, 2.3.5).

Экстрактор Сокслета (рис. 66) отличается от экстрактора Тилепане наличием боковой сифонной трубки, через которую экстракт сливается в колбу периодически только тогда, когда уровень жидкости в насадке поднимется до верхнего колена сифона. Вещест-

¹⁾ В этом плане экстрактор Сокслета не является прибором непрерывного действия.

во, подвергаемое экстракции, должно быть тяжелее, чем растворитель.

Для экстракции в полумикромасштабе или для экстракции высококипящими растворителями в качестве экстракционной гильзы применяют *пористый стеклянный фильтр* (рис. 67). Его закрепляют под холодильником таким образом, чтобы его омывали горячие пары растворителя в колбе и одновременно промывал стекающий из холодильника еще теплый растворитель. Для экстракции полумикроколичеств веществ можно использовать и вышеописанные экстракторы меньшего размера.

2.5.2. Экстракция жидкостей

Экстракция соединений из растворов (большей частью из водных) является очень важной и одной из обязательных операций препаративной работы по органической химии. Дискретная экстракция обозначается как встряхивание, непрерывная экстракция — как перколяция.

2.5.2.1. Извлечение веществ из растворов или суспензий

Водный раствор (или реже суспензию) смешивают в делительной воронке (рис. 68) с экстрагентом-растворителем (объем которого равен $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{3}$ общего объема раствора). Если растворитель огнеопасен, следует погасить все близко расположенные горелки с открытым пламенем. Делительная воронка должна быть заполнена не больше чем на $\frac{2}{3}$. Воронку закрывают пробкой и сначала осторожно взбалтывают, прочно удерживая пробку и кран делительной воронки. Затем делительную воронку переворачивают краном вверх и, осторожно открывая кран, выпускают образующиеся пары. Осторожное встряхивание с периодическим выпуском паров продолжают до насыщения пространства над жидкостью в делительной воронке парами растворителя, и когда давление внутри воронки сравняется с внешним, только после этого переходят к энергичному встряхиванию в течение 1—2 мин.

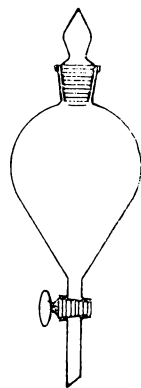


Рис. 68. Делительная воронка.

При работе с сильноокислыми, щелочными или раздражающими веществами необходимо надевать защитные очки!

После отстаивания разделяют образующиеся два слоя. Нижний слой сливают через кран делительной воронки, а верхний всегда выливают через верхнее отверстие. В сомнительных случаях надо

уточнить, какой из двух слоев представляет собой водную фазу; для этого отбирают несколько капель из фаз и добавляют их в пробирку с водой. При относительно высокой растворимости экстрагируемого вещества в воде водный слой можно насытить сернокислым аммонием или поваренной солью. Некоторые системы склонны к образованию эмульсий. В таком случае смесь в делительной воронке не встряхивают, а только слегка взбалтывают, покачивая воронку. Образующуюся эмульсию можно разрушить, добавляя противовспенивающее средство или амиловый спирт, насыщая водную фазу поваренной солью или фильтруя раствор. Однако самое надежное средство — оставить стоять смесь для расслаивания на продолжительное время.

Ниже перечислены наиболее распространенные экстрагенты.

Экстрагенты-растворители легче воды. Диэтиловый эфир (низкая температура кипения, *огнеопасен, склонен к образованию взрывоопасных перекисей*, слабо—примерно до 8% — растворим в воде); бензол (*огнеопасен! ядовит, работать только под тягой!*).

Экстрагенты-растворители тяжелее воды. Металленхлорид (низкая температура кипения, $+41^{\circ}\text{C}$), хлороформ, четыреххлористый углерод (не огнеопасен).

При простой однократной экстракции встряхиванием можно добиться установления распределения, полностью соответствующего равновесным условиям, только в особо благоприятных случаях; при этом в экстракт переходит лишь определенное количество вещества, отвечающее закону Нернста, что зависит от количества экстрагента и концентрации экстрагируемого вещества в растворе. Поэтому экстракцию следует повторять несколько раз. Вещества, плохо растворимые в воде, экстрагируют двумя-четырьмя порциями растворителя, для хорошо растворимых в воде соединений экстракцию надо повторять много раз. В подобных случаях лучше использовать непрерывную экстракцию.

Целесообразнее проводить экстракцию несколько раз, используя небольшие количества растворителя, чем пытаться извлечь вещество при однократной экстракции большим объемом растворителя. Для того чтобы определить, закончен ли процесс экстракции, небольшое количество последней порции экстракта помещают на часовое стекло и испаряют растворитель. Конец извлечения окрашенных веществ обычно определяют по отсутствию окраски у очередной порции экстракта.

Экстракт, как правило, следует очистить от посторонних веществ, чаще всего кислот или оснований. Для этого его промывают, т. е. встряхивают несколько раз с разбавленными водными растворами щелочей (обычно соды или бикарбоната натрия) или кислот, а затем несколько раз промывают водой.

Всегда следует иметь в виду, что при промывании экстракта содой может выделяться углекислый газ и давление в делительной воронке может повыситься, поэтому выделяющийся газ надо осторожно выпускать через кран¹⁾.

После всех операций экстракт высушивают подходящими осушителями (разд. А,1.10.2).

2.5.2.2. Непрерывная экстракция

Применяя экстракторы непрерывного действия (перколяторы) (рис. 69 и 70), можно извлекать вещество из жидкой фазы неболь-

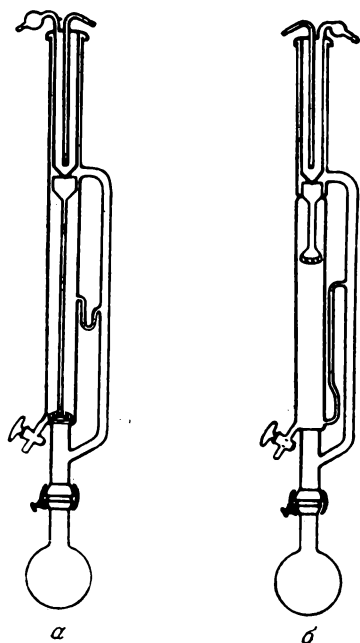


Рис. 69. Перколяторы.

a — если экстрагент легче раствора, из которого происходит экстракция; *б* — если экстрагент тяжелее этого раствора.

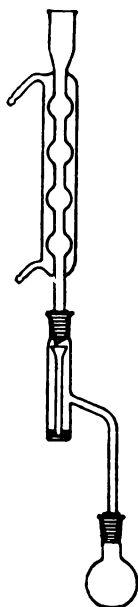


Рис. 70. Полумикроперколятор Кутшера — Штейделя.

шим количеством растворителя. Растворитель при этом испаряют в колбе и конденсируют его пары в обратном холодильнике. Конденсат в виде мелких капель проходит через раствор, постепенно обогащаясь экстрагируемым веществом, и стекает через перелив

¹⁾ Следует принимать те же меры предосторожности, которые описаны в начале этого раздела. — *Прим. перев.*

обратно в колбу. Таким образом оказывается возможным извлекать вещества с коэффициентом распределения $K < 1,5$.

Необходимо обратить внимание, что при нагревании объем жидкости увеличивается. Поэтому никогда нельзя заполнять до перелива холодной нижней фазой патрон экстрактора при работе с легкими растворителями-экстрагентами (рис. 69, 70). В экстракторы для тяжелых растворителей (рис. 69, б) сначала надо налить немного тяжелой нижней фазы, а затем добавить раствор, подлежащий экстракции (почему?).

Для работы в полумикромасштабе пригодна насадка Тилепапе с соответствующими вкладышами (рис. 65, б, в). Кроме того, применяют также перколяторы уменьшенного размера (рис. 70), принцип действия которых такой же, как приборов, изображенных на рис. 69.

2.5.3. Противоточное распределение

Противоточным (дробным) распределением называют многоступенчатую экстракцию, при которой обе жидкости (экстрагируемая и экстрагирующая) движутся в противоположном направлении и постоянно находятся в состоянии равновесия. При этом экстракт, частично обогащенный экстрагируемым веществом, смешивается с новыми порциями раствора, из которого происходит извлечение, а раствор, уже частично проэкстрагированный, смешивается со свежим растворителем.

Этот метод имеет практическое значение для разделения веществ с фактором разделения, лишь несколько большим единицы.

Противоточное распределение и простая экстракция относятся друг к другу так же, как ректификация к простой перегонке. Понятие ступени разделения имеет аналогичное значение.

Получить представление о поведении вещества в условиях противоточного распределения можно из рис. 71. В первом сосуде (например, в делительной воронке) 100 частей растворенного экстрагируемого вещества (нижняя фаза) обрабатывают равным объемом экстрагента растворителя (верхняя фаза S_0)¹⁾. Затем смесь встряхивают (на схеме обозначено двойной стрелкой) до установления равновесия. Если коэффициент распределения $K=1$, в верхней и нижней фазах после этого окажутся равные количества (по 50 частей) экстрагируемого вещества. Этим заканчивается первая ступень распределения. Верхнюю фазу переносят в следующий сосуд и экстрагируют ею новую порцию нижней фазы (U_1), а нижнюю фазу, содержащую экстрагируемое вещество, экстрагируют новой порцией верхней фазы (S_1). Этот процесс называют *первым переносом*. После того как равновесие установится, вновь разделяют и переносят фазы в следующие сосуды (*второй перенос*) и т. д. После трех переносов в первом и четвертом сосудах находится по 12,5 части вещества, а во втором и третьем — по 37,5 части. Таким образом максимальное количество вещества накапливается в средних сосудах. Для большого числа сосудов получают колоколовидную кривую (рис. 72, пунктирная кривая).

Если коэффициент распределения не равен 1, то максимальное количество вещества будет находиться в сосуде с большим ($K=3$) или меньшим ($K=0,33$) номером (рис. 72). К таким же результатам приходят и в том случае, когда в исходном растворе содержатся одновременно оба вещества, коэффициенты

¹⁾ Фазы должны быть всегда взаимно насыщены.

распределения которых равны соответственно 0,33 и 3, т. е. эти вещества разделяются при экстракции.

Результаты распределения можно предварительно достаточно точно рассчитать, если распределение не осложняется побочными процессами (например, та-

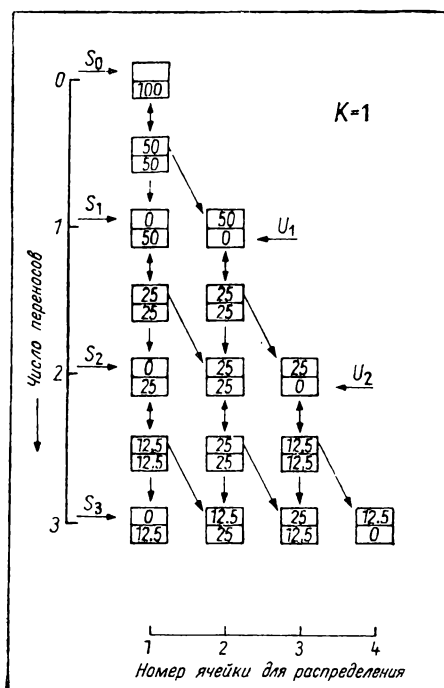


Рис. 71. Схема дробного распределения.

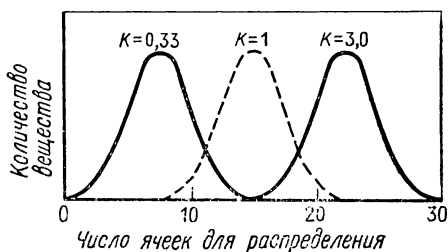


Рис. 72. Кривые распределения.

кими, как образование ассоциатов, взаимодействие между веществами или между ними и растворителем).

Практически известные методики для противоточной экстракции различаются между собой тем, что обе фазы переносятся из одного сосуда в другой.

либо непрерывно, либо отдельными порциями. Они могут различаться также и тем, что подлежащий экстракции материал вводят весь сразу в начале процесса или постепенно, на каждой отдельной ступени. Различие касается также места подачи этого материала в систему сосудов: в начале или в середину системы. Вышеописанный способ противоточной экстракции отдельными порциями позволяет гарантировать достижение состояния равновесия на каждой ступени, соответствующее аналитической точности (*распределение по Крейгу*). Наиболее эффективного разделения можно достигнуть, если добавлять на каждой ступени распределения небольшие порции вещества в средние сосуды системы (*распределение по О'Киффу*). На практике используют автоматические приборы для распределения с несколькими сотнями распределительных ячеек (ступеней). Более подробно с этими методами можно ознакомиться по оригинальной литературе (см. список в конце главы).

2.5.4. Распределительная хроматография

При распределительной хроматографии смеси веществ, в соответствии с приведенной схемой дробного распределения, происходит их распределение между подвижной и нанесенной на носитель (целлюлозу, кизельгур, силикагель, крахмал и т.д.) неподвижной фазами. Таким образом, в данном случае речь идет об особом случае дробного распределения¹⁾. Число ступеней разделения и тем самым разделяющее действие при этом очень высоко. Распределительная хроматография — преимущественно аналитический метод, однако ее применение описано и в препаративной химии.

2.5.4.1. Хроматография на бумаге

Хроматография на бумаге является микрометодом. В качестве носителя неподвижной фазы применяют чистую целлюлозу в виде специальной фильтровальной бумаги. Она должна обладать высокой чистотой и очень равномерной плотностью. Отдельные сорта различаются между собой толщиной и впитывающей способностью. Неподвижной фазой в большинстве случаев служит постоянно присутствующая в целлюлозе вода. Однако неподвижной фазой на бумаге может быть и другой растворитель (силиконовое и парафиновое масло, петролейный эфир). Вещество наносят в определенной точке на бумагу (точка старта). Разделение происходит при движении подвижной фазы (проявлении). Экспериментально хроматографию на бумаге осуществляют в закрытом сосуде, атмосфера в котором должна быть насыщена парами всех компонентов применяемой системы растворителей.

Важнейшие методы проявления хроматограмм представлены в табл. 7.

¹⁾ Помимо «чистого» процесса распределения определенную роль играют также адсорбция и ионный обмен, обусловленные свойствами носителей.

Хроматография на бумаге

Метод	Бумага до и после проявления	Прибор	Преимущества	Недостатки
Восходящая хроматография. Бумага погружается нижним концом в подвижную фазу. Подъем жидкости происходит под действием капиллярных сил			Прибор прост, возможна количественная оценка результатов	Сила тяжести и капиллярные силы действуют в противоположных направлениях; скорость засасывания после подъема до 20 см сильно падает. Применяется для веществ, имеющих достаточно большие различия в значениях R_F
Нисходящая хроматография. Бумага погружается в подвижную фазу верхним концом. Стекающие жидкости проникают под действием силы тяжести		<p>Прочная хроматограмма</p>	Быстрое прохождение подвижной фазы; отсутствуют ограничения для пробега пятен (точная хроматограмма); возможно разделение веществ с незначительно отличающимися значениями R_F и количественная оценка результатов	Прибор сложнее, чем для восходящей хроматографии
Радиально-горизонтальная хроматография. Подвижная фаза непрерывно наносится в центр круглого листа бумаги			Быстрое выполнение, зоны узки и резко очерчены; большая полнота разделения, чем для переносных методов	Возможна только качественная оценка результатов; применение «свидетелей» возможно лишь при так называемом «секторном методе» (т.е. при делении бумаги на секторы, см. второй столбец)

Положение пятен веществ по окончании хроматографирования и проявления характеризуют значениями R_F (Ratio of Fronts — отношение фронтов):

$$R_F = \frac{\text{Расстояние от точки старта до середины пятна вещества}}{\text{Расстояние, пройденное фронтом растворителя от точки старта}}. \quad (\text{А. 20})$$

Значение R_F для данного соединения является характеристической величиной. Эти значения для большинства веществ приведены в специальных таблицах и могут применяться при идентификации. Значения R_F существенно зависят от температуры, растворителя и качества бумаги и воспроизводятся часто с очень большим трудом. Поэтому хроматографирование неизвестного соединения выполняют одновременно с соединением заведомо известного строения (свидетелем). Если полученное для последнего экспериментальное значение R_F отличается от указанного в таблице, все полученные значения R_F следует соответственно исправить.

Бумажная хроматография используется для определения степени чистоты различных веществ. Для этого рекомендуется производить хроматографирование интересующих веществ, по крайней мере, используя две системы растворителей.

Ниже описан простейший случай хроматографии на бумаге — восходящая хроматография с водой в качестве неподвижной фазы.

Приготовление подвижной фазы. Компоненты выбранной системы растворителей¹⁾ смешивают в указанном соотношении в делительной воронке. Две несмешивающиеся фазы доводят при помощи встряхивания до взаимного насыщения; в качестве подвижной фазы выступает органическая.

Нанесение вещества. Из бумаги определенного сорта вырезают полоску, размер которой соответствует размерам применяемого для хроматографии цилиндра (однако ее длина не должна превышать 30—35 см). На расстоянии 3 см от нижнего края карандашом наносят маркировочную линию. На этой линии через 2—2,5 см друг от друга и от краев полоски помечают точки старта. Применяемый для анализа раствор вещества в воде или легколетучем органическом растворителе должен иметь примерно 1%-ную концентрацию по каждому компоненту смеси. Специальной пипеткой наносят в каждую точку старта $\sim 2/\text{мм}^3$ раствора (≥ 20 мкг каждого компонента); при этом образуются пятна диаметром около 1 см. (Вместо пипетки можно использовать капилляр, например капилляр для определения температуры плавления.) Затем растворителю дают испариться.

Проявление. На дно цилиндра наливают подвижную фазу (высота слоя ~ 2 см) и подвешивают полоску бумаги таким образом,

¹⁾ Для различных классов веществ применяют соответствующие системы растворителей, как указано в таблицах значений R_F .

чтобы она не касалась ни стенок, ни жидкости. Оставляют ее так висеть в течение ночи, а затем нижний край полоски погружают (по возможности не открывая камеру) на $\sim 0,5$ см в подвижную фазу (см. верхний рисунок табл. 7). После того как растворитель поднимется на 20—25 см, полоску вынимают, отмечают карандашом положение фронта растворителя и хроматограмму высушивают.

Обработка хроматограммы. Если пятна на хроматограмме не окрашены и не флуоресцируют в ультрафиолетовом свете, хроматограмму опрыскивают подходящими реактивами, дающими окрашивание с соответствующими компонентами при помощи пульверизатора (рис. 73).

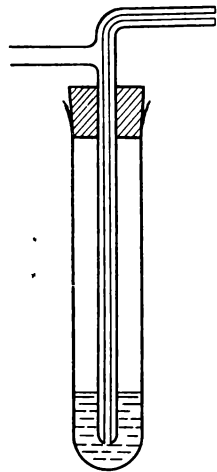


Рис. 73. Пульверизатор для обрызгивания хроматограмм.

2.5.4.2. Распределительная хроматография в колонках

Колонку (рис. 77) наполняют носителем (кieselгeлoм, силикагелем, целлюлозой) в порошокe, содержащим неподвижную фазу, растворяют смесь веществ в подвижной фазе и вносят ее сверху в колонку. После того как раствор впитается, колонку промывают подвижной фазой до тех пор, пока компоненты смеси веществ не образуют в колонке отдельные зоны или пока вещества не окажутся в растворителе, капаящем из нижнего конца колонки (это обнаруживают при помощи соответствующих реакций). Соотношение (массовое) между разделяемой смесью веществ и носителем должно составлять от 1 : 1000 до 1 : 3000.

2.5.4.3. Газовая хроматография

Газовая хроматография является современным высокоэффективным методом разделения, при котором смесь веществ распределяется между неподвижной жидкой фазой и инертным газом; при этом перенос вещества происходит в газовой фазе [газожидкостная распределительная хроматография (ГЖХ)]. Разделению с помощью ГЖХ подвергаются вещества, испаряющиеся без разложения или дающие при разложении идентифицируемые газообразные продукты.

Схема принципа работы газового хроматографа показана на рис. 74.

В разделительной колонке диаметром от 4 до 6 мм находится неподвижная фаза, нанесенная на пористый материал (носитель). В ГЖХ применяются также очень узкие, так называемые капиллярные колонки (диаметр 0,25 мм), в которых отсутствует носитель. Неподвижной фазой в этом случае служит тонкий слой жидкости, покрывающий стенки капиллярной колонки.

При помощи металлической трубки через колонку с постоянной скоростью пропускается газ-носитель (водород, гелий, азот, аргон, двуокись углерода), в который в головке колонки впрыскивается смесь веществ, подлежащих разделению; с потоком газа-носителя вещества проходят через колонку, где они распределяются в соответствии с их коэффициентом распределения между газом и жидкостью. На выходе из колонки при помощи той или иной системы

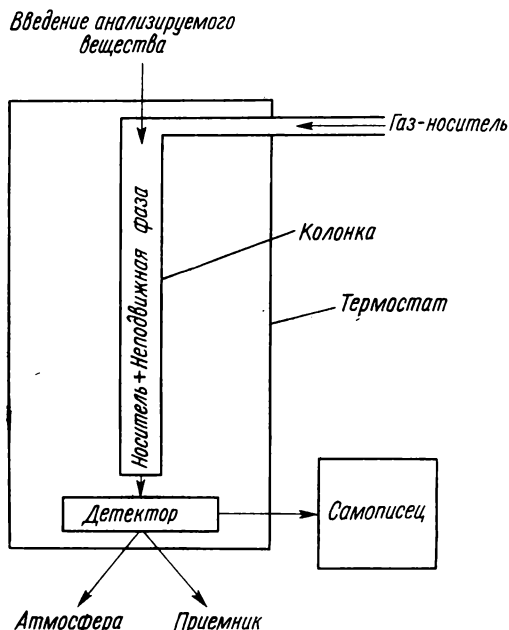


Рис. 74. Схематическое изображение принципа работы газового хроматографа.

детекторов подвергнутые разделению вещества регистрируются и определяются. Рабочая температура (от 0 до 400 °С), поддерживаемая термостатом, подбирается в колонке газового хроматографа в зависимости от температуры кипения компонентов смеси.

В качестве неподвижной фазы применяют органические жидкости с малой упругостью пара (< 1 мм рт. ст. при рабочей температуре колонки), например парафин, силиконовое масло, трикрезилфосфат, диалкилфталат, полигликоли, полиэферы и др. В качестве носителей используются вещества, которые при развитой поверхности имеют малую адсорбционную активность (кизельгур, глины). Эти вещества содействуют значительному увеличению поверхности обмена для разделяемых жидкостей, не нарушая при этом равновесного распределения между газом и жидкостью, обусловленного силами адсорбции.

Для регистрации газообразных компонентов после разделения с помощью детекторов в принципе можно использовать любое физическое свойство газов или паров. Наиболее приемлемым является измерение теплопроводности (детектор теплопроводности, катарометр), а при сгорании (облучении) газа измерение ионизации газа (ионизационный пламенный детектор, ионизационный детектор облучения). Сигналы детектора регистрируются с помощью чувст-

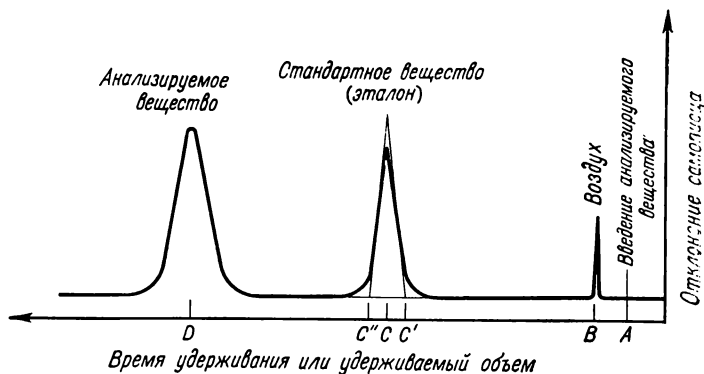


Рис. 75. Газовая хроматограмма (схема).

вительного автоматического самописца. Таким образом получают хроматограмму (рис. 75).

Разделяемые вещества проявляются на хроматограмме в виде пиков (пологих и острых). Площадь пика пропорциональна количеству разделяемого вещества. *Временем удерживания* t_R называют время, проходящее с момента появления на хроматограмме пика воздуха до появления пика с максимальной концентрацией вещества. При постоянной скорости газа-носителя это время соответствует объему, обозначаемому как *удерживаемый объем* V_R . Время удерживания (удерживаемый объем) является для данного вещества характеристической величиной, так же как, например, значение R_F [см. уравнение (А.20)]. В практической газовой хроматографии вместо абсолютного значения удерживания имеют дело с *относительным удерживанием*, которое определяют с помощью соединения, прибавляемого к определяемым веществам и выступающего в качестве стандарта:

$$R_{\text{отн}} = \frac{\overline{BD}}{\overline{BC}}. \quad (\text{А.21})$$

Аналогично процессам ректификации эффективность разделения колонки для ГЖХ оценивают числом теоретических тарелок n

(разд. А,2.3.3.1), которое увеличивается с удлинением колонки. Кроме того, n зависит от ряда других параметров, таких, как тип и количество неподвижной фазы, температура колонки, скорость подачи газа-носителя, а также от его природы и давления. В случае постоянных условий опыта

$$n = 16 \left(\frac{t_R}{C'C''} \right)^2. \quad (\text{A.22})$$

У продажных газовых хроматографов при длине колонки 2 м эффективность разделения соответствует 2000 теоретических тарелок. При использовании капиллярных колонок длиной до 30 м эффективность разделения возрастает в 10—20 раз. Для прецизионных приборов она может достигать 500 000 теоретических тарелок.

Эффективность колонки в большой степени зависит от выбора подходящей неподвижной фазы. При этом следует руководствоваться следующими правилами: смесь веществ с неполярными молекулами можно разделить, используя жидкую фазу, молекулы которой также неполярны, причем последовательность разделения соответствует температуре кипения разделяемых веществ.

На неполярной жидкой фазе полярные молекулы перемещаются быстрее, чем неполярные. С увеличением полярности неподвижной жидкой фазы полярные компоненты удерживаются сильнее, чем неполярные (если эти компоненты имеют одну и ту же температуру кипения).

Так, для разделения углеводов и их производных, молекулы которых обладают малой полярностью (например, галогенпроизводных углеводов), вполне пригодны парафиновые и силиконовые масла и трикрезилфосфат; напротив, диалкилфталаты рекомендуется применять для разделения кислородсодержащих соединений (простых и сложных эфиров, альдегидов, кетонов и др.). Смеси, содержащие воду, хорошо разделяются на полигликолях.

Если селективность неподвижной жидкой фазы (т. е. ее способность различным образом удерживать вещества, имеющие одинаковые температуры кипения, но отличающиеся своей химической структурой) является недостаточной, для разделения этих веществ используют колонки с неподвижными фазами различной полярности.

Газовая хроматография применяется для качественного и количественного анализа смесей органических веществ. Важнейшей задачей при качественном анализе органических соединений является идентификация и определение степени чистоты веществ; в последнем случае органическое соединение хроматографируют по крайней мере дважды на двух неподвижных фазах различной полярности. Если в обоих случаях на хроматограмме появляется только один пик, то вещество в общем можно рассматривать как индивидуальное.

Выполняя идентификацию веществ, предварительно определяют относительное удерживание этих веществ. В качестве стандартного соединения вполне пригодны *n*-пентан или другие углеводороды. Сравнение экспериментальных значений относительных удерживаний с табличными данными часто позволяет сделать вывод о строении анализируемых веществ. Вероятность ошибочного вывода сводится к минимуму при повторном разделении смеси на неподвижной фазе с иной полярностью. При добавлении к идентифицируемому веществу аутентичного соединения значительно повышается надежность полученных данных. В последнее время для количественного анализа фракций, получаемых с помощью газовой хроматографии, используют масс-спектроскопию (разд. А,3.7); в этом случае на выходе газового хроматографа устанавливают масс-спектрометр.

Для количественной оценки хроматограммы в первом приближении можно использовать соотношение площадей пиков.

Если предположить, что а) число компонентов в пробе соответствует числу выделенных фракций (пиков); б) показания детектора находятся в линейной зависимости от количества пробы; в) в анализируемой смеси речь идет о химически родственных соединениях, то площади (F_i) относятся друг к другу как массы компонентов (m_i), выраженные в процентах:

$$m_i = \frac{100F_i}{\sum_i F_i}. \quad (\text{A.23})$$

Площади пиков определяют простейшим способом по методу треугольника [площадь пика равна площади равнобедренного треугольника с высотой h_i и полушириной b_H (рис. 76), т. е. $F_i = h_i b_H$].

Другими обычными методами для определения площадей пиков являются: 1) вычисление их¹⁾, 2) взвешивание бумаги, вырезанной из хроматограммы по контурам кривой, образующей пик, 3) измерение при помощи электромагнитного интегратора.

Абсолютную концентрацию одного или нескольких компонентов в анализируемой пробе можно определить, используя либо внешнюю (построение калибровочной кривой), либо внутреннюю калибровки (метод внутреннего эталона). Последний основан на том, что к анализируемой смеси добавляют определенное количество принятого за стандарт соединения²⁾. Из соотношения площадей получают массовые проценты неизвестных веществ согласно уравнению

$$m_i = \frac{M_i}{M_{\text{ст}} + M_i} \cdot \frac{100F_i}{F_{\text{ст}}}, \quad (\text{A.24})$$

где $M_{\text{ст}}$ — количество вещества, принятого за стандарт.

¹⁾ Использование приемов планиметрии. — *Прим. перев.*

²⁾ Стандартное вещество должно быть химически родственным с разделяемыми компонентами и иметь с ними близкое время удерживания, но не перекрываться на хроматограмме ни одним из пиков анализируемых компонентов.

При количественном анализе веществ, сильно отличающихся по своей структуре, нужно ввести фактор корректуры площадей (f_i), который отражает специфические особенности детектора для данного соединения:

$$F_i(\text{корр}) = F_i f_i. \quad (\text{A.25})$$

Значение фактора корректуры площадей f_i находят при анализе смеси известного состава. В качестве стандартного соединения ($f=1$) обычно используют бензол.

$$f_i = \frac{m_i F_{\text{ст}}}{m_{\text{ст}} F_i}. \quad (\text{A.26})$$

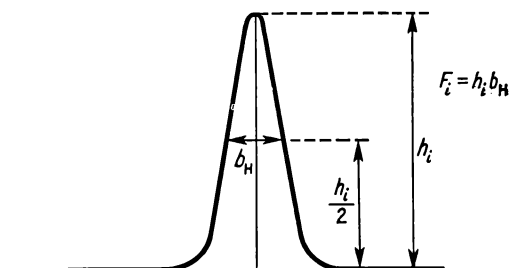


Рис. 76. Определение площади пика по методу треугольника.

Высокая эффективность, достигаемая при газохроматографическом разделении, все чаще используется в препаративных целях. Вещества, выходящие в конце колонки, вымораживают с помощью ловушек. Данные вещества можно использовать для дальнейших исследований (а именно для элементного анализа, спектроскопии, биологических тестов и т. д.).

Преимущество газовой хроматографии по сравнению с другими способами разделения состоит в том, что в короткое время с высокой эффективностью при относительно малых производственных затратах можно провести аналитическое и препаративное разделение смеси веществ. В случае необходимости можно разделять небольшие количества веществ (0,5—30 мг на колонках с носителем и всего несколько микрограммов на капиллярных колонках). Одновременно можно также проводить качественный и количественный анализы смесей.

2.6. АДсорбция и АДсорбционная ХРОМАТОГРАФИЯ

Под адсорбцией понимают повышение содержания соединения на поверхности некоторой твердой фазы веществ¹⁾.

Для практической работы с органическими соединениями имеет значение их разное родство к твердым веществам.

¹⁾ Более подробно с физическими основами адсорбции можно ознакомиться в учебниках физической химии.

Таблица 8

Элюотропный ряд растворителей (по Траппу)

Петролейный эфир	Хлороформ	н-Бутиловый спирт
Циклогексан	Диэтиловый эфир	Этиловый спирт
Сероуглерод	Тетрагидрофуран	Метиловый спирт
Четыреххлористый углерод	Этилацетат	Вода
Дихлорэтилен	Ацетон	Уксусная кислота
Бензол	Метилэтилкетон	Пиридин

Твердое вещество, на котором происходит адсорбция, называют *адсорбентом* или *адсорбирующим средством*, вещество, которое адсорбируется, иногда называют *адсорбатом*. Различают неполярные и полярные адсорбенты.

Неполярные адсорбенты: активированный уголь, некоторые органические смолы (например, вофатит EW).

Полярные адсорбенты: окись железа (Fe_2O_3), окись алюминия, кизельгур, углеводы (крахмал, сахар, целлюлоза).

Эффективность адсорбентов падает в приведенной последовательности.

Особое значение имеют полярные адсорбенты. Очевидно, их сродство к соответствующему адсорбируемому веществу возрастает с ростом полярности последнего. Поэтому особенно прочно адсорбируется вода; при этом склонность активной поверхности адсорбента к адсорбции других, менее полярных веществ уменьшается по мере того, как большая часть поверхности покрывается молекулами воды. Для окиси алюминия — одного из наиболее распространенных адсорбентов — специальными опытами с красителями¹⁾ установлено пять различных степеней активности, зависящей от содержания воды: I (наиболее активная) — 0%; II — 3%; III — 4,5 — 6%; IV — 9,5%; V — 13%. Кроме того, выпускаемая окись алюминия может быть кислой, нейтральной и щелочной.

Адсорбируемость органических веществ обуславливается помимо полярности молекул также их размерами и поляризуемостью.

Органические соединения можно расположить примерно в следующем порядке по возрастанию сродства к полярным адсорбентам: галогенпроизводные углеводородов < простые эфиры < третичные амины, нитросоединения < сложные эфиры < кетоны, альдегиды < первичные амины < амиды кислот < спирты < карбоновые кислоты.

¹⁾ Установление активности и цветные пробы см.: Hesse G. Angew. Chem., 1952, 64, 103. Методика высушивания окиси алюминия до первой степени активности см.: Brockmann H., Schodder H. Ber., 1941, 74, 73.

Известны некоторые закономерности и для применяемых растворителей. Адсорбция одного и того же органического соединения из неполярного растворителя эффективнее, чем из полярного. Напротив, уже адсорбированное соединение можно вытеснить с адсорбента только таким растворителем, у которого сродство к адсорбенту больше, чем у адсорбированного вещества. По способности вытеснять из адсорбента адсорбированные вещества (элюировать) растворители можно расположить в определенном порядке (элюотропный ряд) (табл. 8).

Для активированного угля, применяемого в качестве неполярного адсорбента, эти закономерности выполняются приблизительно.

Необходимо учитывать, что с адсорбцией всегда связана поляризация молекул, которая может привести к увеличению чувствительности соединения к свету, воздуху, влаге и действию окислителей.

2.6.1. Обесцвечивание растворов

При обесцвечивании растворов должны быть удалены загрязняющие окрашенные побочные продукты (главным образом высокомолекулярные соединения), присутствие которых часто затрудняет кристаллизацию основного компонента. Если эти примеси по своим физическим или химическим свойствам существенно отличаются от основного продукта, то, добавляя подходящий адсорбент, их можно селективно удалить из раствора. Адсорбированные примеси отбрасывают вместе с адсорбентом.

Для того чтобы снизить потери основного продукта, следует применять возможно меньшие количества адсорбента. Для обесцвечивания растворов в полярных растворителях используют активированный уголь, в неполярных растворителях (от гексана до хлороформа, см. элюотропный ряд, табл. 8) — окись алюминия. Вофатит EW применяют лишь в водных растворах.

При обесцвечивании холодный раствор просто некоторое время *взбалтывают* с активированным углем (именно с ним такой способ чаще всего применяется) или кипятят.

Осторожно добавлять активированный уголь к горячим растворам! Из-за неожиданного вскипания раствора и выделения адсорбированного воздуха может происходить бурное вспенивание!

Адсорбент отделяют центрифугированием или фильтрованием; иногда, если это оказывается необходимым, добавляют средства, облегчающие фильтрование (например, кизельгур). В случае необходимости обесцвечивание повторяют. Следует обратить внимание, что при обесцвечивании активированным углем, особенно при наг-

ревания, чувствительные к окислению вещества под действием адсорбированного кислорода легко могут окисляться.

Другой способ принят при работе с ионообменными смолами и окисью алюминия в качестве адсорбентов. Холодный раствор, подлежащий обесцвечиванию, *фильтруют* через слой адсорбента, который помещен в короткую широкую колонку, на воронку Бюхнера или воронку с пористым фильтром. Если сам адсорбент неокрашен, насыщение его примесями можно контролировать по передвижению темноокрашенной зоны.

2.6.2. Адсорбционная хроматография

Смесь веществ можно разделить на отдельные компоненты с помощью адсорбционной хроматографии. Этот метод разделения весьма эффективен. Его применяют прежде всего для разделения малых количеств веществ, т. е. там, где методы разделения сложных смесей, связанные с дистилляцией, практически неприменимы. Кроме того, адсорбционную хроматографию применяют для разделения соединений с высокой температурой кипения или же термически неустойчивых, а поэтому либо их нельзя совсем перегонять, либо можно лишь с большими предосторожностями.

Адсорбционную хроматографию можно проводить в хроматографических колонках — вертикально закрепленных стеклянных трубках, которые заполняют тонкоизмельченным адсорбентом (неподвижная фаза). Раствор, подлежащий разделению или очистке (подвижная фаза), под действием силы тяжести стекает по колонке вниз, причем отдельные соединения в зависимости от их сродства к адсорбенту и растворителю адсорбируются в различной степени (или соответственно с различной скоростью проходят сквозь колонку). В идеальном случае каждое соединение занимает отдельную узкую зону. В тех случаях, когда работают с окрашенными веществами или когда можно легко различать положение отдельных зон иным способом (например, по флуоресценции в ультрафиолетовом свете), осторожно выталкивают адсорбент с поглощенными веществами из хроматографической колонки и, разрезав его на отдельные зоны, экстрагируют вещества из каждой зоны отдельно. Этот механический способ применяется крайне редко. Обычно предпочитают извлекать отдельные соединения, продолжая промывание колонки растворителем (элюировать). При снятии такой «жидкой» хроматограммы более сильно адсорбируемые вещества появляются в элюате позже, чем менее сильно адсорбируемые.

В качестве хроматографических колонок используют стеклянные трубки (рис. 77). В зависимости от количества хроматографируемого вещества употребляются трубки различных размеров (15×1, 25×2, 40×3 и 60×4 см). В нижнюю часть трубки встав-

ляется неплотный тампон из обычной или стеклянной ваты, в широких трубках имеется сетчатая фарфоровая пластинка. Растворитель добавляют из капельной воронки или используют колонку специальной формы (рис. 77, а).

В современных лабораториях, собирая элюат, делят его на много маленьких порций. Этот процесс осуществляется автоматически с помощью специальных коллекторов, которые управляются либо по числу падающих в сборник капель (с помощью фотоэлемента), либо по объему собираемой фракции.

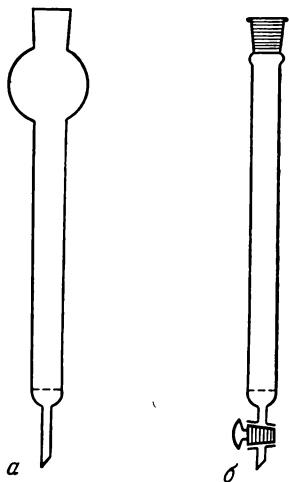


Рис. 77. Хроматографические колонки.

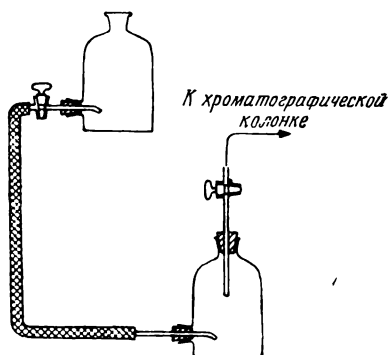


Рис. 78. Приспособление для подачи растворителя в хроматографическую колонку.

В качестве адсорбентов наиболее часто используют окись алюминия или силикагель. Для успешного разделения смеси большое значение имеет равномерное наполнение хроматографической колонки. Безусловно, следует избегать пузырьков воздуха, неравномерной засыпки и в особенности трещин в адсорбенте. При заполнении колонки лучше всего приготовить суспензию тщательно высушенного адсорбента в растворителе, которым будет осуществляться элюирование, и эту суспензию медленно перенести при постукивании в хроматографическую колонку. Когда заполнение колонки закончено, адсорбент покрывают сверху крупным песком или ватой. Необходимо следить за тем, чтобы хроматографическая колонка ни на секунду не оставалась «сухой» (без слоя растворителя над адсорбентом), так как в противном случае в слое адсорбента образуются трещины.

Затем добавляют как можно более концентрированный раствор хроматографируемой смеси, причем для растворения используют

менее полярный растворитель, стоящий в элюотропном ряду перед растворителем, которым будут проводить элюирование или который будут добавлять при элюировании. Соотношение количества адсорбируемого вещества к адсорбенту должно составлять примерно 1 : 100. Как только раствор впитается, начинают добавлять данный растворитель. Скорость движения раствора в колонке не должна быть слишком большой, чтобы достигалось адсорбционное равновесие (для колонки высотой 40 см примерно 3—4 мл/мин).

Если элюат стекает слишком медленно, давление в колонке несколько повышают. Для этого увеличивают столб жидкости над адсорбентом либо используют приспособление, изображенное на рис. 78.

Элюат собирают фракциями по 0,5—10 мл. Соответствующими аналитическими методами определяют, содержится ли в этих фракциях хроматографируемое вещество. Для твердых веществ в большинстве случаев бывает удобно испарить отдельные фракции при небольшом вакууме и определить температуру плавления образовавшегося остатка. Если применяемый растворитель не вызывает элюирования адсорбированного вещества или же после вымывания одного вещества появляются фракции, содержащие только растворитель, надо повысить элюотропную способность растворителя. Для этого постепенно добавляют (начиная с 1—2%) к применяемому растворителю другой, расположенной ниже в элюотропном ряду, и контролируют, элюируется ли из колонки следующее вещество. Этот процесс (разбавление растворителя и элюирование) продолжают до тех пор, пока из колонки не будут извлечены все компоненты, введенные с исходным раствором.

Примером применения адсорбционной хроматографии является извлечение кофеина из кофе (или из чая) и хроматографическая очистка сырого кофеина на окиси алюминия (нейтральной)¹.

2.6.3. Тонкослойная хроматография

Тонкослойная хроматография (ТСХ) представляет собой разновидность адсорбционной хроматографии. Разделение веществ происходит на «открытых» колонках, т. е. в тонком слое адсорбента, нанесенного на стеклянную пластинку. Преимуществом ТСХ как микрометода является быстрое хроматографическое разделение малых количеств веществ. По приемам работы этот метод более похож на бумажную хроматографию.

В качестве носителя адсорбционного слоя используют плоские стеклянные пластины (50×200, 200×200 мм), в качестве адсорбента — кизельгур или окись алюминия. Смесь адсорбентов с гипсом (связывающее вещество) замешивают с водой и затем нано-

¹ См. Connor R. O. J. Chem. Educ., 1965, 42, 497.

сят на пластины. С целью получения однородного слоя (толщиной 250—500 мкм) применяют готовый прибор для нанесения адсорбента¹⁾. Нанесенный таким образом слой высушивают на воздухе и активируют при повышенной (105—150 °С) температуре. Активность адсорбента увеличивается с уменьшением содержания воды в нем. Активированные пластины до их использования хранят в эксикаторе.

Смеси веществ по возможности наносят в виде 1%-ных растворов (следует применять неполярные, легко летучие растворители!).

Общее содержание соединений, проявляющихся на хроматограмме, целесообразно определять при помощи предварительного опыта. Слишком высокое содержание разделяемых веществ приводит к ухудшению их разделения и к появлению «хвостов» на хроматограмме. Увеличение активности и толщины слоя адсорбента способствует хорошему разделению без образования хвостов даже при достаточно большом содержании веществ в разделяемой смеси.

Для подбора элюентов справедливы общие соображения, обсужденные в разд. А,2.6. При хроматографировании смесей неизвестных веществ сначала используют бензол или хлороформ и в зависимости от полученных результатов переходят далее к полярным или неполярным растворителям. Как и в случае бумажной хроматографии (табл. 7), тонкослойная хроматография может быть восходящей, нисходящей и радиальной.

Для обработки хроматограммы определяют величины R_F всех соединений смеси [ср. уравнение (А.20)]. Воспроизводимость значений R_F с данным элюентом определяется прежде всего постоянством активности адсорбента, насыщения в камере (см. ниже), толщины слоя адсорбента и температуры камеры. ТСХ применяют с целью идентификации веществ, определения степени чистоты соединения, образующегося в результате реакции (проба на однородность), и для качественного наблюдения за ходом реакции. Области применения тонкослойной и бумажной хроматографий, таким образом, практически идентичны. Однако ТСХ по сравнению с бумажной хроматографией обладает некоторыми существенными преимуществами:

- незначительная затрата времени на хроматографирование;
- более точное разделение при относительно малой высоте подъема фронта растворителя;
- идентификация соединений из смесей, содержащих агрессивные реагенты, или из смол;

¹⁾ Применяют также готовые пластинки с подложкой из алюминиевой фольги (например, силуфоловые пластинки, выпускаемые в СССР фирмой Sklarny Kavalier).

работа с малыми количествами, так как в случае ТСХ концентрированный предел лежит на порядок ниже;

незначительные потери при разделении смеси веществ в препаративных целях в микро- и полумикромасштабах.

При разделении смеси веществ с помощью ТСХ, проводимой для препаративных целей, используют адсорбенты с толщиной слоя 0,5—2 мм.

ТСХ пригодна и для проведения предварительных опытов при хроматографическом разделении на колонке. Однако необходимо учитывать, что на пластинках эффект хроматографического разделения проявляется более полно, чем в закрытых колонках.

Аналогичный эффект разделения в случае колоночной хроматографии достигается при проведении хроматографирования с сухим адсорбентом. Хроматографическое разделение смеси соединений проводят на колонке, тщательно заполненной сухим адсорбентом. Растворители для хроматографирования подбирают, выполняя предварительные опыты на пластинках. Растворитель всегда должен покрывать сухой адсорбент на 1—2 см (чтобы «догнать» движущийся фронт растворителя). Соотношение между веществом и адсорбентом должно составлять 1 : 300. Разделенные по «зонам» компоненты элюируются различными растворителями.

Применение тонкослойной хроматографии для разделения. Подготовка пластин. Для проведения анализа методом ТСХ удобно применять готовые пластины. Если таковые отсутствуют, то их можно изготовить (прежде всего это касается поисковых исследований и препаративного разделения микроколичеств) двумя способами.

Согласно первому способу, адсорбент вместе со связывающим веществом суспендируют в хлороформе, наливают суспензию на пластинку, равномерно распределяя по поверхности. После испарения растворителя (в сушильном шкафу) пластинки готовы к употреблению. Согласно второму способу приготовления пластинок сухой адсорбент без связывающего вещества равномерно с помощью стеклянной палочки наносится на пластинку. На оба конца стеклянной палочки приклеены полоски, толщина которых соответствует толщине выбранного слоя адсорбента (намазывать, а не раскатывать!). Перед нанесением адсорбент очищают от крупных частичек, которые при хроматографическом разделении могли бы давать неровности на поверхности адсорбента. Для этого адсорбент просеивают в сосуд для хранения через тонкое сито (капроновый чулок). Преимущество второго метода состоит в отсутствии экспериментальных трудностей и быстроте приготовления пластинок, к недостаткам следует отнести малую воспроизводимость значений R_F .

Для нанесения адсорбента на пластинки первым «мокрым» способом, который из вышеописанных методов является наиболее

часто применяемым, суспендируют, например, 25 г адсорбента в 50 мл дистиллированной воды, энергично встряхивают в течение 40 с. Полученную суспензию наносят с помощью аппарата (ср. рис. 79) на 5 пластинок (200×200 мм). После того как слой становится матовым (примерно через 15 мин), пластинки помещают (горизонтально!) для активирования в сушильный шкаф.

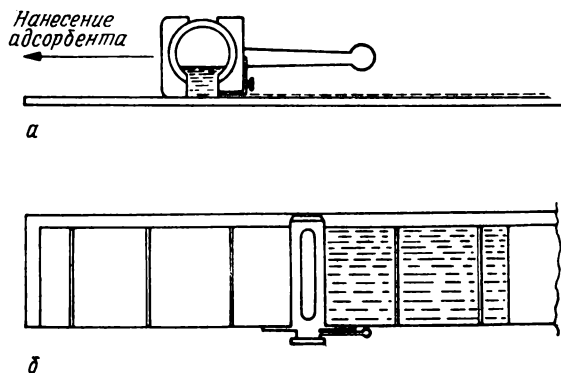


Рис. 79. Прибор для тонкослойной хроматографии.
а — вид сбоку; б — вид сверху.

Нанесение веществ. Раствор испытуемой смеси наносится на пластинку тонким капилляром на расстоянии 1—2 см друг от друга. Пятна веществ по возможности должны быть небольшими (диаметр от 2 до 3 мм) и находиться не ближе 1,5—2 см от краев пластинки. Аналогично наносится раствор испытуемой смеси веществ и при разделении на пластинках с незакрепленным слоем (адсорбент без связывающего материала, второй способ). На пластинке отмечают нужную высоту подъема фронта растворителя (~ 10 см). Для контроля за условиями хроматографирования и для сравнения между собой различных пластинок сбоку наносят пятна смесей контрольных веществ. Эти смеси должны состоять из различных окрашенных веществ, которые легко разделяются при хроматографировании и значения R_F которых расположены в благоприятной области (0,2—0,8). Наиболее часто используют смесь, состоящую из красителей: желтого масляного, судана красного G и индофенола.

Проявление. Проявление проводят в плотно закрытой камере, атмосфера которой насыщена парами элюента. Для более полного насыщения стенки камеры и ее дно оклеивают полосами фильтровальной бумаги и оставляют стоять с элюентом в течение 30 мин. Пластинка погружается в жидкость на 5—7 мм.

Для пластинок с незакрепленным слоем применяют плоские камеры (малый угол наклона пластинки, поскольку слой не закреплен).

Обработка хроматограмм. Пластины после хроматографирования высушивают на воздухе. Положение пятен некоторых бесцветных веществ можно установить при рассмотрении пластинок в УФ-свете¹⁾. В большинстве случаев удается сделать хроматографические пятна видимыми путем обработки их парами йода²⁾. Вещество проявляется в виде коричневого пятна или (реже) при длительном действии паров йода в виде белого пятна на темном фоне. Для проявления хроматограммы применяют, кроме того, обработку парами брома, опрыскивание соответствующими реагентами³⁾ (конц. серная кислота, хромовая кислота, раствор перманганата калия в серной кислоте и др.) или обугливание (нагревание пластины при 300—400 °C). Пластины с незакрепленным слоем целесообразно опрыскивать влажными, так как при опрыскивании их в сухом состоянии незакрепленный слой адсорбента может быть легко разрушен.

3. Определение физических свойств органических соединений

Характеристику органического соединения нельзя считать исчерпывающей, если для него даны лишь элементный состав и молекулярная масса. Для его идентификации необходимо использовать и другие, прежде всего физические, свойства, важнейшими из которых являются температуры плавления и кипения, плотность, показатель преломления, а в определенных случаях также вращение плоскости поляризации света, спектры поглощения и масс-спектры.

Все эти свойства могут одновременно служить и для оценки критерия чистоты вещества. Вещество можно признать чистым только тогда, когда физические константы его не изменяются после повторной очистки — перегонки, перекристаллизации, возгонки, хроматографирования и т. д.

¹⁾ Если примешать к адсорбенту флюоресцирующий индикатор, то все вещества, адсорбирующие в УФ-области, при рассмотрении их в этой области проявляются на флюоресцирующем поле в виде темных пятен (так как эти вещества гасят флюоресценцию, см. также *Halpaar H. Chemie-Ing.-Techn.*, 1963, 35, 488).

²⁾ Для этого хроматограмму помещают в закрытый сосуд, в котором находится кристаллик йода.

³⁾ Можно использовать все реагенты, применяемые обычно в качестве проявителей для бумажной хроматографии.

3.1. ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ

Температурой плавления соединения называют температуру, при которой его твердая фаза находится в равновесии с собственным расплавом. Чистые вещества обладают четко выраженной температурой плавления, ее точное определение (с точностью до $0,01^\circ\text{C}$) возможно только путем снятия кривых плавления.

С помощью обычных простых способов определения температуры плавления, которые описаны ниже, плавление вещества наблюдается в интервале от нескольких десятых градуса до целого градуса. Незначительные загрязнения иногда сильно понижают температуру плавления данного соединения¹⁾; кроме того, в этих случаях наблюдаемый интервал плавления вещества значительно увеличивается ($>1^\circ\text{C}$). Такое явление используется при установлении идентичности двух веществ с одинаковой температурой плавления. Для этого тщательно смешивают равные количества этих двух веществ. Если температура плавления смеси (*проба смешанного плавления*) остается неизменной, то делают заключение об идентичности обоих веществ. Если же температура плавления пробы ниже температуры плавления исходных веществ, то, следовательно, имеем два разных вещества. Однако изоморфные соединения, даже разные по химическому составу, не обнаруживают понижения температуры плавления.

Стало привычным первоначально подтверждать идентичность двух веществ, используя эти простые и быстрые методы, а потом уже прибегать к нашедшим широкое применение при идентификации спектроскопическим методам (УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопия).

Многие органические соединения плавятся с разложением, что, как правило, явно обнаруживается по окрашиванию расплава или выделению газов. В этом случае температура разложения обычно характеризуется некоторым интервалом, сильно зависит от скорости нагревания (быстрое нагревание приводит к более высокому значению температуры разложения) и поэтому очень часто не может быть точно воспроизведена. Для некоторых веществ вообще нельзя говорить о точке фазового перехода, так как они обугливаются при сильном нагревании.

Между температурой плавления вещества и его молекулярным строением существует определенная зависимость. Замечено, что вещества с симметричными молекулами плавятся при более высокой температуре, чем вещества менее симметричного строения. Так, например, парафины нормального (неразветвленного) строения имеют более высокую температуру плавления, чем их изомеры. У стереоизомерных соединений *транс*-изомер, как правило, плавится при более высокой температуре [например, для малеиновой кислоты (*цис*-форма) т. пл. 130°C , а для фумаровой кислоты (*транс*-форма) т. пл. 287°C].

¹⁾ При загрязнении вещества более высокотемпературными примесями тоже наблюдается, как правило, понижение температуры плавления. Более подробно с процессами плавления смесей можно ознакомиться в учебниках физической химии.

Температура плавления вещества растет с увеличением степени ассоциации молекул. Так, сложные эфиры, неспособные к образованию водородной связи, плавятся при значительно более низких температурах, чем соответствующие карбоновые кислоты.

3.1.1. Определение температуры плавления в капилляре

Тонкоизмельченное и хорошо высушенное вещество слоем 2—4 мм помещают в запаянную с одного конца капиллярную трубку (диаметр ~ 1 мм). Для этого открытый конец капилляра погружают в пробу вещества и набранное в верхний конец капилляра вещество стряхивают на дно капилляра, осторожно бросая его несколько раз через стеклянную трубку, вертикально установленную на жесткой подставке.

Температуру плавления веществ, склонных к возгонке, определяют в капиллярах, запаянных с обоих концов¹⁾.

Капилляр для определения температуры плавления закрепляют на термометре (по возможности берется более точный термометр) при помощи резинового колечка²⁾ или «приклеивают» верхний конец каплей серной кислоты. Проба вещества должна находиться при этом на уровне шарика ртутного термометра.

Термометр закрепляют с помощью пробки в горле длиннгорлой круглодонной колбы³⁾, наполненной теплопередающей средой, в качестве последней используют серную кислоту (до 250 °C), парафиновое или силиконовое масло. (Пробка должна иметь надрез, чтобы были видны все деления шкалы термометра.) Затем медленно (4—6 град/мин, а вблизи точки плавления 1—2 град/мин) повышают температуру, доводя вещество до плавления.

Однако по сравнению с описанным способом гораздо удобнее проводить определения температуры плавления в приборе Тиле (рис. 80), в котором осуществляется более равномерный перенос тепла (лучшее перемешивание теплопередающей среды в нагревательной бане). Кроме того, при использовании изображенной конструкции облегчается закрепление капилляра с образцом.

При определении температуры плавления этими способами обязательно надевать защитные очки!

Точкой плавления считают температуру в момент полного расплавления вещества и тогда снимают показания. Точность определения температуры плавления таким методом составляет $\pm 0,5^\circ$.

¹⁾ Запаянный капилляр надо полностью погружать в нагревательную баню.
²⁾ Кольцо отрезают от подходящего по размерам резинового шланга.

³⁾ В наших лабораториях термометр с капилляром помещают в длинную толстостенную пробирку, которая в верхней части пришлифована к длиннгорлой круглодонной колбе. В колбу наливают подходящую жидкость (в качестве теплопередающей среды). — *Прим. перев.*

Если испытывают совсем чистое вещество, снимают показания термометра в момент появления первых капель жидкой фазы до образования прозрачного расплава.

Для определения температуры плавления высокоплавких соединений ($>250^\circ\text{C}$) нагревание осуществляют в металлическом (медном или алюминиевом) блоке.

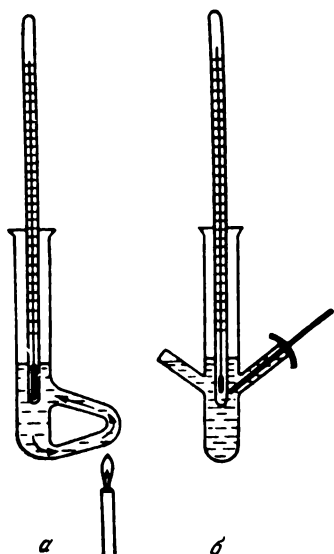


Рис. 80. Прибор Тиле для определения температуры плавления.
а — вид сбоку; б — вид спереди.

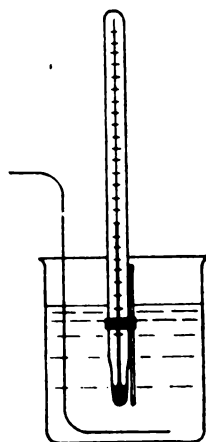


Рис. 81. Простейший прибор для определения температуры плавления низкоплавких веществ.

Определение температуры плавления в капилляре возможно без особенно больших трудностей до -50°C . В простейшем случае такие определения проводят в большом стеклянном стакане (рис. 81) с охлаждающей смесью из сухого льда с метиловым спиртом. Сначала охлаждают вещество в капилляре до затвердевания, а затем при постоянном перемешивании дают охлаждающей смеси медленно нагреваться.

Поскольку термометр не полностью погружен в жидкость, необходимо ввести поправку в его показания. Если $\vartheta_{\text{набл}}^\circ$ — наблюдаемая температура плавления, истинную температуру $\vartheta_{\text{ист}}^\circ$ рассчитывают по формуле

$$\vartheta_{\text{ист}}^\circ = \vartheta_{\text{набл}}^\circ + n\gamma(\vartheta_{\text{набл}}^\circ - \vartheta_{\text{ср}}^\circ), \quad (\text{А.27})$$

где $\theta_{\text{ср}}$ — средняя температура выступающего столбика, γ — константа, зависящая от вида термометра (для ртутного термометра из иенского стекла $\gamma=0,00016$), n — число делений (в градусах) шкалы выступающего из жидкости ртутного столбика.

3.1.2. Микроопределение температуры плавления с помощью микроскопа с нагревательным столиком

Наблюдение под микроскопом процесса плавления при 50—100-кратном увеличении по сравнению с определением температуры плавления в капилляре имеет ряд преимуществ: количество вещества, необходимое для определения, крайне незначительно (миллиграммовые или микрограммовые), поэтому можно работать в микро- и субмикромасштабе. Все изменения, происходящие с веществом в процессе нагревания (отщепление воды от гидратов, полиморфные переходы, возгонка и разложение), можно отчетливо наблюдать под микроскопом. Для этих целей сконструирован предметный столик Кофлера для микроскопа; он нагревается электричеством, скорость нагревания регулируется достаточно точно реостатом. В боковое отверстие нагревательного столика помещают термометр, предварительно откалиброванный на подходящих соединениях-эталонах. Найденные температуры плавления неизвестных веществ представляют собой уже скорректированные значения и введения поправок на выступающий столбик не требуется.

Температуру плавления можно определять двумя различными способами. Согласно одному из них, температуру повышают *непрерывно* (вблизи точки плавления 2—4 град/мин) до полного расплавления вещества. Началом плавления считают температуру, при которой начинают округляться углы и грани более крупных кристаллов. Точка, в которой кристаллы полностью исчезают, считается концом плавления вещества. Согласно второму способу, с помощью реостата устанавливают такую температуру, при которой достигается *равновесие между твердой и жидкой фазами*. Таким способом температура плавления может быть определена гораздо точнее. Отдельные детали можно уточнить по руководству, прилагаемому к прибору.

Температуру плавления сублимирующихся веществ определяют в плоских запаянных кюветах (кюветы Фишера).

Для определения температуры плавления смешанной пробы на предметное стекло помещают по одному кристаллику каждого из веществ и тщательно смешивают их, слегка нажимая и передвигая покрывное стекло.

3.2. ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ

Температура кипения вещества в отличие от температуры плавления очень сильно зависит от давления [см. уравнение (А.1)], и ее точное определение связано со значительными трудностями.

В большинстве случаев за *температуру кипения* вещества принимается температурный интервал при перегонке вещества. При этом могут возникнуть ошибки, связанные с перегревом паров и недостатками прибора [(например, неправильное положение термометра, см. разд. А, 2.3.2.2)], искажающие истинное значение температуры кипения. Кроме того, источниками ошибок являются неточные поправки для показаний термометра [уравнение (А.27)] или неверное измерение давления (например, при ошибочных показаниях манометра на вакуумной установке). Поэтому в литературе часто для одного и того же вещества встречаются разные значения температуры кипения.

Влияние загрязнений на температуру кипения сильно зависит от характера примесей. Так, значительное влияние оказывают остаточные количества легколетучего растворителя. Напротив, примесь вещества с той же самой температурой кипения вообще не изменяет (при идеальном поведении) температуры кипения [см. закон Рауля, уравнение (А.3)]. Как правило, примеси в незначительных количествах оказываются для температуры кипения гораздо менее существенными, чем для температуры плавления.

Таким образом, можно сделать вывод, что температура кипения не может иметь такого же значения в качестве критерия чистоты вещества, какое имеет температура плавления.

Размеры молекул и межмолекулярное взаимодействие в значительной мере обуславливают величину температуры кипения. Так, например, температура кипения нормальных парафинов (C_4 — C_{12}) возрастает на 20—30 °С при увеличении длины углеродной цепи молекулы на один атом. Соединения с разветвленными молекулами, как правило, обладают более низкими температурами кипения, чем соответствующие соединения линейного строения. При одинаковом числе атомов углерода температура кипения увеличивается в ряду простые эфиры < альдегиды < спирты, так как межмолекулярное взаимодействие (ассоциация) возрастает в том же порядке (водородные мостиковые связи в спиртах).

Температуру кипения можно точно определить при помощи *эбуллиметров*. Принцип их действия основан на том, что жидкость нагревается с обратным холодильником до кипения и измеряется температура. При соответствующей конструкции исключаются тепловые потери и перегрев паров. Однако для работы в таких приборах обычно необходимы большие количества вещества (по меньшей мере несколько миллилитров).

Если в распоряжении имеется достаточное количество жидкости (≥ 10 мл), то проще всего снять в приборе для перегонки кривую кипения. При этом надо обратить внимание на то, чтобы ша-

рик термометра полностью омывался парами, был смочен конденсированной жидкостью и не был погружен слишком глубоко в перегретый пар (ср. разд. А, 2.3.2.2).

При работе с гораздо меньшими количествами вещества используют методы Сиволобова и Эмиха. Согласно методу Сиволобова, пробу вещества помещают в трубку диаметром около 6 мм (трубка для прокаливания). В эту же трубку вставляют открытым концом капилляр, запаянный на расстоянии 1 см от нижнего

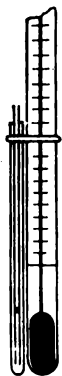


Рис. 82. Определение температуры кипения по Сиволобову.



Рис. 83. Определение температуры кипения по Эмиху.

края (поверхность жидкости, температуру кипения которой необходимо определить, должна быть выше точки заплавления). Трубку с капилляром закрепляют с помощью резинового кольца на термометре прибора для определения температуры плавления (рис. 82). По мере приближения к температуре кипения из капиллярной трубки начинают выделяться пузырьки воздуха. Температурой кипения считают показания термометра в тот момент, когда образуется равномерная цепочка пузырьков пара или когда такая цепочка обрывается при охлаждении и жидкость внезапно начинает засасываться в капилляр (часто гораздо лучше наблюдается последнее).

Согласно методу Эмиха, температуру кипения определяют в капилляре для определения температуры плавления (рис. 83). Предварительно вытягивают капилляр с одного конца (рис. 83, а), длина вытянутой части ~ 2 см. Затем засасывают туда капельку исследуемой жидкости и заплавливают конец капилляра таким образом, чтобы в конце его под жидкостью находился пузырек воздуха (рис. 83, б). При нагревании в приборе для определения температуры плавления этот пузырек расширяется (рис. 83, в) и поднимает каплю исследуемой жидкости. При достижении температу-

ры кипения эта капля находится на уровне жидкости в нагревательной бане (рис. 83, г).

Для обоих методов точность определения температуры кипения составляет примерно $\pm 1\text{--}2^\circ\text{C}$.

3.3. плотность

Способ определения плотности в пикнометре (рис. 84) основан на измерении массы известного объема жидкости. Для этого вымытый и высушенный пикнометр взвешивают с точностью до $\pm 0,001$ г, заполняют его соответствующей жидкостью и, слегка надавливая, вставляют пробку с капилляром так, чтобы конец капилляра доходил точно до метки на пикнометре. Необходимо проследить за тем, чтобы под пробкой не оставалось пузырьков воздуха и температура, при которой происходило наполнение пикнометра, примерно соответствовала той, при которой будет определяться плотность (она ни в коем случае не должна быть выше! почему?). Поскольку объем жидкости сильно зависит от температуры, пикнометр помещают в термостат, где температура поддерживается с точностью до $\pm 0,03^\circ\text{C}$. Затем выступившую из капилляра жидкость удаляют листочком чистой неволокнистой фильтровальной бумаги или ткани, пикнометр высушивают и взвешивают. Измерения следует проводить дважды. Плотность вещества (г/мл) при соответствующей температуре¹⁾ D_4^T рассчитывают по формуле

$$D_4^T = \frac{G - G_0}{V_T} + 0,0012^{2)}, \quad (\text{А.28})$$

где G — масса пикнометра, наполненного исследуемой жидкостью на воздухе; G_0 — масса пустого пикнометра на воздухе; V_T — объем пикнометра при температуре определения.

Точность описанного метода определения плотности с проверенными пикнометром и термометром составляет $\pm 0,0005$ г/мл.

В простейших случаях плотность жидкостей может быть приближенно определена с помощью *ареометров*. Этот метод находит практическое применение, например, при определении плотности серной и азотной кислот. Однако для измерения плотности ареометром требуются большие количества жидкости.

¹⁾ Перечень сокращений см. на стр. 211.

²⁾ Значение 0,0012 (плотность воздуха) надо прибавить к рассчитанной плотности, так как пикнометр перед заполнением жидкостью содержал воздух.

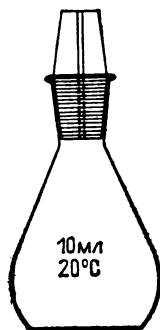


Рис. 84. Пикнометр.

3.4. РЕФРАКТОМЕТРИЯ

Для идентификации жидких веществ и проверки их чистоты можно использовать также определение *показателя преломления* n . Если монохроматический свет проходит через границу раздела двух различных сред (рис. 85), то он отклоняется по закону Снеллиуса

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{c_1}{c_2} = n, \quad (\text{A.29})$$

где c_1 и c_2 — скорость света в средах 1 и 2. Наиболее часто первоначальной средой является воздух.

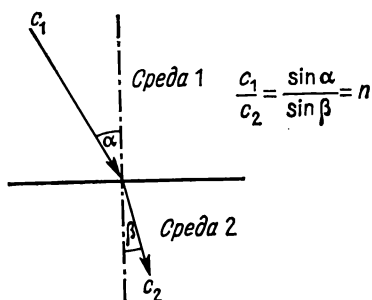


Рис. 85. Преломление света на границе двух сред.
 c_1 и c_2 — скорости света в средах 1 и 2.

Показатель преломления сильно зависит от температуры. У органических жидкостей с ростом температуры на 1° он падает на $4 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-4}$; кроме того, он сильно меняется в зависимости от длины волны света (дисперсия). Обычно показатель преломления дается для спектральной линии желтого натриевого пламени (D -линия, 589 нм). Температуру и длину волны (или спектральную линию) отмечают при значении показателя преломления соответственно верхним и нижним индексами, например n_D^{25} .

Показатели преломления определяют с помощью *рефрактометров*. Стандартным прибором для лабораторий органической химии служит *рефрактометр Аббе*. В нем используется принцип измерения предельного угла полного внутреннего отражения и, кроме того, его конструкция позволяет работать в полихроматическом свете (например, при дневном освещении), при этом значение показателя преломления соответствует его значению для D -линии. Для измерения необходимо лишь несколько капель жидкости, точность измерения составляет $\pm 0,0001$ ¹⁾. Чтобы добиться такой точности,

¹⁾ Время от времени прибор проверяют, например измеряя показатель преломления жидкости с точно известным значением показателя (в частности, для дистиллированной воды $n_D^{20} = 1,3330$), и при необходимости юстируют.

во время измерения следует поддерживать с помощью термостата постоянную температуру ($\pm 0,2^\circ\text{C}$). Показатель преломления целесообразно измерять при 20 или 25°C , а у низкоплавких твердых веществ несколько выше температуры плавления.

Показатель преломления зависит от концентрации растворов. Поэтому рефрактометрию используют также для определения концентрации растворов, для проверки чистоты веществ и контроля за процессами разделения, например можно контролировать перегонку (в аналитических целях). Показатель преломления бинарной смеси линейно зависит от концентрации компонентов (в объемных процентах), если только при их смешивании не происходит изменения объема. В других случаях появляются отклонения от линейной зависимости и для точных определений концентрации необходимо строить калибровочную кривую.

Зная показатель преломления вещества n и его плотность D , по уравнению Лоренца — Лоренца (А.30) можно рассчитать молекулярную рефракцию M_R вещества, которая является константой, не зависящей от температуры:

$$M_R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{D} = \frac{3}{4} \pi N_L \alpha, \quad (\text{А.30})$$

где M — молекулярная масса, N_L — число Лоренца.

Молекулярная рефракция позволяет сделать ряд предположений о строении молекулы. Более подробно с этим можно познакомиться в учебниках. Кроме того, она прямо пропорциональна электронной поляризуемости молекулы α [уравнение (А.30), ср. также разд. В, 4.1.2].

3.5. ПОЛЯРИМЕТРИЯ

Определенные химические соединения обладают «оптической активностью», т. е. если через них пропускать плоскополяризованный свет, то они поворачивают плоскость колебаний света на определенную величину — *угол вращения* α . Оптическая активность возникает в тех случаях, когда молекула соответствующего соединения построена асимметрично¹⁾. Для более подробного ознакомления с этими вопросами следует обращаться к учебным пособиям по основам оптической изомерии.

Вращение плоскости поляризации может происходить вправо (обозначается знаком «+», для наблюдателя — по часовой стрелке) или влево (обозначается знаком «—»). Для данного растворителя угол вращения α зависит от концентрации c (в граммах на 100 мл раствора), толщины слоя l вещества (в дециметрах),

¹⁾ Оптическая активность некоторых кристаллических веществ (например, кварца) основана на асимметрии кристаллического строения. При изменениях агрегатного состояния в подобных случаях оптическая активность исчезает.

температуры t и длины волны λ^1). Для данных длины волны и температуры угол вращения определяют по формуле

$$\alpha = [\alpha]_D^T \cdot \frac{cl}{100}, \quad (\text{A.31})$$

где $[\alpha]_D^T$ — удельное вращение. Измерения обычно проводят для D -линии натриевой лампы при температурах 20 или 25 °С. Эти значения записывают, например, в виде $[\alpha]_D^{20}$.

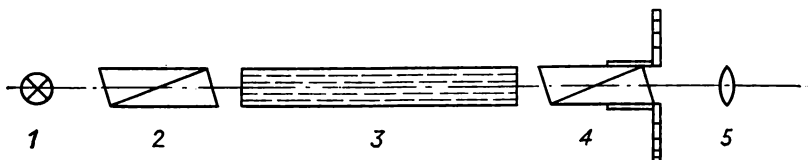


Рис. 86. Схема поляриметра.

Принципиальная схема визуального поляриметра (рис. 86) включает источник монохроматического света 1, излучение которого поляризуется призмой Николя 2 (поляризатором) и затем проходит через кювету 3 с раствором исследуемого вещества. Происходящее при этом отклонение плоскости поляризации света определяют с помощью второй, вращающейся, призмы Николя 4 (анализатора), которая жестко связана с градуированной шкалой. Наблюдаемое при этом через окуляр 5 зрительное поле, разделенное на две или три части различной яркости, следует сделать равномерно освещенным. Величину необходимого для этого поворота анализатора считывают со шкалы. Для проверки нулевой точки прибора проводят аналогичные измерения без исследуемого раствора.

Полученный таким образом угол вращения $+\alpha$ может в равной мере соответствовать как правому вращению на угол α (или $180^\circ + \alpha$), так и левому вращению на угол $180^\circ - \alpha$ (или $360^\circ - \alpha$). Точное направление вращения определяют поэтому при помощи повторного измерения, которое проводят либо с половинной толщиной слоя жидкости, либо с половинной концентрацией. Если при этом получают угол вращения $\frac{\alpha}{2}$ (или $\frac{\alpha}{2} + 90^\circ$), то можно считать, что вещество является правовращающим; если же новый угол вращения равен $90^\circ - \frac{\alpha}{2}$ (или $180^\circ - \frac{\alpha}{2}$), то имеется левовращающее:

¹⁾ Зависимость вращения плоскости поляризации от длины волны называют *дисперсией вращения* (литература по этому вопросу приведена в конце главы).

вещество. Поскольку удельное вращение не очень сильно зависит от температуры, измерения обычно проводят, не термостатируя кювету. При более точных измерениях термостатирование необходимо.

Удельное вращение незначительно зависит от растворителя, а в некоторых случаях и от концентрации вещества, так как растворенное вещество может (физически) взаимодействовать с растворителем. Поэтому, приводя данные по оптическому вращению, надо всегда указывать применяемый растворитель и концентрацию вещества в растворе, например $[\alpha]_D^{25} 27,3^\circ$ в воде ($c=0,130$ г/мл).

Поляризметрические измерения применяются не только для проверки частоты оптически активных веществ, но и для определения количественного содержания их в растворах. Поляризметрически можно, например, определять содержание сахара в растворах (сахариметр).

3.6. АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Если химическое соединение облучать электромагнитными волнами, оно может вступать в физическое взаимодействие с излучением. При этом волны, отличающиеся между собой длиной, поглощаются веществом неодинаково. *Спектр поглощения (абсорбционный спектр)* получают при графическом изображении зависимости величины поглощенных электромагнитных колебаний от частоты ν , волнового числа $\bar{\nu}$ или длины волны λ (см., например, рис. 88, 93).

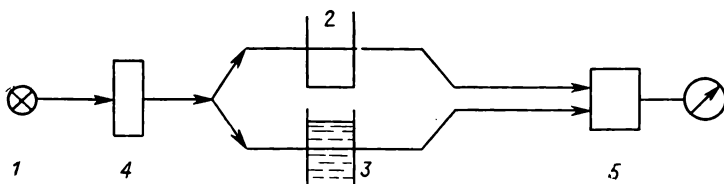


Рис. 87. Схема спектрографа.

Спектры поглощения снимают на приборах (рис. 87), состоящих из следующих основных частей: источника излучения с непрерывным спектром 1, монохроматора 4 (дифракционная решетка или призма), кюветы 3 для снятия спектра исследуемых соединений, кюветы сравнения 2 и приемника 5 с измерительным устройством.

Пучки монохроматического излучения проходят параллельно через пустую (или заполненную чистым растворителем) кювету 2 и через кювету 3, заполненную исследуемым веществом или раствором в том же растворителе. Оба пучка попадают в приемник, где сравниваются по интенсивности I и I_0 . Такой процесс повторяется при изменении длины волны (или частоты) во всем интервале измерения и в современных приборах автоматически регистрируется в виде кривой (спектра) поглощения. При указанном на схеме расположении кювет в процессе снятия спектра одновременно вычитается поглощение самим растворителем.

Поглощение излучения описывается законом Ламберта — Бера

$$E_{\lambda} = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon c d. \quad (\text{A.32})$$

Экстинкция (оптическая плотность) E_{λ} пропорциональна концентрации вещества c , толщине поглощающего слоя (толщине кюветы) d и постоянной ϵ , которую называют молярным коэффициентом экстинкции (обычно в квадратных сантиметрах на моль), ϵ — характеристическая величина данного соединения; она зависит от длины волны источника излучения.

Поглощенная веществом энергия излучения затрачивается на возбуждение электронов, колебание атомов и вращение молекул. При этом электроны, атомы или молекулы переходят из основного состояния с энергией E в возбужденное с энергиями E' , E'' и т. д. Разность в энергиях основного и возбужденного состояний соответствует поглощенной энергии излучения

$$E' - E = \Delta E = h\nu = hc\bar{\nu} = \frac{hc}{\lambda}, \quad (\text{A.33})$$

где h — постоянная Планка, c — скорость света. Подставляя значение h и c и умножая уравнение (A.33) на постоянную Лошмидта, получают молярную энергию излучения (в килокалориях на моль) для соответствующих длин волн (уравнение Эйнштейна — Бора):

$$\Delta E = \frac{286 \cdot 10^3}{\lambda / \text{nm}}. \quad (\text{A.34})$$

Из этого уравнения вытекает, что частота ν , волновое число $\bar{\nu}$ и длина волны λ , при которых происходит поглощение, — основные величины, характеризующие разность энергий основного и возбужденного состояний. Эти величины тесно связаны с внутренним строением атомов и молекул.

Возбуждение, которое испытывают атомы и молекулы, зависит от частоты поглощаемого излучения. Если спектр снят во всей области длин волн, то, обсуждая отдельные области спектра, говорят о рентгеновской, электронной, инфракрасной и микроволновой спектроскопии. Табл. 9 показывает, в какой

Таблица 9

Молекулярные спектры

$\bar{\nu}, \text{см}^{-1}$	10^1	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	10^{10}
Спектральная область	Микро-волновая	Далекая инфракрасная	Инфракрасная	Видимая	Ультрафиолетовая	Рентгеновское излучение	
Причина поглощения излучения	Вращение молекул	Молекулярные колебания (атомов и групп атомов)			Смещение валентных электронов		Смещение внутренних электронных слоев
λ, nm	10^6	10^5	10^4	10^3	10^2	10^1	10^{-3}

области поглощаемое излучение вызывает возбуждение электронов, колебательные и вращательные движения молекул, атомов и групп атомов.

Для наглядности представления о суммарной энергии, приобретенной при поглощении излучения, например, органическим соединением ее рассчитывают в квантах на моль, если соединение имеет полосы поглощения при 250, 286 нм (УФ-область), 500 нм (видимая область), 1700 см^{-1} (ИК-спектр; колебания связи $\text{C}=\text{O}$).

В настоящее время электронная и инфракрасная спектроскопия для химиков и особенно химиков-органиков является одним из основных физико-химических методов исследования.

3.6.1. Ультрафиолетовая и видимая спектроскопия

Любое органическое соединение поглощает свет в ультрафиолетовой или видимой областях. На современных спектрометрах вполне возможно измерение УФ-спектров поглощения с 190 нм. При измерениях, проводимых обычно в рас-

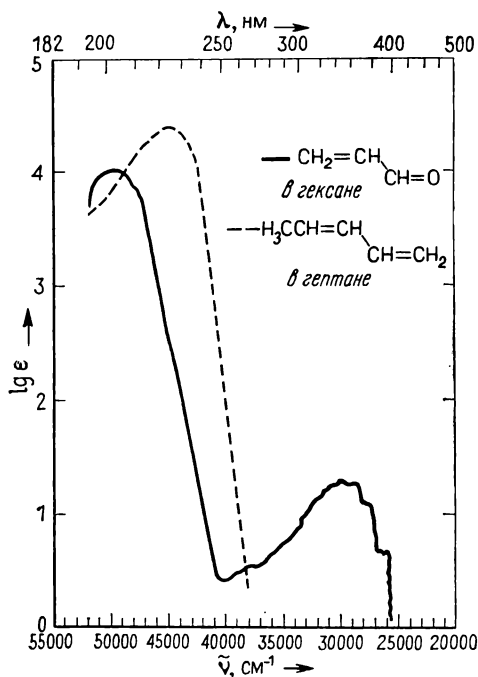


Рис. 88. УФ-спектры акролеина и 1-метилбутадиена.

творе, в УФ-спектрах наблюдают полосы поглощения. Так, например, 1-метилбутадиен в гептани дает интенсивную полосу поглощения, максимум поглощения которой лежит выше 190 нм; раствор акролеина в гексане дает в УФ-спектре две полосы поглощения, молярные коэффициенты экстинкции которых различаются на 3 порядка (рис. 88). Слабоинтенсивная полоса поглощения акролеина расположена в длинноволновой области, в УФ-спектре проявляется только ее плечо; она имеет тонкую структуру.

В ультрафиолетовой и видимой областях спектра поглощение излучения связано с возбуждением электронов. В этом случае говорят об *электронных спектрах поглощения* или, короче, об *электронных спектрах*.

Электроны в органической молекуле могут находиться на определенных (дискретных) энергетических уровнях; обычно они занимают низшее энергетическое состояние, называемое основным. При поглощении световой энергии они переходят в возбужденное состояние. Согласно уравнению (А.33), количество поглощенной энергии связано с частотой или с длиной волны источника излучения.

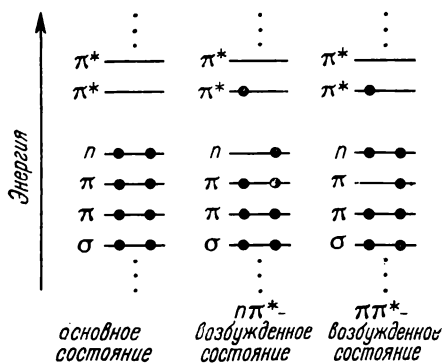


Рис. 89. Основные и наиболее бедные энергией возбужденные состояния акролеина (модель согласно методу МО).

Поскольку для молекул, находящихся как в основном (см. ниже), так и в электронно-возбужденном состоянии, характерны колебания, то в УФ-спектре наблюдают не одну узкую полосу поглощения с максимумом при определенной длине волны, а целую область поглощения (широкую полосу поглощения).



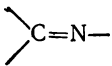
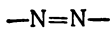
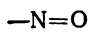
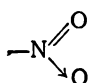
Тонкая структура полос поглощения связана с наличием различных *колебательных уровней* в возбужденном состоянии. Не каждый переход электрона из основного в возбужденное состояние может быть разрешенным. В этом случае следует руководствоваться правилами отбора, вытекающими из квантовомеханического рассмотрения процессов поглощения. На практике запреты на переходы не всегда строго выполняются; для запрещенных переходов чаще всего наблюдаются слабые полосы поглощения ($\epsilon_{\text{макс}} < 10^3$).

Для описания переходов, соответствующих полосам поглощения, используются модельные представления, выведенные на основании квантовомеханических расчетов. Электронам, ответственным за поглощение света, приписываются определенные уровни энергии, причем на каждом из них максимально может находиться два электрона. Энергетическим уровням соответствуют так называемые *молекулярные орбитали*, которые подразделяются на σ - и π -орбитали. (Для получения более подробных представлений о молекулярных орбиталях следует обратиться к учебникам по теоретическим вопросам органической химии.) Кроме того, в атомах имеются еще энергетические уровни, которые в дальнейшем называются *локальными орбиталями* (n -орбиталями). Как правило, σ -орбитали более бедны энергией, чем n -орбитали.

На рис. 89 приведена возможная схема расположения энергетических уровней для акролеина. Следует обратить внимание на то, что в основном состоянии электроны занимают только самые бедные энергией уровни (каждая точка на рисунке представляет собой электрон) и, напротив, богатые энергией орбитали (обозначенные звездочкой) остаются свободными. Наиболее длинно-

Таблица 10

Хромофоры и их характеристические полосы поглощения^а

Хромофор	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\lg \epsilon$
	280	1,3
	500	1,0
	240	2,2
	350	1,1
	660	1,3
	270	1,3

^а Спектры сняты для растворов соответствующих соединений в алифатических углеводородах.

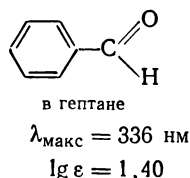
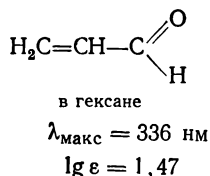
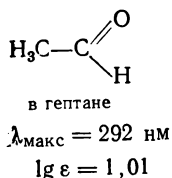
волновому поглощению соответствуют переходы с высшей занятой орбитали на самую низкую свободную.

В основном состоянии молекулы акролеина на π - и n -орбиталях находится по два электрона (рис. 89); однако в случае первого возбужденного состояния один электрон с n -орбитали переходит на возбужденную π -орбиталь ($n\pi^*$ -возбужденное состояние или $n\pi^*$ -переход) (рис. 89). $n\pi^*$ -Переход обуславливает появление малоинтенсивной полосы в УФ-спектре акролеина, а $\pi\pi^*$ -переход ответствен за интенсивное поглощение в УФ-спектрах акролеина и бутадиена (рис. 88).

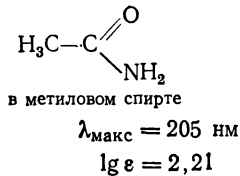
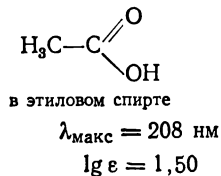
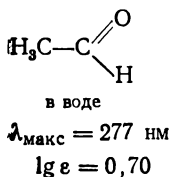
Атомные группы, обуславливающие появление полос поглощения в ультрафиолетовой и видимой частях спектра (в области 200—800 нм), называются *хромофорами*. Полосы поглощения хромофоров вызваны, как правило $n\pi^*$ - или $\pi\pi^*$ -переходами; таким образом, хромофорами являются группы, содержащие одну или несколько ненасыщенных связей.

Слабоинтенсивные $n\pi^*$ -переходы могут служить доказательством наличия функциональных групп в молекуле. Поскольку с системой двойных связей, содержащих гетероатомы, связаны только алкильные группы, то каждой такой группировке в УФ-спектре соответствует характеристическая полоса поглощения (табл. 10).

При сопряжении хромофоров с π -электронами двойных связей в УФ-спектрах поглощения наблюдается сдвиг максимума $n\pi^*$ -полосы поглощения в более длинноволновую часть спектра (*батохромный сдвиг*), например:



Напротив, если хромофорная группа связана с гетероатомом, предоставляющим свободную пару электронов для сопряжения с этой группой, то наблюдается сдвиг максимума полосы поглощения в более коротковолновую часть спектра (*гипсохромный сдвиг*), например:



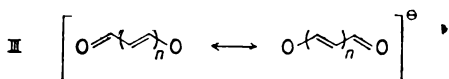
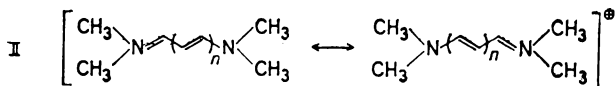
При отнесении полос поглощения в УФ-спектре с n -переходами необходимо учитывать не только интенсивность и положение максимума, но и влияние растворителя. Если при $\pi\pi^*$ -переходах замена неполярных растворителей полярными вызывает, как правило, bathochromный сдвиг (*положительная сольватохромия*), то аналогичная замена растворителя при $\pi\pi^*$ -переходах вызывает гипсохромный сдвиг (*отрицательная сольватохромия*). Это явление позволяет экспериментально различать $\pi\pi^*$ - и $n\pi^*$ -переходы.

Большой фактический материал накоплен о корреляции между $\pi\pi^*$ -поглощением и химической структурой. В случае УФ-спектров линейных сопряженных

Таблица 11

Влияние длины углеродной цепи на положение полос поглощения в УФ- и видимой частях спектра

Количество двойных связей n	$\lambda_{\text{макс}} (\lg \epsilon)$		
	I в алифатических углеводородах	II в метиленхлориде	III в диметилформамиде
0	217 (4,32)	224 (4,16)	190
1	257	312,5 (4,81)	267,5 (4,43)
3	290	416 (5,08)	362,5 (4,75)
4	318	519 (5,32)	455 (4,88)
5	344	625 (5,47)	547,5 (4,80)
6	368	734,5 (5,55)	644



непредельных соединений батохромный сдвиг и интенсивность полос поглощения возрастают с увеличением числа двойных связей. При этом для систем с чередующимися двойными связями, как, например, для полиенов (I, табл. II), батохромный сдвиг проявляется слабее, чем у непредельных соединений с системой выравненных связей, как, например, полиметинцианины (II) или полиметиноксоны (III). Особенность УФ-спектров цепочечных полиметинов — интенсивные

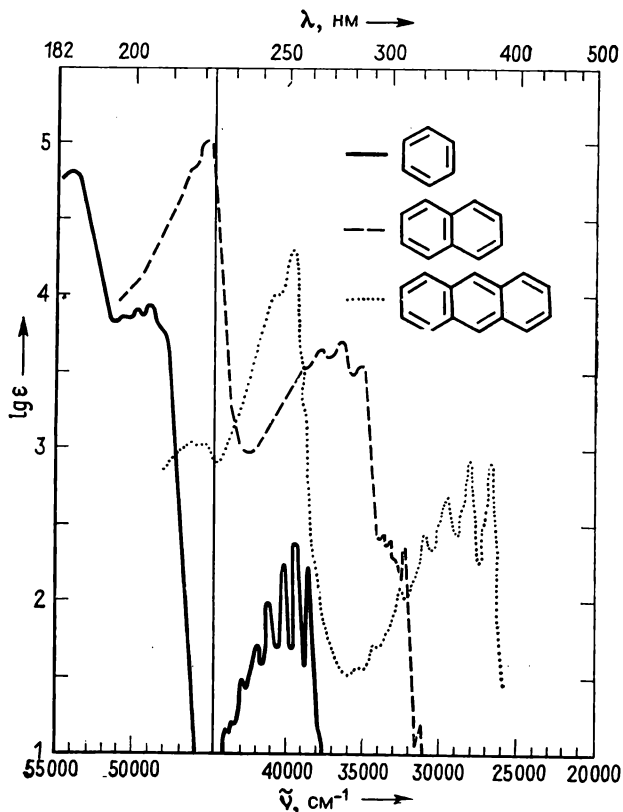


Рис. 90. УФ-спектры бензола, нафталина, антрацена.

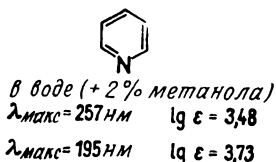
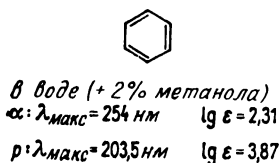
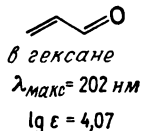
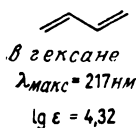
полосы поглощения с максимумами, сдвинутыми в длинноволновую часть спектра. Эти соединения представляют собой простейшие окрашенные полиметины.

Характеристические спектры поглощения имеют также ароматические соединения. В УФ-спектре бензола проявляются 3 полосы поглощения, обозначаемые как α -, ρ - и β -полосы.

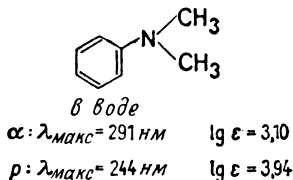
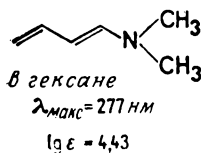
Интенсивность полос поглощения бензола возрастает с уменьшением длины волны. УФ-спектры конденсированных ароматических углеводородов похожи на спектр бензола. При сравнении УФ-спектров аренов (бензол — нафталин — антрацен) прежде всего видно, что батохромные сдвиги неодинаковы, у высших аренов исчезает α -полоса и усиливается интенсивность ρ -полосы (рис. 90).

Из алициклических или циклических хромофоров можно получить другие хромофоры, либо замещая одну или несколько метиновых групп подходящими

гетероатомами (например, азогруппой —N=), либо обменивая атомы водорода на соответствующие заместители. Поскольку $\pi\pi^*$ -переходы не связаны со значительными изменениями в распределении зарядов в молекуле (как, например, в случае полиметинов), то различие в положении полос поглощения в УФ-спектрах этих соединений невелико; характер этих сдвигов можно довольно легко предсказать. Так, например, акролеин, как и бутадиен, поглощает в коротковолновой части УФ-спектра; спектр поглощения пиридина почти идентичен УФ-спектру бензола:



Если атом водорода в бутадиене или бензоле заменить на диметиламиногруппу, то вследствие удлинения цепи сопряжения наблюдают смещение полос поглощения в длинноволновую часть УФ-спектра. Батохромный сдвиг наблюдается как в случае донорных, так и акцепторных групп:



Несмотря на некоторый сдвиг полос поглощения, обусловленный влиянием заместителей, УФ-спектры замещенных бензолов сходны с УФ-спектром самого бензола (рис. 91).

Применение данных спектроскопии в УФ- и видимой областях как основного метода для установления структуры соединений требует большого опыта. В настоящее время для решения этих вопросов с успехом используются квантовохимические расчеты. Однако УФ- и видимая спектроскопия даже в руках неспециалиста может дать ценную информацию о структуре соединений; например, с ее помощью легко можно доказать существование системы сопряженных связей в молекуле. Эти методы нашли широкое применение в аналитической химии.

3.6.2. Инфракрасная спектроскопия

Поглощение излучения в инфракрасной области связано с возбуждением колебаний в молекуле, которые при комнатной температуре термически не возбуждаются. При возбуждении колебания молекулы переходят из нулевого колебательного состояния ($\nu=0$) преимущественно в первое возбужденное состояние ($\nu=1$). Такие типы колебаний называют основными, собственными или нормальными колебаниями. Они расположены в области от 400 до 4000 см^{-1} (25—

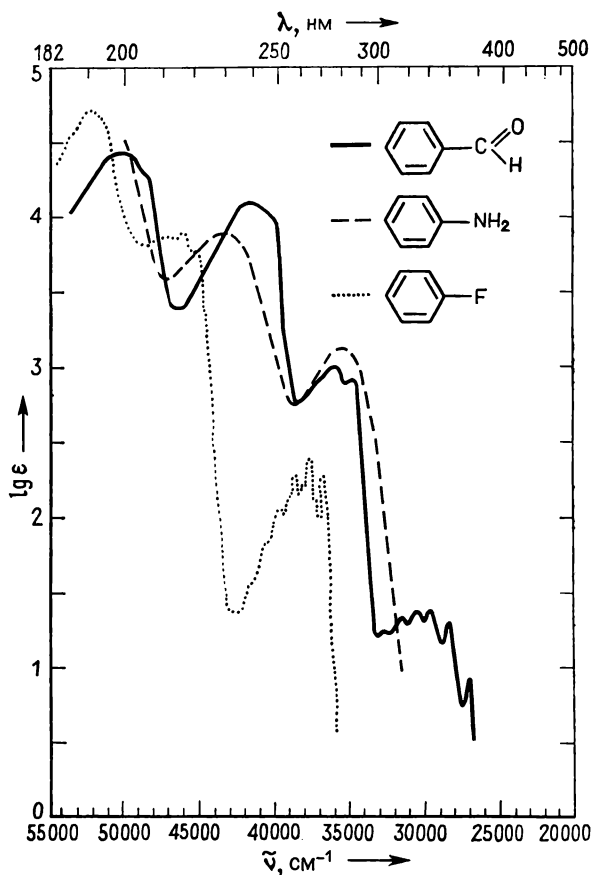


Рис. 91. УФ-спектры бензальдегида, анилина и фторбензола.

2,5 мкм¹) и соответствуют энергиям возбуждения от 1 до 10 ккал/моль. (Сравните эти значения с затратами энергии, необходимыми для возбуждения электронов!)

Число этих основных колебаний, с помощью которых можно с известной степенью приближения описать вообще колебания в молекуле, вытекает из числа степеней свободы молекулы. Молекула, состоящая из n атомов, имеет $3n$ степеней свободы. Из них 3 степени свободы падают на поступательное и 3 (для линейно построенных молекул 2) на вращательное движение. Колебательное движение молекулы имеет $3n-6$ (для линейных молекул $3n-5$) степеней свободы. Такое же количество основных колебаний следует ожидать в ИК-спектре. Однако поглощение ИК-излучения молекулой наблюдается только в том

¹⁾ $\bar{\nu} = \frac{10^4}{\lambda}$ ($\bar{\nu}$ — в обратных сантиметрах, λ — в микрометрах).

случае, если происходящий при этом переход на более высокий колебательный уровень связан с изменением электрического дипольного момента молекулы. Только такие переходы являются разрешенными. Поэтому особенно интенсивное поглощение обусловлено наличием в молекуле сильно полярных групп (например, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_2-$ и т.д.). Напротив, неполярные группы, имею-

щиеся в симметрично построенных олефинах ($\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$) или азосоединениях ($\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$), не проявляются в ИК-спектрах. Многие колебания, неактивные в ИК-спектре, обнаруживаются в спектрах комбинационного рассеяния (в спектрах Рамана); последние несут ценную информацию, дополняя ИК-спектроскопическое исследование. Помимо основных в указанной выше области энергии могут также возбуждаться *обертонные колебания* (связанные с переходами на более высокие колебательные уровни: $\nu=\nu_1n$, где $n=2, 3 \dots$) и *комбинационные колебания* (обусловленные наложением основных и обертонных колебаний: $\nu=\nu_1+\nu_2$ или $\nu=\nu_2-\nu_1$). Интенсивность этих колебаний, как правило, невелика.

Поскольку каждый колебательный переход сопровождается изменением вращательного уровня энергии молекулы, инфракрасный спектр представляет собой *вращательно-колебательный спектр*. Из-за большого количества отдельных полос поглощения и взаимодействия молекул в твердом или жидком состоянии этот спектр проявляется не как линейный (дискретный), а как спектр полос поглощения (см. также разд. А.3.6.1).

Основные колебания подразделяются на *валентные* или колебания в плоскости связи, при которых происходит изменение расстояния между атомами по оси связи, и на различного рода *деформационные колебания*, связанные с изменениями валентных углов. Для валентных колебаний двухатомной молекулы в первом приближении вполне применим закон Гука, выведенный для гармонического колебания двух шаров, связанных пружиной:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}}; \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (\text{А.35})$$

где μ — приведенная масса, K — силовая постоянная (мера энергии связи). Это уравнение можно также привлекать при обсуждении валентных колебаний двухатомных структурных элементов. По закону Гука частота колебаний возрастает с увеличением энергии связи между атомами и уменьшением приведенной массы. Например, в ИК-спектре частота поглощения возрастает при переходе от простой связи $\text{C}-\text{C}$ ($<1200 \text{ см}^{-1}$) к двойной $\text{C}=\text{C}$ ($\sim 1600-1700 \text{ см}^{-1}$) и далее к тройной $\text{C}\equiv\text{C}$ ($\sim 2200 \text{ см}^{-1}$).

Подобным же образом можно объяснить понижение частот поглощения в ряду групп $\text{O}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{S}-\text{H}$, а также различие в частотах $\text{O}-\text{H}$, $\text{O}-\text{D}$ или $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{D}$ (табл. 2). Поскольку энергия возбуждения деформационных колебаний атомов, не слишком отличающихся по массе, гораздо меньше, чем энергия, необходимая для смещения атомов по оси связи, то валентные колебания проявляются в ИК-спектрах в более высокочастотной области, чем деформационные колебания. Это положение иллюстрирует рис. 92, где показано отношение трех собственных колебаний молекулы воды (см. также табл. 12).


Исходя из изложенных закономерностей относительно взаимосвязи структуры и частоты полосы поглощения, стало возможным, анализируя ИК-спектры, получать разнообразную информацию о строении химических соединений. Соединения, молекулы которых содержат определенный структурный элемент (например, OH , NH , CH , $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, NO_2 и др.), поглощают в определенной области ИК-спектра, характерной только для этих групп. Ответственные за это поглощение нормальные колебания, в которых, вообще говоря, принимают участие все атомы молекулы, обусловлены, следовательно, колебаниями этих структурных элементов. Характеристические частоты поглощения такого типа для некоторых типов структурных элементов приведены в табл. 12.

Таблица 12

**Характеристические частоты колебаний некоторых структурных элементов
и углерод-углеродных связей в ИК-области**

Волновое число ^a , см ⁻¹	Тип колебаний и соответствующий структурный элемент	Соединения
3700...3600 ср. (узкая полоса)	Валентное, —О—Н (свободная, неассоциированная группа)	Спирты, фенолы, кислоты, окикетоны, эфиры оксикислот
3500...3300 с. (широкая полоса)	Валентное, —О—Н (связанная группа)	
3550...3350 ср.	Валентное, —N—H (неассоциированная группа)	Первичные (дважды вырожденное колебание, 2 полосы) и вторичные амины и амиды
3500...3100 ср.	Валентное, —N—H (ассоциированная группа)	
3300...3270 ср.	Валентное, $\equiv\text{C—H}$	Монозамещенные производные ацетилена
3350...3150 ср., с. (широкая полоса)	Валентное, —NH_3^{\oplus}	Гидрохлориды аминов и аминокислот
3300...2500 ср. (очень широкая полоса)	Валентное, —О—Н (ассоциированная группа)	Карбоновые кислоты, хелаты
3100...3000 ср., сл.	Валентное, $=\text{C—H}$	Ароматические углеводороды, олефины
3000...2800 с., ср.	Валентное, —C—H	Парафины, циклопарафины
2962, 2872 с., ср.	Валентное, —CH ₃	Парафины
2926, 2853 с., ср.	Валентное, —CH ₂	Парафины
2900...2400 ср.	Валентное, —O—D, —N—D	Амины, спирты
2820	Валентное, —O—CH ₃	Простые метиловые эфиры
2820...2730 ср.	Валентное, N—CH ₃	N-метиламин
2820...2720 ср.	Валентное, OC—H	Альдегиды
2600...2550 сл.	Валентное, —S—H	Меркаптаны, тиофенолы
2300...2100 ср., с.	Валентное, —C \equiv X (X=C, N, O)	Ацетилены, нитрилы, окись углерода
2270...2000 с.	Валентные, —Y=C=X, —N ₃ (Y=N, C; X=O, S)	Изоцианаты, кетены, горчичные масла, азиды
2260...2190 сл.	Валентное, —C \equiv C—	1,2-Дизамещенные производные ацетилена
2260 ср.	Валентное, $\text{—N}\equiv\text{N}^{\oplus}$	Производные солей диазотирования
2245...2220 с.	Валентное, —C \equiv N	Нитрилы
2185...2120 ср.	Валентное, —N=C—	Изонитрилы

Волновое число ^a , см ⁻¹	Тип колебаний и соответствующий структурный элемент	Соединения
2140...2100 ср.	Валентное, $\text{—C}\equiv\text{C—}$	Монозамещенные ацетилены
1900...1600 с.	Валентное, —C=O	Карбонильные соединения
1850...1740 с.	Валентное, —C=O	Галогенангидриды карбоновых кислот
1840...1780 с.	Валентное, —C=O	Ангидриды карбоновых кислот (2 полосы)
1780...1720 с.		
1780...1750 с.	Валентное, —C=O	Фенилкарбоновые кислоты,
1760...1700 с.	Валентное, —C=O	виниловые эфиры карбоновых кислот
1750...1730 с.	Валентное, —C=O	Алкиловые эфиры насыщенных карбоновых кислот
1730...1710 с.	Валентное, —C=O	Насыщенные альдегиды и кетоны, эфиры α,β -ненасыщенных ароматических карбоновых кислот
1745 с.	Валентное, —C=O	Циклопентанон
1715 с.	Валентное, —C=O	Циклогексанон
1705 с.	Валентное, —C=O	Циклопептанон
1715...1680 с.	Валентное, —C=O	α,β -Ненасыщенные и ароматические альдегиды
1690...1630 с.	Валентное, —C=N	Азометины, оксирины и др.
1690...1660 с.	Валентное, —C=O	α,β -Ненасыщенные и ароматические кетоны
1680...1630 с.	Валентное, —C=O	Первичные, вторичные и третичные амиды карбоновых кислот (полоса амид I)
1660...1600 ср.	Валентное, —C=C—	Ароматические соединения, олефины
1650...1620 ср.	Деформ., —NH_2	Первичные амиды карбоновых кислот (полоса амид II)
1650...1580 с.	Деформ., —N—H	Первичные и вторичные амины
1630...1615 ср.	Деформ., H—O—H	Кристаллизационная вода в гидратах
1610...1590 ср.	Углерод-углеродные связи в ароматическом кольце	Ароматические соединения
1570...1510 ср.	Деформ., —N—H	Вторичные амиды карбоновых кислот (полоса амид II)
1560 с.	Валентное, —NO_2	Алифатические нитросоединения

Волновое число ^a , см ⁻¹	Тип колебаний и соответствующий структурный элемент	Соединения
1518 с.	Валентное, —NO ₂	Ароматические нитросоединения
1500...1480 ср.	Углерод-углеродные связи в ароматическом кольце	Ароматические соединения
1480...1430 с., ср.	Деформ., —CH ₃ и —CH ₂ —	Углеводороды, сложные эфиры и т. д.
1420...1340 ср., сл.	Деформ., —OH	Спирты, фенолы, карбоновые кислоты
1390...1370 с.	Деформ., —CH ₃	Углеводороды
1360...1030 ср., с.	Валентное, —C—N 	Амиды, амины
1350...1240 с.	Валентное, —NO ₂	Алифатические и ароматические нитросоединения
1335...1310 с.	Валентное, —SO ₂	Органические сульфоны
1200...1130 с.		
1290...1050 ср., с.	Валентное, —C—O	Простые эфиры, спирты, лактоны, кетали, ацетали
1250...1200 с.	Валентное, —C—O—	Фенолы
1250...1180 с.	Валентное, —C—O—	Эфиры насыщенных карбоновых кислот
1200...1150 с.	Валентное, —C—O—	Третичные спирты
1150...1080 ср.	Валентное, —C—O—	Вторичные спирты
1050...1010 с.	Валентное, —C—O—	Первичные спирты
1070...1030 с.	Валентное, —S=O	Сульфоксиды
970...960 с.	Деформац., =C—H	1,2-Дизамещенные производные этилена (<i>транс</i> -изомеры)
995...985 с.	Деформ., =C—H	Монозамещенные производные этилена
915...905 с.		
900...860 ср.	Деформ., =C—H	1,3-Дизамещенные производные бензола
810...750 с.		
725...680 с.		
885...855 с.	Деформ., =C—H	1,1-Дизамещенные производные этилена
860...800 с.	Деформ., =C—H	1,4-Дизамещенные производные бензола
780...500 ср., сл.	Валентное, —C—Hal	Ароматические и алифатические галогенпроизводные

Продолжение табл. 12

Волновое число ^a , см ⁻¹	Тип колебаний и соответствующий структурный элемент	Соединения
770...735 с.	Деформ., =C—H	1,2-Дизамещенные производные бензола
770...730 с.	Деформ., =C—H	Монозамещенные производные бензола
710...690 с.		
780...720 ср.	Деформ., —C—H	н-Парафины, содержащие более четырех групп —CH ₂ —
705...550 ср., сл.	Валентное, —C—S	Органические серусодержащие соединения (меркаптаны, тиозифры и др.)
730...680 ср.	Деформ., =C—H	1,2-Дизамещенные производные этилена (цис-изомеры)
670 с.	Деформ., =C—H	Бензол

^a Интенсивность: с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая.

Весьма существенным является то, что почти все структурные элементы проявляют поглощение в нескольких областях ИК-спектра, так как одновременно возбуждаются различные типы валентных и деформационных колебаний; это означает, что наряду с интенсивными полосами поглощения с характеристическими частотами в ИК-спектре всегда проявляются еще и другие полосы



Рис. 92. Колебания молекулы воды.

поглощения, соответствующие тем же структурным элементам. Наличие в молекуле соответствующего структурного элемента можно считать однозначно доказанным только в том случае, если в спектре обнаруживают все соответствующие этому элементу полосы поглощения. Расшифровка структур неизвестных соединений (разд. А,3.8) основывается прежде всего на этом требовании.

Обнаружение характеристических частот в ИК-спектре неизвестного соединения позволяет сделать вывод не только о наличии соответствующих групп в этом соединении, но и высказать некоторые предположения об их ближайшем окружении (о влиянии соседних групп, наличии сопряженных и водородных связей).

Так, для валентных колебаний групп OH и NH различают колебания «свободных» групп, т.е. групп, не участвующих в образовании водородных связей,

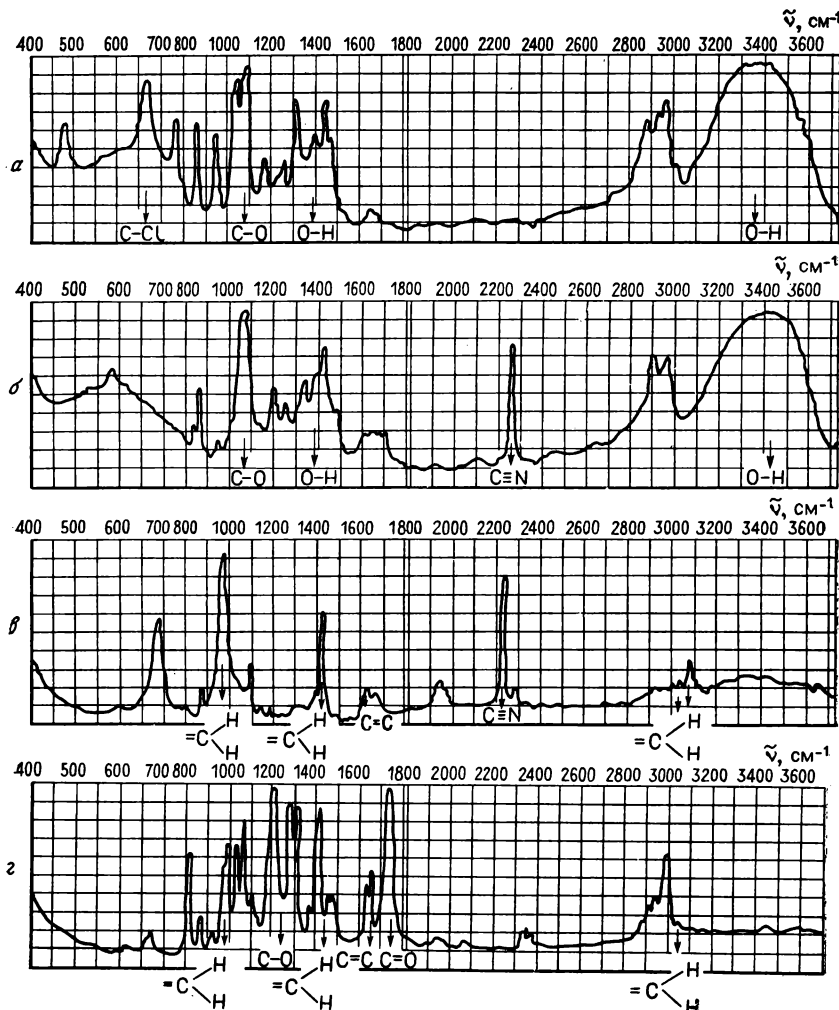


Рис. 93. Инфракрасные спектры, измеренные на спектрометре UR 10 (VEB Carl Zeiss Jena).

а — этиленхлоргидрин; *б* — 2-оксипропионитрил; *в* — акрилонитрил; *г* — этилакрилат.

и колебания «связанных» групп, т.е. групп, вовлеченных в образование водородных связей. Полосы валентных колебаний связанных OH- и NH-групп обычно широкие и нечеткие, размазанные (рис. 93, *а, б*) и смещены по сравнению с полосами соответствующих валентных колебаний свободных групп в более длинноволновую часть спектра.

В области $400\text{--}700\text{ см}^{-1}$ многие органические молекулы имеют настолько сложные спектры, что отнесение всех полос поглощения к определенным структурным элементам сопряжено со значительными трудностями даже при наличии обширного экспериментального материала. Однако именно эта область имеет наибольшее значение при решении вопроса о структуре неизвестного соединения. Как показывает опыт, два вещества (например, природное соединение и его синтетический аналог) могут быть признаны идентичными, если их спектры в этой области во всех деталях полностью совпадают. Поэтому эту область называют также областью «отпечатков пальцев».

При исследовании ИК-спектра неизвестного вещества целесообразно вначале сделать предположения относительно углеродного скелета соединения. Для этого служат область валентных колебаний связи C—H ($3300\text{--}2800\text{ см}^{-1}$), область деформационных колебаний связи C—H ($1540\text{--}650\text{ см}^{-1}$) и область колебаний углерод-углеродных связей ($1700\text{--}600\text{ см}^{-1}$). Относя полосы в этих областях к определенным структурным элементам в соответствии с данными табл. 12, можно в большинстве случаев решить, относится ли данное соединение к ароматическим, непредельным, алифатическим или представляет собой смешанное (алкилароматическое) соединение.

Ароматические соединения и олефины можно распознать по валентным (в области $3100\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) и деформационным колебаниям (в области $950\text{--}650\text{ см}^{-1}$) связи C—H . Для ароматических соединений, кроме того, типичны колебания углерод-углеродных связей в ароматическом кольце (в области $1600\text{--}1500\text{ см}^{-1}$). Менее интенсивные валентные колебания связи C=C олефинов расположены выше 1600 см^{-1} , в области $1600\text{--}1660\text{ см}^{-1}$. Интенсивность поглощения возрастает в случае несимметрично построенных олефинов.

При анализе ИК-спектра в области деформационных колебаний связи C—H по числу полос и их положению в некоторых особо благоприятных случаях можно судить о взаимном расположении заместителей в бензольном кольце (ср. табл. 12).

Если в ИК-спектре отсутствуют полосы поглощения, характерные для ароматических соединений и олефинов, и, напротив, имеются полосы поглощения в области $2800\text{--}2900\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания связи C—H), можно с уверенностью относить неизвестное соединение к представителям алифатического ряда. Если же в ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения, соответствующие колебаниям обоих классов соединений, то речь в этом случае идет о смешанном алкилароматическом (или об алифатическом непредельном) соединении.

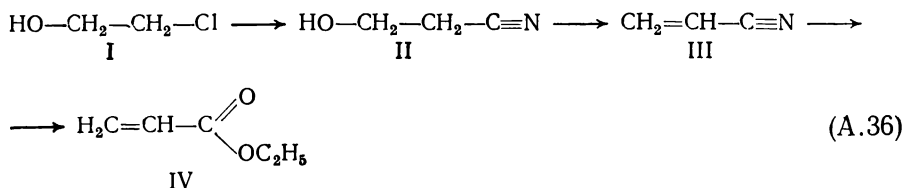
После установления типа углеродного скелета далее путем отнесения характеристических частот, наблюдаемых в ИК-спектре, определяют, какие функциональные группы содержатся в неизвестном соединении. Зная качественный состав соединения, можно прежде всего исключить при рассмотрении его предполагаемой структуры определенные функциональные группы.

Группы O—H и N—H могут быть легко идентифицированы по наличию в ИК-спектре соединения интенсивных полос поглощения в области $3700\text{--}3100\text{ см}^{-1}$, а системы с тройными связями — по наличию поглощения в области $2300\text{--}2100\text{ см}^{-1}$ (обычно в этой области спектра отсутствуют другие полосы поглощения); точно так же о наличии карбонильных соединений судят по появлению интенсивного поглощения в области $1900\text{--}1600\text{ см}^{-1}$.

Положение полосы поглощения в ИК-спектре, соответствующем колебаниям карбонильной группы, сильно зависит от заместителей при карбонильном угле-роде. В коротковолновой области (от 1740 см^{-1} и выше) расположены характеристические полосы поглощения хлорангидридов и ангидридов карбоновых кислот, а также α -галогенпроизводных карбонильных соединений; в средней части ИК-спектра ($1750\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) проявляются полосы поглощения, соответствующие эфирам карбоновых кислот, альдегидам и кетонам. В то же время амиды карбоновых кислот и гетероаналоги карбонильных соединений, как, например, азотины и оксими (валентные колебания связи C=N), поглощают ниже 1700 см^{-1} .

При отнесении полос поглощения в ИК-спектрах нужно всегда принимать во внимание то, что сопряжение карбонильной группы с ненасыщенной группировкой приводит к сдвигу полосы поглощения карбонильной группы в более длинноволновую часть спектра ($\sim 20 \text{ см}^{-1}$), а введение галогена в α -положение к карбонильной группе — к сдвигу полосы поглощения в более коротковолновую часть. Поэтому отнесение валновых чисел в табл. 12 к колебаниям определенных групп выполнено лишь ориентировочно; отклонения от этих значений в ту или другую сторону встречаются довольно часто.

ИК-спектроскопия нашла применение в препаративной химии. Таким простейшим примером может служить синтез эфира акриловой кислоты из 2-хлорэтанола (этиленхлоргидрина); ход этого процесса на каждой отдельной стадии контролировался спектроскопически.



ИК-спектр этиленхлоргидрина (рис. 93, а), помимо колебаний группы С—Н и основного скелета молекулы, показывает полосы, типичные для гидроксильной группы (3360 см^{-1} — валентные колебания связанной О—Н-группы; 1080 см^{-1} — валентные колебания С—О; 1393 см^{-1} — деформационные колебания О—Н), и связи С—Cl (663 см^{-1} — валентные колебания С—Cl).

При взаимодействии 2-хлорэтанола с цианистым калием получают β -оксипропионитрил (II). В его ИК-спиктре (рис. 93, б) имеются все полосы, характерные для гидроксильной группы. Полоса валентных колебаний С—Cl исчезла и вместо нее наблюдается новая полоса при 2252 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям группы $\text{C}\equiv\text{N}$.

Акрилонитрил (III), образующийся при дегидратации β -оксипропионитрила, обладает полностью измененным спектром. В нем нет полос, характерных для гидроксильной группы. Вместо них появляются полосы, типичные для структурного элемента $\text{CH}_2=\text{CH}-$ (1620 см^{-1} — валентные колебания $\text{C}=\text{C}$; 3038 и 3070 см^{-1} — валентные колебания С—Н в ненасыщенных соединениях, 1420 и 980 см^{-1} — деформационные колебания С—Н олефинов с винильной группой). Валентные колебания $\text{C}\equiv\text{N}$ смещены в более коротковолновую область (2230 см^{-1}) под влиянием сопряжения с двойной связью $\text{C}=\text{C}$.

Инфракрасный спектр этилового эфира акриловой кислоты (IV), полученного алкоголизом акрилонитрила, содержит характерные для сложноэфирной группы полосы при 1735 см^{-1} (валентные колебания $\text{C}=\text{O}$) и 1205 см^{-1} (валентные колебания С—О). В спектре больше нет полос группы $\text{C}\equiv\text{N}$, а полосы, отвечающие винильной группе, остались.

Закон Ламберта — Бера справедлив и для ИК-спектроскопии. Исследование ИК-спектров можно поэтому использовать также и для количественного анализа компонентов смесей; характеристические полосы в ИК-спектрах расположены достаточно далеко друг от друга. Таким образом можно идентифицировать и количественно определять соединения (например, стереоизомеры), разделение которых химическими путями вызывает большие трудности, в то время как по ИК-спектрам их можно четко различить (например, изомеры гексахлорциклогексана).

3.6.3. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР-спектроскопия) представляет собой особый вид абсорбционной спектроскопии. Явление резонанса в спектре ЯМР наступает при поглощении электромагнитного излучения *парамагнитными ядрами*, находящимися в однородном внешнем магнитном поле. Магнитным моментом обладают ядра, в состав которых входит нечетное число нейтронов или протонов (табл. 13).

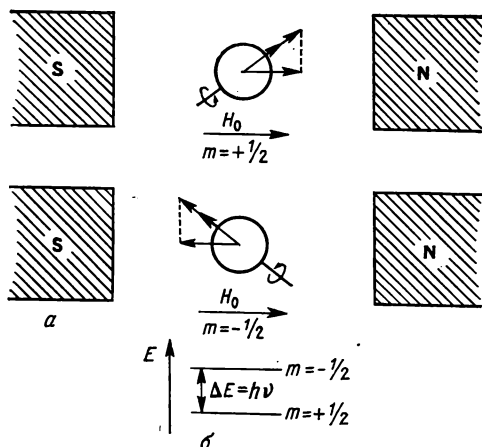


Рис. 94. Магнитное атомное ядро в однородном магнитном поле.

a — возможные ориентации оси магнитного момента; *б* — энергия ядра при различной ориентации.

Если парамагнитное ядро поместить в однородное магнитное поле, то возможна различная ориентация его магнитного момента по отношению к внешнему полю, которая определяется магнитным спиновым квантовым числом m ¹⁾. При наложении дополнительного переменного электромагнитного поля, магнитный вектор которого перпендикулярен однородному магнитному полю, возможна вынужденная переориентация магнитного момента ядра, сопровождаемая поглощением энергии высокочастотного поля (ядерный резонанс, см. рис. 94).

Величина этой энергии (ΔE) и соответствующая ей частота зависят от магнитных свойств ядра (μ_I — магнитный ядерный момент, I — ядерный спин). ΔE пропорциональна внешнему магнитному полю H_0 :

$$\Delta E = h\nu = \frac{\mu_I H_0}{I}. \quad (\text{A.37})$$

Наиболее благоприятными объектами для ЯМР-спектроскопии являются ядра, у которых отношение μ_I/I , а следовательно, и ΔE достаточно велики. Это ядра со спином $I = \frac{1}{2}$, такие, как ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F и ^{31}P [табл. 13; уравнение (A.37)]. Напротив, из наиболее часто встречающихся в органической химии элементов ядра изотопов ^{12}C , ^{16}O и ^{32}S имеют спин, равный 0, и не дают сигналов в спектре ЯМР.

¹⁾ m_I может принимать значения $+I, I-1, \dots, -I$.

Таблица 13

Магнитные свойства некоторых атомных ядер

Ядро	Количество протонов	Количество нейтронов	Спиновый момент I	Магнитный момент μ_I , ядерные магнетоны
^1H	1	0	$\frac{1}{2}$	2,79267
^{12}C	6	6	0	0
^{13}C	6	7	$\frac{1}{2}$	0,70216
^{14}N	7	7	1	0,40357
^{16}O	8	8	0	0
^{19}F	9	10	$\frac{1}{2}$	2,6275
^{31}P	15	16	$\frac{1}{2}$	1,1306
^{32}S	16	16	0	0

Для измерения явления резонанса пробу исследуемого вещества (в виде жидкости или раствора) вносят в однородное магнитное поле H_0 . Исследуемое вещество помещают в центр индукционной катушки, создающей высокочастотное

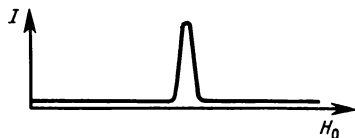


Рис. 95. Спектр ядерного магнитного резонанса (схема).

электромагнитное поле с частотой ν . Затем изменяют напряженность магнитного поля H_0 до тех пор, пока не наступает явление резонанса (см. ниже). В этот момент образец начинает поглощать энергию высокочастотного поля и ток, протекающий по катушке, возрастает. Изменение величины протекающего тока (*резонансный сигнал*) может быть измерено и зарегистрировано, т. е. получают спектр ядерного магнитного резонанса (рис. 95).

Согласно уравнению (А.37), при измерении ядерного резонанса можно работать при постоянной напряженности магнитного поля H_0 , изменяя частоту электромагнитного поля. При напряженности внешнего магнитного поля $H_0 = 10^4$ Гс частоты излучения, поглощаемого при явлении резонанса, находятся в области 1—50 МГц (радиоволновая область). Максимальное разрешение современных высокочастотных приборов ЯМР-спектрометров лежит между 0,1 и 0,2 Гц. «Нижней» границей обнаружения резонанса считают 10^{18} магнитных ядер.

Установленные выше закономерности относились только к тем ядрам, которые не имеют электронных оболочек. Однако поскольку ядро экранировано электронной оболочкой, то внешнее магнитное поле, окружающее ядро, ослаблено (диамагнитное экранирование):

$$H_{\text{эфф}} = H_0 - \sigma H_0, \quad (\text{А.38})$$

где σ — постоянная магнитного экранирования. Таким образом, резонансный сигнал проявляется в реальных условиях (по сравнению с неэкранированным

ядром) только при больших значениях напряженности внешнего магнитного поля. Этот эффект обозначают *химическим сдвигом*, так как он зависит от электронного, т. е. химического, окружения ядра.

На практике химический сдвиг (Δ) относят к резонансному сигналу эталона S (вещества, принятого за стандарт), добавляемого к раствору исследуемого образца (внутренний стандарт). Тогда в качестве величины химического сдвига можно приводить простую разность резонансных напряженностей (или резонансных частот) исследуемого вещества и эталона $H-H_S$ (соответственно $\nu-\nu_S$). У современных радиочастотных генераторов с частотой, например, в 100 МГц различия в химических сдвигах неэквивалентных протонов могут составлять до 2000 Гц [ср. уравнение (A.41)]. Эти химические сдвиги, разумеется, пропорциональны внешнему магнитному полю (или соответственно частоте генератора).

Чтобы получить величину химического сдвига, не зависящую от силы приложенного магнитного поля или частоты генератора, делят разность напряженностей или разность частот образца и эталона на H_0 (соответственно ν_0) и получают

$$\delta = \frac{H_S - H}{H_0} = \frac{\nu - \nu_S}{\nu_0} = \sigma - \sigma_S. \quad (\text{A.39})$$

где δ является безразмерной величиной и имеет порядок 10^{-5} — 10^{-7} . В качестве единицы химического сдвига принимают 10^{-6} (миллионную долю). Величина и знак химического сдвига зависят, конечно, от используемого эталона: δ является отрицательной величиной, если магнитное экранирование исследуемого вещества больше, чем таковое у эталона (при этом необходимо приложить большую величину напряженности поля для достижения резонанса); напротив, δ является положительной величиной, если экранирование ядра и резонансное значение напряженности поля меньше, чем у эталона.

Обычно в ЯМР-спектроскопии протонов (протонный магнитный резонанс, ПМР) в качестве внутреннего стандарта используют тетраметилсилан (ТМС). Резонансная частота этого стандарта совершенно не зависит от концентрации и химического состава исследуемого раствора. Кроме того, химический сдвиг ТМС находится в очень сильном поле, так что химические сдвиги протонов большинства соединений находятся в более слабых полях. Сигнал протонов ТМС принимается равным нулю ($\delta=0$); все другие сигналы, расположенные в более слабых полях, имеют положительные значения ($\delta>0$).

В другой используемой шкале, τ -шкале, химический сдвиг ТМС составляет 10 м. д., а все другие резонансные сигналы, расположенные в слабом поле, имеют $\tau<10$ м. д., т. е. всегда

$$\tau + \delta = 10, \quad (\text{A.40})$$

так что значения химических сдвигов легко можно пересчитать для обоих шкал (ср. также данные рис. 96).

Если умножить значение химического сдвига δ (в миллионных долях) на частоту генератора (в мегагерцах), то получают химический сдвиг в герцах:

$$\Delta = \delta \nu. \quad (\text{A.41})$$

Обычно данные химических сдвигов приводятся в миллионных долях (δ - или τ -шкала), а константы спин-спинового взаимодействия (см. ниже) — в герцах.

В табл. 14 сопоставлены характеристические химические сдвиги некоторых структурных групп. Приведенные значения показывают, что химический сдвиг зависит от плотности электронов около соответствующих протонов: электроноакцепторные заместители понижают магнитное экранирование, а электронодонорные — повышают. Химические сдвиги поэтому часто находятся в линейной зависимости от электроотрицательности и δ -констант Гаммета (см. разд. В.4.2).

На примере ПМР-спектра *трет*-бутанола хорошо видно, как проявляются различия в экранировании отдельных протонов (рис. 96). В ПМР-спектре наблюдаются два резонансных сигнала, соответствующих протонам OH- и CH₃-групп. Сигналы протонов метильной группы находятся в сильном поле; протоны гидроксильной группы менее экранированы, и поэтому их сигнал проявляется в более слабых полях. Соотношение интенсивностей (площадей) сигналов соответствует отношению числа протонов в этих группах, т.е. в данном случае равно 1:9.

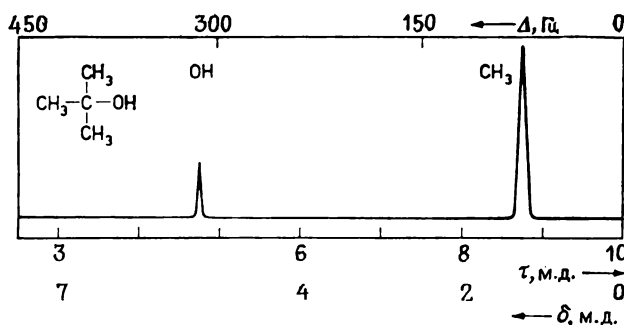


Рис. 96. ЯМР-спектр *трет*-бутанола.

Наряду с электронной плотностью на величину химического сдвига оказывают влияние также и другие факторы. Это прежде всего относится к протонам, расположенным рядом с π -связями (табл. 14). Например, для ацетиленовых протонов наблюдается более высокое значение, а для протонов бензола более

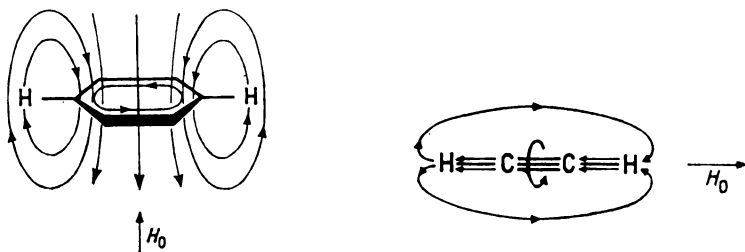


Рис. 97. Кольцевые токи в молекуле бензола и ацетилена.

низкое значение химического сдвига (в τ -шкале) по сравнению с олефиновыми протонами.

Причиной аномально низкого значения химического сдвига (τ -шкала) бензольных протонов являются магнитные кольцевые токи, индуцируемые в π -электронных системах ароматических колец, магнитное поле которых накладывается на внешнее поле. Как видно из рис. 97, эти кольцевые токи в плоскости кольца повышают эффективную напряженность магнитного поля вне кольца, что приводит к поглощению излучения при относительно более низком внешнем поле. Напротив, в случае ацетилена эффективная напряженность магнитного поля понижается.

Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения (высокая степень расщепления сигналов) становятся более сложными, что, однако, облег-

Химические сдвиги относительно тетраметилсилана (ТМС)^а

Группа	Химический сдвиг	Группа	Химический сдвиг
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	10	$\diagup\text{C}-\text{CH}_2-\text{Cl}$	6,7...6,3
$\text{CH}_3-\text{C}-$ ^б	9,2...8,7	$\diagup\text{C}-\text{CH}_2-\text{NO}_2$	5,7...5,4
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-$	8,2...7,9	$\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{O}-$	5,7...4,7
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$ 	8,4...7,9	$\diagup\text{CH}-$ ^б	8,7
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$ 	8,1...7,3	$\text{X}\diagdown$ $\text{Y}-\text{CH}$ $\text{Z}\diagup$	8,0...4,0
CH_3-S	8,0...7,4	$\equiv\text{CH}$	7,6
CH_3-Ar	7,9...7,3	$\text{R}\diagdown$ $\text{C}=\text{CH}_2$ (а)	а) 5,3...5,0
CH_3-N 	7,9...6,9	$\text{H}\diagup$ (б)	б) 4,2...4,4
$\text{CH}_3-\text{O}-$	6,7...6,0	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{цис/транс})$	4,5
$\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 	6,4	$\begin{array}{c} \quad \\ =\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	4,7...4,3
CH_3-I	7,8	$\text{Ar}-\text{SH}$	7,2...6,4 ^д
CH_3-Br	7,3	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$	5,5 ^в , д
CH_3-Cl	6,95	$\text{R}-\text{OH}$	9,3...4,5 ^г , д
CH_3-F	5,7	$\text{Ar}-\text{H}$	1...4
CH_3-NO_2	5,7	C_6H_8	2,73
$-\text{CH}_2-$ ^б	8,0...8,5	$\text{R}-\text{C}-\text{H}$ O	0,3...—0,1
$\diagup\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$ 	8,9...7,6	$\text{R}-\text{C}-\text{OH}$ O	0,3...—3,0 ^д
$\diagup\text{C}-\text{CH}_2-\text{S}-$	7,6...7,0	$\diagup\text{C}=\text{N}-\text{OH}$	1,2...—0,2 ^д
$\diagup\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}$ 	7,7...6,4	$\diagup\text{C}=\text{C}-\text{OH}$ 	—5...—6 ^д
$\diagup\text{C}-\text{CH}_2-\text{Ar}$	7,3...6,7		
$\diagup\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-$	6,7...5,5		

^аПриведенные данные по сопоставлению химических сдвигов протонов органических молекул систематизированы в работе японских авторов [Nukuda K. и. а. *Analyt. Chem.*, 1963, 35, 1892].

^бВ насыщенных углеводородах.

^вМономер.

^гПоложение сигнала сильно зависит от степени ассоциации.

^дСигнал пропадает при встряхивании пробы с D₂O.

чает их интерпретацию. Сигналы, появляющиеся при различных значениях напряженности магнитного поля, часто расщепляются далее на дублет, триплет и т. д. Подобное расщепление наступает в том случае, если рассматриваемый протон находится по соседству с одним или несколькими магнитными ядрами. Магнитные поля, создаваемые этими ядрами, усиливают или ослабляют внешнее магнитное поле соответственно своей спиновой ориентации (рис. 94). Таким образом, протон, имеющий ядерный спин $m_I = +1/2$ или $-1/2$, создает в районе другого близлежащего протона магнитное поле, большее или меньшее напряженности основного магнитного поля. Вследствие этого явления, носящего название *спин-спинового взаимодействия*, в спектре ПМР получают для рассматриваемого (близлежащего) протона сигнал в виде дублета. Изменение магнитного поля, проявляющееся в силу этого эффекта, незначительно, и расщепление сигнала в общем составляет всего несколько герц. Величина спин-спинового расщепления зависит от взаимного удаления протонов во взаимодействующих молекулах, от расположения в пространстве и от их химического окружения. Спин-спиновое взаимодействие быстро уменьшается с удалением друг от друга взаимодействующих ядер. Как правило, в спектре ЯМР можно наблюдать спин-спиновое взаимодействие, проявляющееся в расщеплении сигналов, только не далее чем через 3—4 связи. Протоны, находящиеся в одинаковом химическом (магнитном) окружении не расщепляются в спектре ПМР.

Мерой спин-спинового взаимодействия служит *константа спинового взаимодействия* J , которая дает расстояние между расщепленными линиями; она выражается в герцах. В отличие от химического сдвига ее величина не зависит от внешнего магнитного поля. Чем выше частота радиочастотного излучения ЯМР-спектрометра, тем выше разрешение прибора. Исходя из величины константы J , часто можно сделать обратное заключение об относительном положении взаимодействующих ядер. В табл. 15 приведены значения констант J для некоторых структурных фрагментов.

Число сигналов в спектре ЯМР, обусловленных спин-спиновым взаимодействием (мультиплетность M), зависит от числа n_1, n_2, \dots и спинового момента I магнитных неэквивалентных ядер, вызывающих расщепление. Мультиплетность сигнала определяется уравнением¹⁾

$$M = (2n_1I + 1)(2n_2I + 1) \dots, \quad (\text{A.42})$$

или в случае взаимодействия одинаковых ядер

$$M = 2nI + 1, \quad (\text{A.43})$$

или в случае протона ($I = \frac{1}{2}$)

$$M = n + 1. \quad (\text{A.44})$$

Таким образом, СН-группа в ЯМР-спектре расщепляет сигнал соседних эквивалентных протонов на дублет, СН₂-группа приводит к расщеплению сигнала на триплет и СН₃-группа вызывает квадрупольное расщепление сигнала.

Интенсивности расщепленных сигналов (площади пиков или приближенно их высота) относятся друг к другу как коэффициенты бинома с числом членов n (отношение интенсивностей составляет для дублета 1:1, для триплета 1:2:1, для квадруплета 1:3:3:1). Спин-спиновое расщепление распознается также по этим типичным отношениям интенсивности сигналов расщепления.

Рассмотрим некоторый конкретный пример, где проявляется спин-спиновое взаимодействие (мультиплетность сигнала и соотношение интенсивностей), например ПМР-спектр этанола (рис. 98). В молекуле этанола имеются три вида протонов (в ОН-, СН₂-, СН₃-группах); они находятся в различном химическом

¹⁾ Вывод справедлив для расщепления сигнала протона, вступающего во взаимодействие с атомами $D(I=1)$, $^{14}\text{N}(I=1)$, $^{15}\text{N}(I=1/2)$ или $^{19}\text{F}(I=1/2)$.

Таблица 15

Величина констант J спин-спинового взаимодействия некоторых протонов, связанных с атомами углерода

Структура	J , Гц	Структура	J , Гц
	10...20		4...10
	2...9		1...3
	6,7...7,2		2...3
	5,7...6,8		орто 7...10
	0...3,5		мета 2...3
	11...18		пара 1
	6...14	Циклогексан ^{б, в}	
	0,5...2	а-а	8...10
		а-э	2...3
		э-э	2...3

^а При неэквивалентности обоих протонов.

^б а — аксиальный атом водорода; э — экваториальный атом водорода.

^в См. разд. Г,3.1.3.

окружении, так что в спектре должны появиться три основных сигнала. На протон ОН-группы, кроме того, оказывается дополнительное влияние полей двух метиленовых протонов. При расщеплении, обусловленном одним из этих протонов, в ПМР-спектре возникает дублет, сигналы которого удалены друг от друга на 4,5 Гц (константа $J_{1,2}=4,5$ Гц). Равным образом на протон ОН-группы действует также второй протон метиленовой группы, так что в свою очередь дублет должен еще раз расщепиться на два дублета, что соответствует появлению четырех сигналов. Однако, поскольку константа взаимодействия в обоих случаях равна 4,5 Гц, оба средних сигнала сливаются в один с удвоенной интенсивностью. В общем в результате взаимодействия протона гидроксильной группы с метиленовыми протонами в спектре получают триплет с соотношением интенсивностей 1:2:1. Следовало ожидать появление триплета также соглас-

но уравнению (А.44). Среднее значение этого сигнала, выраженное в миллионных долях, соответствует химическому сдвигу протонов ОН-группы в отсутствие спин-спинового взаимодействия. Аналогично для группы эквивалентных CH_3 -протонов при взаимодействии с обоими метиленовыми протонами в ПМР-спектре появляется триплет с соотношением интенсивностей полос 1:2:1. Эквивалентные метиленовые протоны взаимодействуют с тремя протонами CH_3 -группы, так что вследствие наложения отдельных сигналов вначале следует ожидать появления квадруплета с соотношением интенсивностей 1:3:3:1. Но, поскольку на

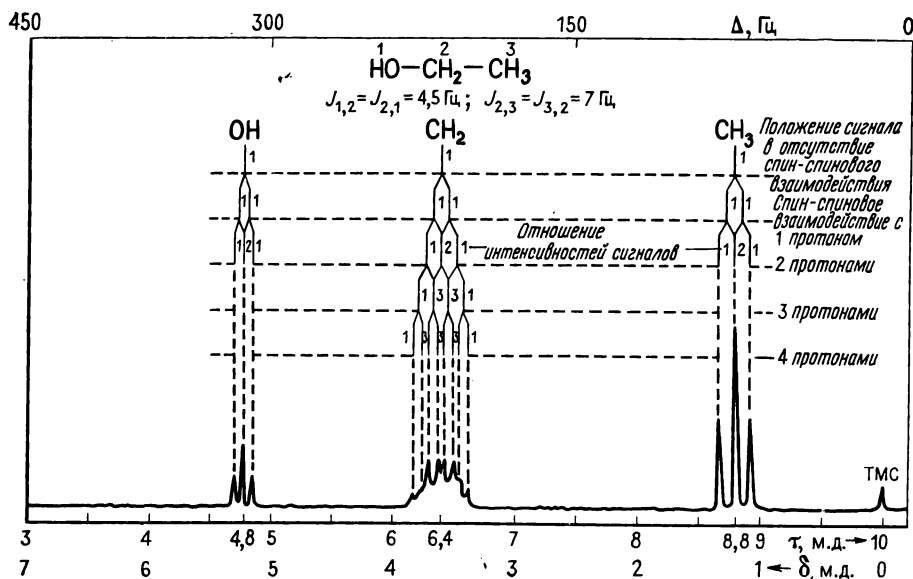


Рис. 98. ЯМР-спектр высокого разрешения чистого этанола (в присутствии следов кислот и воды взаимодействие протонов ОН—CH₂ не наблюдается); рабочая частота 60 МГц.

метиленовые протоны влияет, кроме того, магнитное поле протонов ОН-группы, каждый сигнал квадруплета расщепляется еще раз на дублет ($J = 4,5 \text{ Гц}$). Вследствие того что величина констант $J_{2,3}$ и $J_{1,2}$ различна, при расщеплении сигналы не совпадают, и в спектре ПМР проявляется октет с приведенным распределением интенсивностей сигналов [ср. уравнение (А.42)]. Отнесение сигналов протонов может быть сделано на основании измерения констант спин-спинового взаимодействия, как это видно из рис. 98: $J_{1,2} = J_{2,1}$; $J_{2,3} = J_{3,2}$.

В некоторых спектрах бывает довольно трудно доказать взаимодействие между двумя протонами, привлекая лишь константы взаимодействия или распределение интенсивностей сигналов. С помощью современных ЯМР-спектрометров для доказательства можно прибегнуть к так называемому *двойному резонансу*. При этом компенсируется взаимодействие между соответствующими партнерами в результате помещения образца в поле с частотой, соответствующей резонансу одного из расщепляющихся протонов. Поглощение энергии приводит к быстрой переориентации спина абсорбирующего протона, так что магнитное поле в районе взаимодействующего партнера усредняется и имеющее место в первоначальном спектре ПМР расщепление сигналов пропадает.

В зависимости от соотношения между значениями химического сдвига Δ и констант взаимодействия J , спектры подразделяют на различные типы. Если химический сдвиг намного превышает константу взаимодействия ($\Delta \gg J$), то взаимодействующие ядра обозначают прописными буквами, далеко отстоящими (в алфавите) друг от друга (А, Х). Если величина химического сдвига сравнима с константой химического взаимодействия ($\Delta \sim J$), то выбирают для обозначения спектра соседние прописные буквы (А, В). Число эквивалентных протонов указывается в индексе.

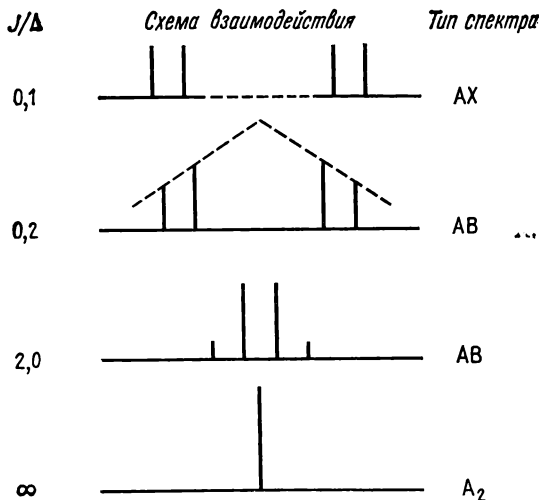


Рис. 99. Схема взаимодействия двух протонов в зависимости от отношения J/Δ .

Для закрепления изложенного выше материала приведите тип спектра ПМР для этилиодида и укажите на характер расщепления и распределение интенсивностей в мультиплете.

Для спектров типа A_xB_y картина расщепления менее наглядна, чем для спектров типа A_xX_y . Например, в АВ-спектрах распределение интенсивностей сигналов отклоняется от распределения коэффициентов в биноме. Наблюдают так называемый *эффект крыши*: интенсивность средних сигналов мультиплета увеличивается за счет крайних (рис. 99). Эффект крыши может быть полезным для распознавания принадлежащих друг другу сигналов и для интерпретации спектра.

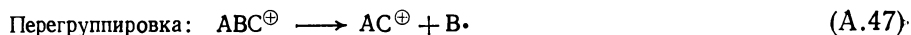
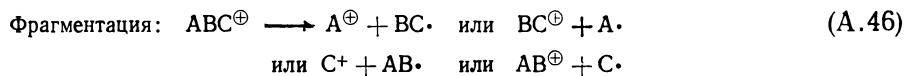
Если соединение содержит три неэквивалентных протона, взаимодействующих друг с другом, то для обозначения типа спектра выбирают, согласно принятому принципу, три прописные буквы (в алфавите буквы отстоят далеко друг от друга) и относят спектр к $A_xM_yX_z$ -типу, характеризующему спектр, в котором $\Delta \gg J$.

Обратитесь к рис. 96 и 98 и укажите типы спектров *трет*-бутанола и этанола.

3.7. МАСС-СПЕКТРОСКОПИЯ

Масс-спектрометрия является аналитическим методом, при котором исследуемый образец, находящийся в газообразном состоянии в высоком вакууме (10^{-6} мм рт. ст.), подвергается ионизации и фрагментации. Образовавшиеся

после ионизации положительно заряженные частицы ускоряются в электрическом поле, затем разделяются в магнитном поле на пучки ионов с одинаковым отношением массы к заряду и далее регистрируется соответствующая им интенсивность. Ионизация молекулы осуществляется путем электронного удара; при этом образуются молекулярные ионы в виде катион-радикалов [см. уравнение (А.45)]. В том случае, когда одной молекуле передается количество энергии, большее чем это необходимо для ионизации (потенциал ионизации органических соединений 8—15 эВ), то образующийся молекулярный ион распадается на «осколки» (фрагментация). В общем случае энергию электронного удара выбирают достаточно высокой (50—70 эВ), так что масс-спектр хорошо воспроизводится и его вид не зависит от приложенной энергии. Для молекулы ABC в масс-спектрометре принципиально возможно протекание реакций согласно схеме:



В процессе ионизации преимущественно образуются положительные молекулярные и фрагментные ионы, а также незаряженные частицы (например, радикалы). Вероятность образования отрицательных ионов в данных условиях $< 1/10^4$ ¹⁾.

Для измерения масс-спектра проба исследуемого вещества (0,1—2 мг) вносится в вакуируемую ионизационную камеру масс-спектрометра (рис. 100) и ионизируется далее электронным пучком. При помощи соответствующим образом направленных электрических полей положительно заряженные частицы ускоряются, формируются в пучок, проходя через узкую входную щель, и попадают в постоянное магнитное поле, ориентированное перпендикулярно направлению движения ионов. (Незаряженные частицы удаляются из ионизационной камеры с помощью вакуумного насоса.)

В магнитном поле ионы распределяются по круговым орбитам, радиус которых r зависит от заряда иона e , его массы m , напряженности магнитного поля H и скорости v прохождения иона через щель:

$$r = \frac{2mU}{eH}. \quad (\text{А.49})$$

При постоянных внешних условиях ионы в зависимости от отношения массы к заряду описывают кривые движения с различными радиусами, на чем и основывается принцип разделения при масс-спектроскопии.

Если изменяется напряженность ускоряющего электрического поля при постоянном магнитном поле или если изменяется магнитное поле при постоянном ускоряющем электрическом поле, радиусы кривых движения ионов изменяются согласно уравнению (А. 49). Ионы с различными массовыми числами (m/e практически равно m , так как преимущественно образуются частицы с зарядом, равным единице) появляются через выходную щель друг за другом и отдают свой заряд приемнику ионов (масс-спектрометр). Ионный ток в приемнике

¹⁾ Ионизация молекулы с помощью энергетически бедных термических электронов (2—4 эВ) приводит, напротив, к захвату электрона и образованию отрицательных молекулярных ионов. Этот метод спектроскопии электронного захвата особенно пригоден для определения молекулярной массы, так как вследствие незначительной энергии электронов подавляются процессы фрагментации.

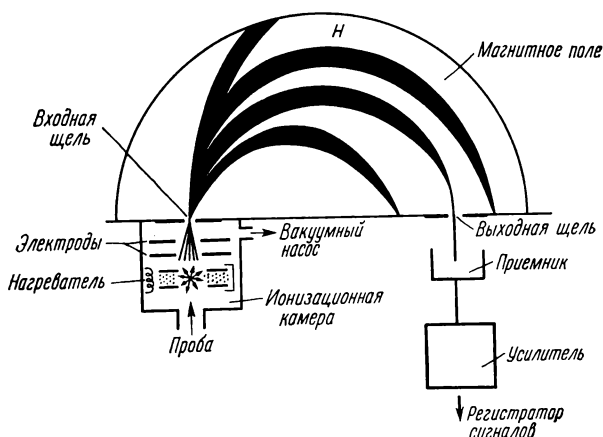


Рис. 100. Схематическое изображение принципа действия масс-спектрометра.

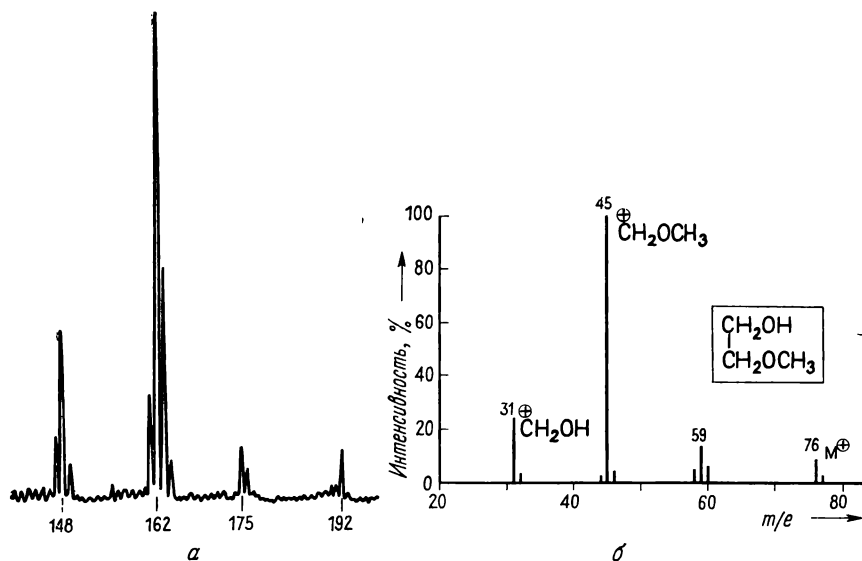


Рис. 101. Масс-спектры.

α — регистрируемый спектр (фрагмент); δ — графическое изображение масс-спектра моно-метилового эфира этиленгликоля.

как функция ускоряющего напряжения и дает масс-спектр; при этом величина напряжения определяет массовое число иона, а величина ионного тока — количество различных ионов (рис. 101, α). Масс-спектр может быть зарегистрирован также и без сканирования магнитного или электрического полей. В таком случае разделенные пучки ионов направляются на фотопленку (в масс-спектрографе), мерой интенсивности ионов служит степень зачернения пленки.

Зарегистрированный масс-спектр обычно воспроизводится или графически с помощью штрихов, или в виде таблицы; при этом интенсивность отдельных пиков указывается в процентах к наиболее интенсивному пику (базисный пик) (рис. 101, б).

Молекулярный пик (parent peak) представляет собой пик с наибольшим массовым числом, так как бимолекулярные реакции, которые могут приводить к увеличению молекулы [согласно уравнению (А.48)], происходят очень редко в условиях высокого разрежения в масс-спектрометре. Молекулярный пик соответствует вместе с тем массе молекулярного иона и указывает точную молекулярную массу исследуемого вещества¹⁾. Для отличия молекулярных пиков от фрагментных служит, кроме того, тот факт, что органические соединения, содержащие элементы С, Н, N, O, S и галогены, всегда имеют четное массовое число (исключение составляют вещества с нечетным числом атомов азота в молекуле). Объясните эту закономерность!

Интенсивный молекулярный пик содержится в спектре только в том случае, если в результате электронного эффекта молекулярный ион стабилизирован. Так, в спектре ароматических соединений наблюдают большой молекулярный пик, в то время как в спектрах соединений алифатического ряда интенсивность этого пика очень часто мала. Для алифатических углеводов интенсивность молекулярного пика уменьшается от первичных к вторичным и третичным углеводам; такой последовательности благоприятствуют процессы фрагментации (см. ниже). В соответствии с увеличением стабильности молекулярные ионы можно приблизительно расположить в следующий ряд: спирты < кислоты < амины < сложные эфиры < простые эфиры < углеводороды с неразветвленной цепью < карбонильные соединения < алициклические соединения < олефины < олефины с сопряженными связями < ароматические соединения.

Как молекулярные, так и фрагментные пики в масс-спектре обычно сопровождаются пиками малой интенсивности, так называемыми изотопными пиками. Отношение интенсивностей этих пиков является характеристической величиной; она отражает изотопный состав естественных объектов (табл. 16). Соотношение

Таблица 16

Изотопный состав некоторых элементов

Элемент	Соотношение изотопов
Углерод	$^{12}\text{C}:^{13}\text{C} = 98,88:1,12$
Водород	$^1\text{H}:^2\text{H} = 99,984:0,016$
Азот	$^{14}\text{N}:^{15}\text{N} = 99,62:0,38$
Кислород	$^{16}\text{O}:^{18}\text{O} = 99,76:0,20$
Сера	$^{32}\text{S}:^{34}\text{S} = 95,00:4,42$
Хлор	$^{35}\text{Cl}:^{37}\text{Cl} = 75,53:24,47$
Бром	$^{79}\text{Br}:^{81}\text{Br} = 50,54:49,46$

интенсивностей изотопных пиков молекулярных ионов позволяет оценить брутто-состав соединения (конкретные примеры см. в оригинальной литературе).

Анализ масс-спектров органических соединений с целью установления их структуры сводится к рассмотрению возможных схем их фрагментации. Моле-

¹⁾ С помощью высокоразрешающих масс-спектрографов возможно определение молекулярной массы с точностью до четырех знаков после запятой, что позволяет определять брутто-формулу исследуемых соединений.

кулярный ион распадается не по любому пути, а лишь по энергетически наиболее благоприятному, который описывается, как правило, мономолекулярной реакцией. Поэтому для каждого данного соединения всегда получаются типичный и воспроизводимый спектр, соответствующий определенным фрагментам. Для предсказания возможных реакций фрагментации можно привлекать в определенном объеме схемы механизмов пиролиза; при этом становится очевидным, что при масс-спектрографической фрагментации протекают химические процессы, которые разрешаются с помощью реагента «электрон». Вероятность фрагментации молекулярного иона зависит от энергии соответствующей связи и возможности стабилизации «осколочного» иона. Такие ионы, как карбониевые, стабилизированы при протекании химических реакций благодаря индуктивным и мезомерным эффектам (в связи с этим ср. разд. Г.2.2.2.). В результате преимущественно образуются фрагменты, обладающие высокой устойчивостью и проявляющиеся в массе-спектре с большой интенсивностью. Эти фрагменты, обозначаемые как *ключевые*, отличаются к тому же еще и характеристическими массовыми числами. На такие фрагменты ориентируются при использовании масс-спектра для установления структуры соединения.

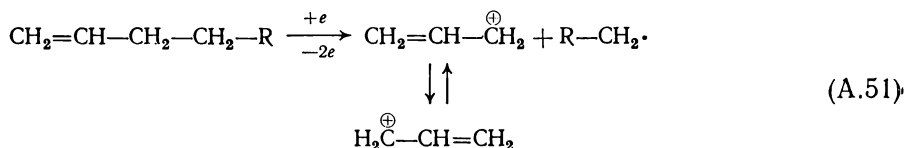
Ниже изложены некоторые важные правила образования осколочных ионов.

В ряду предельных углеводородов особенно легко протекает распад у места разветвления, поскольку при этом образуются более стабильные вторичные или третичные ионы карбония (разд. Г.2.2.2).

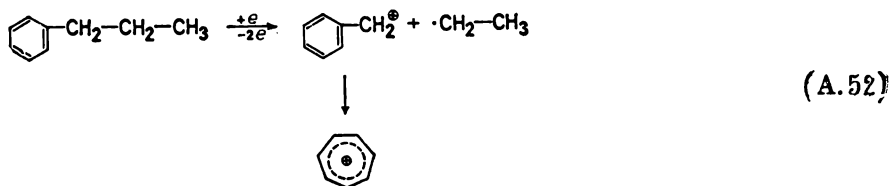
В соответствии с этим с увеличением разветвленности углеводородной цепочки интенсивность молекулярного пика падает. *Объясните, почему в углеводородах преимущественно расщепляются связи C—C, а не C—H!*



Углеводороды с двойными связями преимущественно претерпевают аллильный распад, так как в этом случае образуются мезомерно стабилизированные аллилкарбониевые ионы:



Аналогичные закономерности справедливы и для алкилароматических соединений, при распаде которых образуются бензилкатионы; стабилизация последних достигается при перегруппировке в энергетически бедные тропилиевые ионы:



Особенно легко происходит разрыв связи в β -положении к гетероатому, так как образующийся катион стабилизируется за счет неподеленной электронной пары

Масс-спектрометрические фрагменты и их массовые числа

Массовое число	Фрагмент	Соединения
16	NH_2^+	Амиды ароматических карбоновых кислот
17	OH^+	Ароматические карбоновые кислоты
18	H_2O^+	Спирты, карбоновые кислоты
26	$\text{HC}=\text{CH}^+$	Конденсированные ароматические соединения
27	HCN^+	N-Содержащие гетероциклы и простые ароматические амины
28	$\text{C}=\text{O}^+$	Хиноны, фенолы
30	N_2^+ NO^+	Алифатические нитросоединения
31	$\text{CH}_2=\text{NH}_2^+$ $\text{CH}_2=\text{OH}^+$ CH_3O^+	Амины Спирты, простые эфиры Метилкетали, ацетали, сложные эфиры
34	H_2S^+	Меркаптаны
35	$^{35}\text{Cl}^+$	Хлорсодержащие соединения
36	H^{35}Cl^+	
37	$^{37}\text{Cl}^+$	
38	H^{37}Cl^+	
39	C_3H_3^+	Ароматические соединения, гетероциклы
44	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{NH}_2^+$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}^+$ CO_2^+ $(\text{CO} + \text{NH}_2)$	Амины Алифатические альдегиды Карбоновые кислоты Амиды ароматических карбоновых кислот
45	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{OH}^+$ $\text{CH}_3-\text{O}=\text{CH}_2^+$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$	Спирты Простые эфиры Этилкетали, этилацетали, сложные эфиры (этилаты)
46	NO_2^+	Алифатические нитросоединения
51	C_4H_3^+	Ароматические соединения
56	2CO	Хиноны
58	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_3^+$	Алифатические кетоны
59	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})-\text{NH}_2^+$	Амиды алифатических карбоновых кислот

Продолжение табл. 17

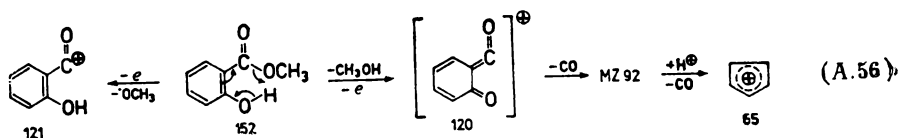
Массовое число	Фрагмент	Соединения
60	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})_2^{\oplus}$	Алифатические карбоновые кислоты
64	SO_2^{\oplus}	Сульфонамиды
65	$\text{C}_6\text{H}_5^{\oplus}$	Ароматические соединения
75	$\text{C}_6\text{H}_3^{\oplus}$	Дизамещенные производные бензола (в которых имеется по крайней мере один сильный электроакцепторный заместитель)
76	$\text{C}_6\text{H}_4^{\oplus}$	Ароматические соединения
77	$\text{C}_6\text{H}_5^{\oplus}$	Однозамещенные производные бензо- ла с одним заместителем второго рода
79	$^{79}\text{Br}^{\oplus}$	Бромсодержащие соединения
80	$\text{H}^{79}\text{Br}^{\oplus}$	
81	$^{81}\text{Br}^{\oplus}$	
82	$\text{H}^{81}\text{Br}^{\oplus}$	
89	$\text{C}_7\text{H}_5^{\oplus}$	О- и N-Содержащие гетероциклы
90	$\text{C}_7\text{H}_6^{\oplus}$	
91	$\text{C}_7\text{H}_7^{\oplus}$ (ион тропиля)	
105	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^{\oplus}$	Соединения бензоила
127	I^{\oplus}	Иодсодержащие соединения
128	HI^{\oplus}	

интенсивный (М-Х)-пик. В табл. 17 приведены такие фрагменты и соответствующие им массовые числа.

В общем случае при расщеплении связи положительный заряд может находиться на обеих частях. Поэтому оба осколочных иона обнаруживаются в масс-спектре, однако пик, соответствующий иону с меньшим массовым числом, часто менее интенсивен. При масс-спектроскопических исследованиях, как правило, опускают область от 30 до 40 масс.ед., так что эти массовые числа в спектре не наблюдаются. Однако при оценке (М-Х)-пиков необходимо использовать и эту область спектра.

Поскольку такие элементы, как S, Cl и Br, имеют заметно интенсивные по сравнению с молекулярным изотопные пики ионов с массой (М+2) (табл. 16), то присутствие в соединении этих элементов может быть легко обнаружено с помощью масс-спектров.

Большое аналитическое значение имеют характеристические пики. Их массовые числа могут быть определены исходя из молекулярной массы и чисто химических реакций фрагментации, как, например, интерпретируется распад метилового эфира салициловой кислоты в масс-спектрометре:



При отщеплении от молекулярного иона метилового эфира салициловой кислоты молекулы спирта или метокси-группы образуются фрагменты с массовыми числами 120 или 121 соответственно. Из фрагмента с массой 120 элиминируется монооксид углерода, что приводит к осколку с массой 92. После отщепления еще одной молекулы монооксида углерода и присоединения протона

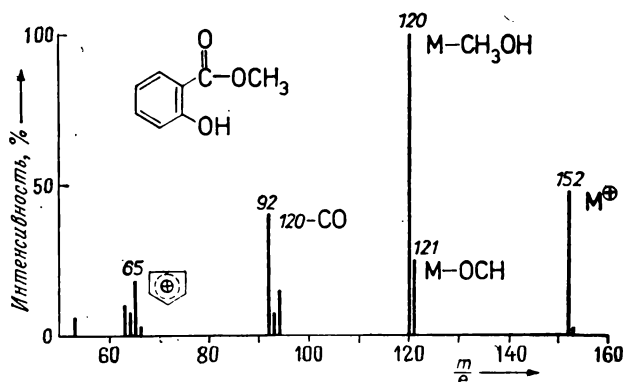


Рис. 102. Фрагментный спектр метилового эфира салициловой кислоты.

образуется фрагмент с массовым числом 65, типичный для распада ароматических соединений.

Масс-спектр метилового эфира салициловой кислоты приведен на рис. 102.

Точно таким же образом предполагаемый механизм распада зачастую может быть также подтвержден появлением пика «метастабильного» иона. *Метастабильными* называют такие ионы, которые по пути от ионизационной камеры к регистрирующему устройству распадаются с отщеплением нейтральной частицы. Эти ионы не могут быть зарегистрированы ни как исходный ион с массой m_1 , ни как образовавшийся ион с массой m_2 . Они обнаруживаются как частицы с кажущейся массой

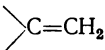
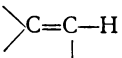
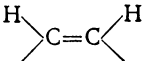
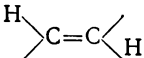
$$m^* = m_2^2/m_1. \quad (\text{A.57})$$

Кажущаяся масса m^* метастабильных ионов, таким образом, позволяет рассчитать массовые числа осколочных ионов, образующихся при одном акте фрагментации. Пики метастабильных ионов можно легко распознать, поскольку они имеют очень малую интенсивность и ширину (размытые; занимают интервал в несколько массовых чисел). Вероятность появления метастабильных ионов зависит от выбора соответствующих условий съемки масс-спектра.

3.8. УСТАНОВЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

Спектральные методы позволяют устанавливать структуру органических соединений с гораздо меньшими затратами времени по сравнению с чисто химическими методами.

Данные ИК-, УФ-, ЯМР- и масс-спектров для наиболее важных

ИК ^a			
Характеристические полосы, см ⁻¹		Другие важные полосы, см ⁻¹	
3640—3650 пер.	O—H (своб.)	1050 с.,	перв.-ОН
3600—3200 пер.	O—H (в Н-связях). Межмолекулярные Н-связи разрываются при разбавлении инертными раствори- телями	1100 с., 1150 с., 1200 с., 1250 о.с.,	втор.-ОН трет.-ОН фенолы СООН
3500—3400 ср.	RN—H ₂ (своб.) RCON—H ₂ (своб.) в Н-связях на ~100 ниже	1690—1560 с.	
3400—3300 ср.	R ₂ N—H RCONR—H		
3300 с.	≡C—H	2100—2250 сл. (исчезает при высокой симметрии)	
3080 ср. } 2975 ср. }	—CH=CH ₂	700—600 с. 1645 ср. 990 с. 910 с.	
3080 ср.		1655 ср. 890 с.	
3030 ср.		1670 сл. 840—800 ср.	
3030 ср.		1670 ср.	
3030 ср.		730—675 ср. (мало информативна) 1670 сл. 960 с.	

структурных элементов органических соединений

УФ	ЯРМ	Масс-спектр ^б
$\lambda_{\text{макс. нм}}$ (lg ϵ)	Химический сдвиг (Δ), м. д. (δ -шкала)	Ключевые фрагменты, m/e (M —молекулярный пик)
Спирты: нет поглощения >210	$\text{RO}-\underline{\text{H}}$ 0,5 (своб.) 5,5 (Н-связи) перв., втор. и трет.-ОН различаются по интенсивности или взаимодействию	RON: M сл.; чаще $M-18$ (HO_2) перв.-ОН 31 зн. втор.-ОН 45 зн. трет.-ОН 59 зн.
ArOH: ароматическое поглощение	$\text{ArO}-\underline{\text{H}}$ 4,5 (своб.) 7,0 (Н-связи) $\text{COO}-\underline{\text{H}}$ 9,5—13 Все О—Н-сигналы исчезают в D_2O $\text{>CH}-\underline{\text{O}}$ 3,5—5,1	ArOH: M с.; $M-28$ (CO)
RNH_2 : нет поглощения выше 200	$\text{>N}-\underline{\text{H}}$ вследствие квадрупольного взаимодействия часто широкий пик едва виден	M нечетный, если число атомов N нечетно. Алифат. амины: M часто отсутствует. Аромат. амины: M инт.
ArNH ₂ : ароматическое поглощение	$\text{>CH}-\underline{\text{N}}$ 2,0—3,8	
<210	$\equiv\text{C}-\underline{\text{H}}$ 2,0—3,2 $J_{\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\underline{\text{H}}} = 2-3$ Гц 4,5—7,5 (3 сигнала) $J_{\text{цис}} = 6-14$ Гц $J_{\text{транс}} = 11-18$ Гц $J_{1.1} = 0-3,5$ Гц 5,3—6,3 (2 сигнала) $J_{1.1} = 0-3,5$ Гц 5—6 (1 сигнал) 4,5—7,5 (2 сигнала) $J_{1.2} = 6-14$ Гц 5,8—7,1 (2 сигнала) $J_{1.2} = 11-18$ Гц	M сл. или отсутствует, нет типичной фрагментации M олефинов часто слабо интенсивен Фрагментирование часто не характерно

ИК ^a	
Характеристические полосы, см ⁻¹	Другие важные полосы, см ⁻¹
3100—3000 ср. $\begin{array}{c} \\ =\text{C}-\text{H} \end{array}$ (обычно 3 полосы) (в аренах)	1620 пер. 1520 пер. 1500 пер. 770—730 с. } 710—690 с. } монозамещ. 770—735 с. 1,2-дизамещ. 810—750 с. 1,3-дизамещ. 1,2,3-тризамещ. 860—800 с. 1,4-дизамещ. 1,2,3,4-тетразамещ. 900—860 ср. 1,2,3,4,5-пента- замещ.
2960—2850 ср. $-\text{CH}_3$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \end{array}$	1380 с. $-\text{CH}_3$
2850—2800 ср. OCH_3 2820—2760 с., ср. NCH_3 3000—2000 шир. $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{NH}^+ \\ \diagdown \end{array}$ 2900—2400 ср. $\text{O}-\text{D}$ $\text{N}-\text{D}$ 2600—2500 сл. $-\text{S}-\text{H}$ 2349 ср. CO_2	1150—1070 с.
2260—2100 сл. $-\text{C}\equiv\text{C}-$ (при высокой симметрии отсутствует)	

УФ	ЯРМ	Масс-спектр ^б
$\lambda_{\text{макс. нм}}$ (lg ϵ)	Химический сдвиг (Δ), м. д. (δ -шкала)	Ключевые фрагменты, m/e (M —молекулярный пик)
205—260 (4) 260—300 (~ 3)	$\begin{array}{l} \text{=}\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{--}\overset{\text{H}}{\text{--}} \\ \\ \text{Ar--}\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{--}\overset{\text{H}}{\text{--}} \end{array}$ <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-top: 10px;"> <div></div> <div> 6,5—8,5 $J_{\text{орто}} = 7\text{--}10$ Гц $J_{\text{мета}} = 2\text{--}3$ Гц $J_{\text{пара}} = 1$ Гц 2,2—2,8 </div> </div>	<p>M о. инт.</p> <p>Типичные фрагменты: $\text{C}_3\text{H}_3(39)$, $\text{C}_4\text{H}_5(51)$, $\text{C}_5\text{H}_5(65)$, $\text{C}_7\text{H}_7(91)$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(93)$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(94)$ $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}(105)$</p>
Алканы: нет поглощения выше 210	$\left. \begin{array}{l} \text{--CH}_3 \\ \text{>CH}_2 \\ \text{>CH} \end{array} \right\}$ <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-top: 10px;"> <div></div> <div> 0,5—4,3 $J_{\text{CH--CH}} = 6\text{--}7$ Гц </div> </div>	<p>M алканов обычно слабы. Пики фрагментов с разницей 14 m/e. Типичные фрагменты: $\text{C}_3\text{H}_7(43)$, $\text{C}_4\text{H}_9(57)$</p>
250 (2,5)	$\begin{array}{l} \text{O--}\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{--}\overset{\text{H}}{\text{--}} \\ \text{N--}\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{--}\overset{\text{H}}{\text{--}} \\ \text{N--}\overset{\text{I}}{\text{H}} \text{ (триплет)} \\ \text{S--}\overset{\text{I}}{\text{H}} \\ \text{S--}\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{--}\overset{\text{H}}{\text{--}} \end{array}$ <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-top: 10px;"> <div></div> <div> 3,2—4,0 2,1—3,1 $J_{\text{NH}} \approx 50$ Гц Сигналы слабы или отсутствуют 1—2 2—3 </div> </div>	<p>Типичный изотопный пик $M+2$; фрагментация аналогично спиртам; типичные фрагменты: $\text{HS}(33)$, $\text{H}_2\text{S}(34)$</p>
210	$\text{--}\text{C}\equiv\text{C--}\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{--}\overset{\text{H}}{\text{--}}$ <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-top: 10px;"> <div></div> <div>2—3</div> </div>	<p>M часто отсутствует, фрагментация не типична</p>

ИК ^а		
Характеристические полосы, см ⁻¹		Другие важные полосы, см ⁻¹
2260 ср.	$\text{—}\overset{\oplus}{\text{N}}\equiv\text{N}$	
2260—2210 пер.	$\text{—C}\equiv\text{N}$	
2270—2000 с.	$\text{—N}=\text{C}=\text{O}$	
	$\text{—N}=\text{C}=\text{N—}, \text{—N}_3$	
	$\text{—S—C}\equiv\text{N}$	
	$\text{—N}=\text{C}=\text{S}$	
	$\text{—C}=\text{C}=\text{O}$	
2100 ср.	—C—D	
1800 о. с. } 1760 о. с. }	R—CO—O—CO—R	
1800 о. с.	R—CO—Hal	
1770 о. с.	γ -Лактон	1300—1100 о. с. 2 полосы
1760 о. с.	—CO—O— r	Полосы ароматики
1760 о. с.	$\text{—CO—O—C}=\text{C—}$	Полосы олефина
1760 о. с. ^б	COOH (мономер)	3550 пер. 920 шир,
1710 о. с. ^б	—COOH (димер)	920 шир.
1750 о. с. ^б	Кетон с пятичленным циклом	
1750—1720 ^б	—COOR	1160—1250 о. с. 2 полосы
1720 о. с. ^б	Альдегиды	2820 ср. 2720 ср.

УФ	ЯРМ		Масс-спектр ^б
	Химический сдвиг (Δ), м. д. (δ -шкала)		Ключевые фрагменты, m/e (M —молекулярный пик)
260—400 (4—5) <200	$\begin{array}{c} \\ \text{N}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	2—2,5	
	$\begin{array}{c} \\ \text{N}\equiv\text{C}-\text{S}-\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	2,5—3	
	Сигналы слабы или отсутствуют		
210 Ароматическое поглощение	$\begin{array}{c} \\ \text{ROOC}-\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	2—2,6 Аромат. сигналы (см. выше) Олефиновые сигналы (см. выше)	M . инт. Типичные фрагменты: ArO , RCO
210	$-\text{COO}-\text{H}$	9,5—13	RCOOH : M сл., ArCOOH : M инт.
	$\begin{array}{c} \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	2—2,6	RCOOH : расщепление по Мак-Лафферти; типичные фрагменты: $M-18$, $M-17$, $M-45$
270—300 (1)	$\begin{array}{c} \quad \\ \text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	2,0—2,5	Фрагментация по CO
	$\begin{array}{c} \quad \\ \text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	2,0—2,6	ArCOOR : M инт. RCOOR : M сл.
	$\begin{array}{c} \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	6,5—7,2	RCOOR : расщепление по Мак-Лафферти
270—300 (1)	$\begin{array}{c} \\ \text{O}=\text{C}-\text{H} \end{array}$	9,4—10,0	ArCHO : интенсивный $M-1$; расщепление по Мак-Лафферти

ИК ^а			
Характеристические полосы, см ⁻¹		Другие важные полосы, см ⁻¹	
1715 о. с. ^б	Кетоны (жирная цепь, 6- и 7-членные кольца)		
1690—1650 о. с.	—CONR_2 , —CONHR , —CONH_2 (полоса амид I)	+15	$\begin{array}{c} \quad \quad \\ \text{C}=\text{C}-\text{CON} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$
		3500—3300	$\begin{array}{c} \\ \text{—CON—H} \\ \text{(см. N—H)} \end{array}$
1640—1530 с.	—CONH_2 , —CONHR (полоса амид II)	3500—3300	$\begin{array}{c} \\ \text{—CON—H} \\ \text{(см. N—H)} \end{array}$
1675—1630 ср., сл.	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$	3100—3000	(см. выше)
		700—950	(см. при 3100—3000)
1650 о. с.	$\begin{array}{c} \quad \\ \text{—C}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1615	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$ (внешнемолекулярные Н-связи)
	$\begin{array}{c} \quad \\ \text{—C}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	2500—2700	Н-связи
1610—1550 с.	—COO^\ominus	1420	
1600—1500 с.	NO_2	1440—1300 с.	

УФ	ЯРМ	Масс-спектр ^б
$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$ (lg e)	Химический сдвиг (Δ), м. д. (δ -шкала)	Ключевые фрагменты, m/e (M—молекулярный пик)
270—300 (1)	$\text{O}=\text{CH}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{H}$ 2,0—2,6	AgCOR: M инт. Расщепление по Мак-Лафферти
	$\text{H}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{C}-\text{CHO}$ 6,5—7,2	
	$\text{O}=\text{C}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{H}$ 2,0—2,6	
	$\text{H}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{C}-\text{CO}$ 6,5—7,2	
	$\text{O}=\text{C}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}}-\text{H}$ сл., шир. ^а	
	$\text{H}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CON} \langle$ 2,0—2,6	
<210 <230 (3—4) $\text{C}=\text{C}-\text{CON} \langle$	$\text{H}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CON} \langle$ 2,0—2,6	AgCON<: M инт. RCOON<: M сл.
210	$-\text{CO}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{H}$ 3,0—3,8	При нечетном числе атомов N M также нечетный. Расщепление по CO-группе
	см. выше при 3100—3000	
~280 (1)	$-\text{O}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{H}}}\cdots\text{O}=\text{C} \langle$ 7,0—13,0	Не очень типично, см. при 3100—3000
	$\text{O}_2\text{N}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{H}$ 4,2—4,5	
		RNO ₂ : M сл. ArNO ₂ : M инт. Типичные фрагменты: NO (30), NO ₂ (46)

ИК ^а		
Характеристические полосы, см ⁻¹		Другие важные полосы, см ⁻¹
1420—1330 с.	$R-SO_2OR$	1200—1140 $>N-H$ (см. при 3500—3400)
1370—1330 с.	$-SO_2N<$	
1275—1200 с.	Ариловые эфиры	В арилалкиловых эфирах проявляются обе полосы
1150—1070 с.	Алкиловые эфиры	
1400—1000 с.	$\begin{array}{c} \\ -C-F \\ \end{array}$	В ИК-спектр трудно идентифицируется
800—500 с.	$\begin{array}{c} \\ -C-Cl, -C-Br \\ \end{array}$	

^а о. с. — очень сильная, с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, пер. — переменная интенсивность, шир. — широкая полоса.

^б сл. — слабый, зн. — значительный, инт. — интенсивный, о. инт. — очень интенсивный пик.

Однако, применяя только один спектральный метод и не привлекая дополнительных сведений, обычно не удается с уверенностью сделать заключение о структуре соединений. Комбинируя несколько спектральных методов, получают всестороннее подтверждение отдельных данных о строении вещества, и таким образом надежно определяется структура соединения.

При проведении синтеза установление структуры продуктов реакции облегчается еще и тем, что, исходя из чисто логических рассуждений и опытных данных, из нескольких предполагаемых структур можно выбрать наиболее вероятную. Таким образом,

Продолжение табл. 17а

УФ	ЯМР	Масс-спектр ^б
$\lambda_{\text{макс}}^{\text{нм}}$ (lg ϵ)	Химический сдвиг (Δ), м. д. (δ -шкала)	Ключевые фрагменты, m/e (M —молекулярный пик)
230 (3—4) 230	$\text{—O}_2\text{S—}\overset{\textstyle }{\underset{\textstyle }{\text{C}}}\text{—}\overset{\textstyle }{\text{H}}$ 2,5—3,5	Типичный изотопный пик $M+2$, $M-48$.
Ароматическое поглощение 210 200 250 R—I , R—Br	<p>Сигналы ароматики: см. 3100—3000</p> <p>$\text{—O—}\overset{\textstyle }{\underset{\textstyle }{\text{C}}}\text{—}\overset{\textstyle }{\text{H}}$ 3,3—4,0</p> <p>$\text{Ar—CH}_2\text{O—}\overset{\textstyle }{\underset{\textstyle }{\text{C}}}\text{—}\overset{\textstyle }{\text{H}}$ 4,1—4,6</p> <p>$\text{Hal—}\overset{\textstyle }{\underset{\textstyle }{\text{C}}}\text{—}\overset{\textstyle }{\text{H}}$ 2,6—3,1</p> <p>$J_{\text{HCF}} = 55 \text{ Гц}$ $J_{\text{HC—CF}} = 5—20 \text{ Гц}$</p>	<p>ArOR: M интенсивный</p> <p>ROR: M сл., часто $M+1$ сильное</p> <p>β-Фрагментация</p> <p>Изотопные пики у хлоридов и бромидов. Ср. также табл. 16 ($M+2$ на каждый атом галогена)</p>

^б В случае α,β -ненасыщенных соединений около -20 см^{-1} . Для α -галогенозамещенных соединений на каждый атом галогена на $25—45 \text{ см}^{-1}$ выше, что определяется концентрацией.

пужно стремиться к тому, чтобы в данном спектре по типичным сигналам найти ожидаемую структуру.

В табл. 17а сопоставлены синоптические данные ИК-, УФ-, ЯМР- и масс-спектроскопии типичных структурных элементов. В качестве исходной схемы используются характеристические полосы в ИК-спектре, расположенные в последовательности уменьшения волновых чисел (поскольку простейшие ИК-спектрометры в настоящее время имеются во многих лабораториях и вполне доступны для студентов). Для того чтобы избежать ошибки при определении структуры, необходимо всегда призлекать для ее

установления также характеристические величины, получаемые с помощью других спектральных методов, в соответствии с указаниями, следующими из табл. 17а.

4. Хранение химических реактивов. Уничтожение вредных остатков¹⁾

4.1. ХРАНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ

Для хранения применяемых в лаборатории реактивов в большинстве случаев служат склянки с пришлифованными стеклянными пробками (целесообразно использовать сосуды с нормальными шлифами). В специальных склянках с широким горлом (так называемых склянках для порошков) хранятся твердые вещества или очень вязкие жидкости. Узкогорлые склянки предназначены главным образом для жидкостей. Для хранения веществ, которые взаимодействуют со стеклом (например, для плавиковой кислоты), применяют пластмассовые или металлические сосуды, а в крайнем случае используют и стеклянные, покрытые изнутри слоем парафина. Щелочные металлы хранят под керосином, а белый фосфор — под водой.



Рис. 103. Наполнение ампулы веществом.

Светочувствительные вещества, к которым относится и диэтиловый эфир, склонные, особенно под действием света, образовывать перекиси (разд. Г, 1.6), хранят в сосудах из темного стекла.

Вещества, выделяющие ядовитые или раздражающие пары (например, бром, олеум, соляную и плавиковую кислоту), рекомендуется хранить на специально для них отведенной полке в вытяжном шкафу.

Ни в коем случае нельзя хранить химические реактивы в сосудах, обычно предназначенных для пищевых продуктов или напитков!

¹⁾ В разделе по приготовлению реактивов (разд. Е) для отдельных реактивов сделаны указания относительно их опасности и особенностей хранения, а также первой помощи при несчастных случаях.

Вещества в небольших количествах или вещества, чувствительные к внешним воздействиям, часто запаивают в ампулы, которые можно изготовить на пламени газовой горелки из пробирки (рис. 103). Ампулы надо заполнять не более чем наполовину. Чтобы избежать попадания вещества на стенки запаиваемого горла ампулы, вещество следует вводить в ампулу через маленькую воронку с длинным тонким носиком. Во время запаивания ампул в остром пламени газовой горелки ампулы с легкокипящими веществами нужно охлаждать в подходящей охлаждающей бане.

Все без исключения сосуды с химическими реактивами должны быть отчетливо и надежно надписаны.

На обычных бумажных этикетках целесообразно писать карандашом или тушью¹⁾ и для лучшей сохранности эти этикетки надо покрывать бесцветным лаком, заклеивать сверху прозрачной клейкой лентой или же наносить тонкий слой парафина. Не следует наклеивать новые этикетки на старые, так как отклеивание и потеря этикетки могут привести к путанице.

Особенно ядовитые вещества²⁾ (например, синильная кислота и ее соли, мышьяк и его соединения, белый фосфор, многие алкалоиды, некоторые эфиры фосфорной кислоты) следует хранить в сейфах. Если эти вещества постоянно необходимы для работы, разрешается хранить в лабораторном столе лишь небольшие количества.

Согласно требованию правил техники безопасности, действующих в ГДР, легковоспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ) класса А, I и B, I³⁾ разрешается хранить в непосредственной близости от экспериментатора только в плоскостонных сосудах емкостью не более $\frac{1}{2}$ л. На местах, удаленных от экспериментатора не менее чем на 2,5 м, объем плоскостонных склянок, в которых хранятся ЛВЖ, может составлять 1 л. На каждом рабочем месте общий объем находящихся в употреблении ЛВЖ класса А, I и B, I не должен превышать 5 л. Это требование распространяется также и на количество ЛВЖ для мытья лабораторной посуды.

¹⁾ Надписи чернилами и копировальным (химическим) карандашом довольно быстро бледнеют под действием лабораторного воздуха и легко смываются.

²⁾ См. список литературы в конце разд. А.

³⁾ ЛВЖ подразделяются на 2 группы:

А. Жидкости, не смешивающиеся с водой или смешивающиеся лишь частично. Они классифицируются по опасности вспышки (температура вспышки).

Класс	Температура вспышки, °C
I	<21
II	21—55
III	55—100

В. Жидкости, смешивающиеся с водой в любых соотношениях.

Таким образом, к классу А, I относятся сероуглерод, эфир, бензол, петролейный эфир, а к классу B, I — спирты, ацетон и др.

Общелабораторные запасы огнеопасных жидкостей и других веществ, которые могут усилить опасность пожара, должны храниться таким образом, чтобы их можно было быстро вынести и ликвидировать опасность пожара. Как правило, в лаборатории должны иметься лишь небольшие запасы огнеопасных веществ. Сосуды больших размеров, наполненные химическими реактивами, нельзя переносить, держа только за горло, их следует поддерживать снизу, под дно или ставить в специальные ящики (или корзины) для переноски реактивов.

Для переноски большого числа маленьких склянок также рекомендуется использовать специальные деревянные ящики.

4.2. ОТБРОСЫ И ИХ УНИЧТОЖЕНИЕ

Осколки химической посуды и другие предметы с острыми краями нельзя выбрасывать в корзины для бумаг и другие подобные мусоросборники. Их следует собирать в специальные ящики. Опасные вещества, например такие, которые могут выделять ядовитые газы, или самовоспламеняющиеся остатки (никель Реня, фосфор, щелочные металлы), нельзя выбрасывать в мусоросборники или в канализационную систему. Кроме того, в канализационную систему запрещается выливать или высыпать ненужные вещества и растворы, которые нерастворимы в воде или не смешиваются с ней. Их следует обезвреживать, производя соответствующую химическую обработку или сжигая в специально отведенных местах вне пределов лаборатории (желательно на открытом воздухе). При выливании в канализационную систему смешивающихся с водой огнеопасных или иных агрессивных жидкостей необходимо пускать для промывки сильный ток воды.

Остатки металлического калия и натрия следует уничтожать, растворяя их небольшими порциями в большом количестве спирта (защитные очки!).

5. Список необходимого лабораторного оборудования и посуды

- 1 холодильник Либиха (2×НШ 14,5) длиной 400 мм
- 1 воздушный холодильник (2×НШ 14,5) длиной 400 мм
- 1 холодильник Димрота (2×НШ 29)
- 1 насадка Кляйзена (1×НШ 29; 3×НШ 14,5)¹
- 1 термометр (НШ 14,5) до 360 °С

- 1 термометр (6/Ш) 360 °С
- 1 вакуумный форштос (2×НШ 14,5)
- 1 переход (кern НШ 29, муфта НШ 14,5)
- 1 круглодонная или грушевидная колба (НШ 14,5) на 10 мл
- По 2 колбы (НШ 14,5) на 25, 50 и 100 мл
- По 2 колбы (НШ 29) на 100 и 250 мл
- По 1 колбе (НШ 29) на 500 и 1000 мл
- 1 двугорлая колба (с наклонным горлом) (НШ 29; НШ 14,5) на 250 мл
- 1 трехгорлая колба (3×НШ 29) на 1000 мл

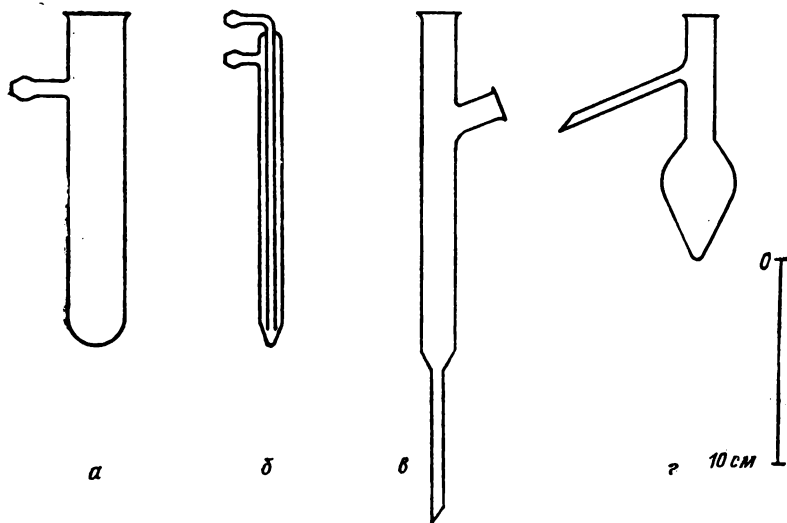


Рис. 104. Посуда для работы с микроколичествами.

а — трубка для отсасывания; *б* — охлаждающий палец; *в* — трубочка для перегонки; *г* — остроконечная колба с боковой отводящей трубкой.

- 1 дефлегматор Вигре (2×НШ 29) длиной 20 см
- 1 дефлегматор Вигре (2×НШ 14,5) длиной 10 см
- 2 пробки (НШ 29)
- 2 пробки (НШ 14,5)
- 1 делительная воронка на 500 мл
- 1 капельная воронка (НШ 14,5 или 29) на 50 или 100 мл
- 1 склянка для отсасывания на 50 мл
- 1 воронка Бюхнера диаметром 8 см
- 1 воронка Хирша диаметром 10 мм (пористое стекло)
- 1 стеклянный фильтр диаметром 8 см
- 1 стеклянный фильтр диаметром 4 см
- По 2 лабораторных стакана на 10, 25, 50, 250 и 600 мл
- 1 лабораторный стакан на 1000 мл
- По 2 колбы Эрленмейра на 25, 50, 100 и 300 мл
- 1 колба Эрленмейра на 500 мл
- 20 пробирок размером 130×15 мм
- 20 пробирок размером 70×15 мм
- 20 пробирок размером 70×7 мм
- 10 стеклянных трубочек для прокаливания

100 капилляров для определения температуры плавления

3 часовых стекла

5 предметных стекол (покровные стекла)

1 хлоркальцевая трубка (НШ 29)

По 1 мерному цилиндру на 10 и 100 мл

1 воздушная стеклянная баня диаметром 16 см и два куса асбеста

Узкогорлые и широкогорлые склянки на 30, 50, 100, 250 и 500 мм

Стеклянная трубка

Стеклянные палочки

Для работы с малыми количествами веществ необходимо заказать в стеклотрувной мастерской перечисленные ниже приборы и посуду (рис. 104):

2 прибора для проведения реакций (палец для отсасывания) (рис. 104, а);

1 охладительный палец (рис. 104, б); 1 трубочка для перегонки (рис. 104, в);

1 остроконечная перегонная колба на 20 мл с боковой отводящей трубкой (рис. 104, г).

Кроме того, необходимо также следующее оборудование: штатив для пробирок, держатель для пробирок, пинцеты, металлический шпатель, газовые, водяные и вакуумные каучуки, корковые и резиновые пробки, асбестовая сетка, фильтровальная бумага для простых и складчатых фильтров, корковое кольцо (подставка для колб).

Желательно также иметь некоторые приборы, список которых дан ниже.

1 трехгорлая колба (НШ 14,5; 29; 14,5) на 500 мл

1 двугорлая колба (НШ 29; 14,5) на 100 мл

1 переход (муфта НШ 29; керн НШ 14,5)

1 затвор мешалки с цилиндрическим шлифом (НШ 29)

2 промывные склянки

Другие необходимые для работы приборы, например колбы и лабораторные стаканы большого объема, эксикаторы, колонки для дистилляции, головки колонок, моторы для перемешивания и др., должны выдаваться лаборантами практикума.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Подробное изложение приведенных в этой части методов можно найти в соответствующих книгах.

Общие руководства

Ausgewählte Physikalische Methoden der Organischen Chemie. Bd. 1.2. Hrsg.: G. Geiseler. — Akademie-Verlag, Berlin, 1963.

Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie. Bd. 3.4. Aufl. Hrsg.: E. Müller. — Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

Technique of Organic Chemistry. Bd. 1—11. Hrsg.: A. Weissberger. — Interscience-Publishers, New York.

Кейл Б. Лабораторная техника органической химии. М.: Мир, 1966.

Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie. 4. Aufl. — Verlag Chemie G. m. b. H., Weinheim/Bergstr., 1961, Bd. 2/1: Anwendung physikalischer und physikalisch-chemischer Methoden im Laboratorium.

Список дополнительной литературы

Берлин А. Я. Техника лабораторной работы в органической химии, 2-е изд. — М.: Госхимиздат, 1963.

Вейганд К. Методы эксперимента в органической химии. Ч. I. — М.: ИЛ, 1951.

Воскресенский П. И. Техника лабораторных работ, 6-е изд. — М.: Госхимиздат, 1964.

Мортон Э. А. Лабораторная техника в органической химии. — М.: Госхимиздат, 1941.

Современные методы эксперимента в органической химии. — М.: Госхимиздат, 1960.

Более подробную информацию по отдельным вопросам можно получить в приведенных ниже книгах.

Обращение с химическими реактивами. Техника безопасности¹⁾

- Gesetz über den Verkehr mit Giften (Giftgesetz) vom 6.9.1950, GBl.¹⁾ 1950, Nr. 105.
• Erste Durchführungsbestimmung zum Gesetz über den Verkehr mit Giften vom 26.11.1951; GBl. 1951, Nr. 141.
• Arbeitsschutzanordnung 31 — Feuer- und explosionsgefährdete Räume — vom 9.1.1953, mit einer umfangreichen Tabelle wichtiger Eigenschaften brennbarer Gase und Dämpfe (z. B. Flammpunkt, Zündgrenzen, Zündpunkt, Verdunstungszahl); GBl. 1953, S. 355, 1075; 1954, S. 945; 1958 I, S. 674.
• Arbeitsschutzanordnung 221 — Chemische Laboratorien — vom 21.12.1956, GBl. 1957, Sonderdruck Nr. 232.
• Arbeitsschutzanordnung 430/1 — Versuchsräume, Versuchsanlagen vom 15.4.1974.
• Arbeitsschutzanordnung 840 — Druckgefäße — vom 20.5.1962.
• Arbeitsschutzanordnungen 850/1, 850/2 — Verkehr mit brennbaren Flüssigkeiten — vom 1.10.1962 bzw. 15.1.1969.
• Einführung in die Laborpraxis. Von E. Fanghänel u. a. — VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1974.

Список дополнительной литературы

- Вредные вещества в промышленности. Ч. I, II/Под ред. Лазарева Н. В. — М.: Химия, 1976.
• Селиванов М. П. Безопасность работ в химических лабораториях. — М.: Медгиз, 1954.

Работы с малыми количествами веществ

- Либ Г., Шенигер В. Синтез органических препаратов из малых количеств веществ. — М.: Госхимиздат, 1957.

Список дополнительной литературы

- Линстед Р., Элвидж Дж., Волли М., Вилкинсон Дж. Современные методы исследования в органической химии. — М.: ИЛ, 1959.
• Черонис Н. Микро- и полумикрометоды органической химии. — М.: ИЛ, 1960.

Приборы

- Telle W.: Chemische Laboratoriumsgeräte. — VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1969.

Перегонка и ректификация

- Krell E. Handbuch der Laboratoriumsdestillation. — VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1976. (Имеется русский перевод 1-го издания: Крель Э. Руководство по лабораторной ректификации. — М.: ИЛ, 1960.)
• Einführung in die Trennverfahren. VON E. Krell u. a. — VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1975.
• Rosengart M. J.: Die Technik der Destillation und Rektifikation im Laboratorium. — VEB Verlag Technik, Berlin, 1954. (Имеется русский перевод 1-го издания:

¹⁾ См. также: разд. Е и литературу к разд. Ж.

- Розенгарт М. И. Техника лабораторной перегонки и ректификации. — М.: Госхимиздат, 1951.)
 Stage H.: Die Kolonnen zur Laboratoriumsdestillation. — *Angew. Chem.*, **B19** (1947), 175—183, 215—251.

Экстракция

- Hecker E.: Verteilungsverfahren im Laboratorium. — Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1955.
 Metzsch F. A. v.: Anwendungsbeispiele multiplikative Verteilung. *Angew. Chem.*, 1956, **68**, 323—334.
 Fischer W. u. a.: Alte und neue Verfahren zur multiplikativen Verteilung. *Chem.-Ing.-Techn.*, 1964, **36**, 85—99.

Список дополнительной литературы

- Жидкостная экстракция (теория и практика)/Ред. А. Г. Касаткин — М.: Госхимиздат, 1958.

Хроматография

- Фукс Н. А. Реакции и методы исследования органических соединений. Т. 1 — М.: Госхимиздат, 1951. с. 179—306.
 Lederer E., Lederer M.: Chromatography. — Elsevier Publishing Comp., Amsterdam, 1960.
 Heftmann E. Chromatography. — Reinhold Publ. Corp. New York, 1967.
 Hesse G., Chromatographisches Praktikum. — Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Mein, 1968.

Список дополнительной литературы

- Шемякин Ф. М., Мицеловский Э. С., Романов Д. В. Хроматографический анализ. — М.: Госхимиздат, 1955.

Хроматография на бумаге

- Cramer F.: Papierchromatographie. — Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1962.
 Hais J. V., Macek H.: Handbuch der Papierchromatographie, Bd. 1—3 — VEB Gustav Fischer Verlag, Jena, 1958—1963. (Имеется русский перевод: Хроматография на бумаге/Ред. И. М. Хайс, К. Мацек. — М.: ИЛ, 1962.)
 Lederer E., Lederer M.: Chromatography. — Elsevier Publish. Comp., Amsterdam, 1960.

Список дополнительной литературы

- Блок Р., Лестранж Р., Цвейг Г. Хроматография на бумаге. — М.: ИЛ, 1954.

Тонкослойная хроматография

- Э. Шталь, Хроматография в тонких слоях. — М.: Мир, 1969.
 Randerath K. Dunnschichtchromatographie. — Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1962.

Список дополнительной литературы

- Ахрем А. А., Кузнецова А. И. Тонкослойная хроматография. — М.: Наука, 1965.

Газо-жидкостная хроматография

- Kaiser R.: Gas-Chromatographie. — Akademische Verlagsgesellschaft Geest and Portig, Leipzig, 1962.

- Шай Г. Теоретические основы хроматографии газов. — М.: ИЛ, 1963.
Байер Э. Хроматография газов. — М.: ИЛ, 1961.
Hundbuch der Gaschromatographie. Hrsg.: E. Leibnitz, G. H. Struppe. — Akademische Verlagsgesellschaft Geest and Portig, Leipzig, 1970.
Pattison J. B.: Programmierte Einführung in die Gas-Flussig-Chromatographie. — Friedr. Vieweg+ Sohn, Braunschweig, 1972.

Список дополнительной литературы

- Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. — Л.: Недра, 1966.
Шингляр М. Газовая хроматография в практике. — М.: Химия, 1964.
Айвазов Б. В. Основы газовой хроматографии. — М.: Высшая школа, 1977.

Спектроскопия (УФ-, ИК-, ЯМР-, масс-спектроскопия)

- Silverstein R. M., Bassler G.: Spectrometric Identification of Organic Compounds. — John Wiley Sons, Ltd., New York/London/Sidney, 1964.
Williams D. H., Flemming J.: Spectroscopic Methods in Organic Chemistry, 1966, Spectroscopic Problems in Organic Chemistry, 1967. — McGraw Hill Book Comp., London.
Borsdorf R., Scholz M.: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. — Akademie-Verlag, Berlin, 1974.
Derkosch J.: Absorptionsspektalanalyse im ultravioletten, sichtbaren und infraroten Bereich. — Akademische Verlagsgesellschaft Geest and Portig, Leipzig, 1967.
Simon W., Clerc Th.: Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden. — Akademische Verlagsgesellschaft Geest and Portig, Leipzig, 1967.
Структурауklärung — Спектроскопия и Рентгенбеугу. Von E. Steger u. a. — VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1973.
Структурауklärung — Спектроскопия и Рентгенбеугу (Arbeitsbuch). Von K. Doerffel u. a. — VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1973.

Список дополнительной литературы

- Казичина Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. — М.: Высшая школа, 1971.
Июффе Б. В., Костиков Р. Р., Разин В. В. Физические методы определения строения органических молекул. — Л.: Изд. ЛГУ, 1976.
Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. — М.: Мир, 1967.
Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. — М.: Мир, 1977.

Спектроскопия в видимой и УФ-областях

- Lang L.: Absorptionsspektren im ultravioletten und im sichtbaren Bereich. Bd. 1—9. — Akadémiai Kiado, Budapest, 1959—1967.
Pestemer M.: Anleitung zum Messen von Absorptionsspektren im Ultraviolett und Sichtbaren. — Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1964.
Jaffe H. H., Orchin M.: Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy. — John Wiley and Sons, Ltd., New York/London, 1962.
Organic Electronic Spectral Data. Vol. 1—4. — Interscience Publishers Inc., New York/London, 1960—1963.
Рао Ч. Электронные спектры в химии. — М.: Мир, 1964.

Список дополнительной литературы

Гиллем А., Штерн Е. Электронные спектры поглощения органических соединений. — М.: ИЛ, 1957.

ИК-спектроскопия

- Bellamy L. J.*: Ultrarotspektrum und chemische Konstitution. — Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1966.
Holly S., Sohar P.: Infrarotspektroskopie. Hrsg: G. Malewski — Akademie-Verlag, Berlin, 1974.
Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений (практическое руководство). — М.: Мир, 1965.
Brügel W.: Einführung in die Ultrarotspektroskopie. — Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1969.
Volkman H.: Handbuch der Infrarot-Spektroskopie. — Verlag Chemie G. m. b. H., Weinheim/Bergstr., 1972.

Список дополнительной литературы

- Кесслер И.* Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. — М.: Мир, 1964.
Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. — М.: ИЛ, 1961.
Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: ИЛ, 1963.

ЯМР-спектроскопия

- Suhr H.*: Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie. — Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1965.
Strehlow H.: Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur. — Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1962.
Robert J. D.: Nuclear Magnetic Resonance. — McCraw Hill Book Comp., New York, 1961; *Angew. Chem.*, 75, 20—27 (1963).
Jackman J. M., Sternhell S.: Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry. — Pergamon Press, London, 1969.
Жунке А. Ядерный магнитный резонанс в органической химии. — М.: Мир, 1974.
Bible R. H.: Interpretation of NMR-Spectra. — Plenum Press, New York, 1965; *Guide to the NMR-Empirical Method.* — Plenum Press, New York, 1967.
Gunther H.: NMR-Spektroskopie. — Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973.

Список дополнительной литературы

- Ионин Б. И., Ершов Б. А.* ЯМР-спектроскопия в органической химии. — М.: Химия, 1967.
Робертс Дж. Введение в анализ спектров ЯМР высокого разрешения. — М.: ИЛ, 1963.

Масс-спектроскопия

- Biemann K.*: Mass Spectrometry. — McGraw Hill Book Comp., New York, 1962; *Angew. Chem.*, 1962, 74, 102—115.
Будзикович Г., Джерасси К., Уильямс Д. Интерпретация масс-спектров органических соединений. — М.: Мир, 1966.
Бейнон Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. — М.: Мир, 1964.
Spiteller G.: Massenspektroskopische Strukturanalyse organischer Verbindungen. — Akademische Verlagsgesellschaft Geest and Portic, Leipzig, 1966.

- Biemann K., Fennessey P. V.* *Chimia*, **21**, 226 (1967).
Benz W.: *Massenspektrometrie organischer Verbindungen*. — Akademische Verlagsgesellschaft Geest and Portig, Leipzig, 1969.

Список дополнительной литературы

- Полякова А. А., Хмельницкий Р. А.* Введение в масс-спектрометрию органических соединений. — М.: Химия, 1966.
Джонстон Р. Руководство по масс-спектрометрии для химиков-органиков. — М.: Мир, 1975.

Дисперсия оптического вращения

- Crabbé P.*: *Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroismus in Organic Chemistry*. — Holden Day, Inc., San Francisco/London/Amsterdam, 1965.
Джерасси К. Дисперсия оптического вращения. Применение в органической химии. — М.: ИЛ, 1962.
Pipperger C. *Z. Chem.*, **6**, 161 (1966).

Список дополнительной литературы

- Веллюз Л., Легран М., Грожан М.* Оптический круговой дихроизм. Принципы измерения и применение. — М.: Мир, 1967.

Б. ЛИТЕРАТУРА ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ВЕДЕНИЕ ЛАБОРАТОРНОГО ЖУРНАЛА

Уже при изучении данного руководства при подготовке к практическим занятиям по органической химии следует освоиться с тем, как пользоваться химической литературой. В первую очередь надо научиться отыскивать по справочникам и другим источникам физические константы и описание свойств различных соединений, а также в оригинальных работах находить методики синтезов. Однако перед тем, как остановить свой выбор на конкретной методике, необходимо сопоставить известные методы получения данного соединения и составить по возможности полный литературный обзор по этому вопросу.

Следует выработать обязательную привычку как можно более полно просматривать литературу. Помните, что часто час работы с литературой может сэкономить многие дни практической работы в лаборатории!

1. Реферативная литература¹⁾

При поисках определенного химического соединения прежде всего следует обратиться к справочнику Бейльштейна [Beilsteins. Handbuch der Organischen Chemie. 4. Aufl. Springer-Verlag. Ber-

¹⁾ Более подробно с реферативной литературой можно познакомиться в книгах: Терентьев А. П., Яновская Л. А. Химическая литература и пользование ею. — М.: Химия, 1964; Темникова Т. И., Черкасова В. А. Справочная литература по органической химии. — Л.: Изд. ЛГУ, 1961; Информационные проблемы современной химии. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, XXII, 4. — М.: Химия, 1977; Потапов В. М., Кочетова Э. К. Химическая информация. — М.: Химия, 1978. — Прим. перев.

lin, Gottingen, Heidelberg (Beilstein)]¹⁾. Этот обширный многотомный справочник охватывает всю оригинальную литературу по органической химии. Основное издание содержит литературу, опубликованную до 1909 г., первое дополнительное издание — литературу с 1910 по 1919 г. и второе — литературу с 1920 по 1929 г. В настоящее время вышло третье и четвертое дополнительные издания, содержащие литературу с 1930 по 1949 и с 1950 по 1959 г. соответственно. Сведения об отдельных соединениях даны в дополнительных изданиях в тех же томах и в том же порядке, как в основном. О распределении материала по отдельным томам справочника и об использовании системы нумерации для отыскания аналогичных соединений подробные указания приведены в книге «System der organischen Verbindungen, ein Leitfadens für die Benutzung von Beilsteins. Handbuch der organischen Chemie». — Springer-Verlag, Berlin, 1929²⁾.

Каждый том справочника Бейльштейна имеет свой собственный указатель. Кроме того, существуют общие предметный и формульный указатели ко всем томам. В формульном указателе к основному изданию и первому дополнительному брутто-формулы соединений расположены в различных группах по возрастанию числа атомов углерода. Первая группа охватывает соединения, которые помимо углерода содержат только один элемент (например, углеводороды); вторая группа охватывает такие соединения, в которых помимо углерода содержатся еще два элемента (например, спирты). В соединениях внутри этих групп элементы расположены в следующем порядке: С, Н, О, N, галогены, S, P (*система Рихтера*). Таким образом, амид α -тиофенкарбоновой кислоты C_5H_5ONS следует искать в группе 5 IV.

В новом указателе, относящемся и ко второму дополнительному изданию, использована *система Хилла*³⁾, согласно которой соединения также располагаются по возрастанию числа атомов углерода и за углеродом также следует водород, однако при появлении в соединении других элементов расположение подчиняется алфавитному порядку. Вышеупомянутый амид α -тиофенкарбоновой кислоты следует отыскивать по формуле C_5H_5NOS в группе соединений C_5 .

С литературой, относящейся к 1930 г. и к последующим годам (или к 1950 г. и последующим, если имеется третье дополнительное издание), знакомятся по реферативному журналу «Chemisches

¹⁾ В скобках приведены соответствующие общепринятые сокращения (по TGL 20969) или, как здесь, сокращенные обозначения, используемые в этой книге.

²⁾ О построении и использовании справочника Бейльштейна см. также: Юрьев Ю. К. Практические работы в органической химии, вып. 1—2. — М.: Изд. МГУ, 1964. — *Прим. перев.*

³⁾ J. Chem. Soc., 22, 478 (1900).

Zentralblatt». Предметные, формульные, авторские и патентные указатели за 1930—1934 и 1935—1939 гг. объединены в сводные тома¹⁾. Далее необходимо для сбора литературы использовать указатели за каждый год. В предметные указатели включены не все прореферированные соединения. Поэтому при поисках некоторых соединений, формула которых установлена однозначно, целесообразно использовать формульный указатель (до 1955 г. составлен по системе Рихтера, а с 1955 г.—по системе Хилла). Построение формульного указателя и нахождение веществ по их формулам изложены в предисловии к формульным указателям (Formelregister) за 1950 и 1956 гг. (например, метиловые и этиловые эфиры органических кислот разыскивают по формулам карбоновых кислот).

Рефераты в «Chemische Zentralblatt» расположены по определенной системе²⁾, облегчающей ориентировку в новейших томах, для которых еще не составлено указателей.

Все журналы, реферируемые в «Chemische Zentralblatt», приведены в периодическом издании [Periodica Chimica/von M. Pflüske, Nachdr. der 2. neubearb. Aufl. — Akademie-Verlag, Berlin; Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1961 (дополнение 1962 г.)]. В этом издании используются общепринятые сокращения, применяемые также при цитировании химической литературы. В указателе журналов в «Chemische Zentralblatt» после 1965 г. приведены названия и сокращения новых журналов, имеющих славянский шрифт.

В ГДР для цитирования названий журналов с 1969 г. приняты сокращения названий журналов согласно TGL 20269. «Chemische Zentralblatt» выпускался до 1969 г. С 1970 г. Всесоюзный институт научно-технической информации (ВИНТИ) в Москве и Центральный институт информации и документации (ЗИИД) в Берлине издают бюллетень «Экспресс информация». Перед публикациями статей, выходящих на русском, английском, французском или немецком языках, приводятся названия статей, авторы и названия журналов (на языке оригинала); остальной текст реферата публикуется на русском языке.

Центральным отделом информации для химической промышленности (ЗИС) с 1973 г. издается реферативный журнал «Органическая химия», который с 1974 г. передан в ведение ЗИИД. В этом журнале представлено много рефератов, в которых, как правило, приводятся формулы всех встречающихся в оригинальной работе соединений.

Издательство des Verlag Chemie (Вейнгейм, ФРГ) с 1970 г. издает реферативный журнал «Chemische Informationsdienst». Он

¹⁾ Вышла только часть предметного указателя к журналам за 1935—1939 гг., однако сводный авторский указатель охватывает тома по 1944 г.

²⁾ «Chemische Zentralblatt. Das System», Akademie-Verlag, Berlin; Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1966.

реферировать только ограниченное число химических журналов, а из некоторых журналов — только избранные статьи. Короткие рефераты содержат схемы основных уравнений реакций. Каждый реферат имеет свой систематический номер, присваиваемый согласно особой системе классификации рефератов.

Имевшиеся в «Chemische Zentralblatt» пробелы в реферировании литературы военных и первых послевоенных лет были ликвидированы выпуском дополнительных томов, однако и до настоящего времени, по-видимому, опубликованные материалы полностью не зарегистрированы. Поэтому необходимо с 1940 г. просматривать и другие реферативные журналы.

Американское химическое общество издает «Chemical Abstracts» (С. А.). В нем, так же как и в «Chemische Zentralblatt», отдельные материалы регистрируются в авторском, патентном, предметном и формульном указателях. Предметный указатель С. А. составлен очень удачно, и пользоваться им часто более удобно, чем формульным. Все соединения систематизированы в нем по ключевым словам. Например, бромид 1-(*n*-ацетидамофенацил)-4-этилпиридиния описывается в группе соединений под названием «соединения пиридиния» (Pyridinium compounds). Поэтому в предметном указателе легко разыскивать родственные по структуре соединения¹⁾. О содержании еще не вошедших в полугодовой указатель выпусков можно справиться в указателе ключевых слов, который имеется в каждом выпуске и где приведены основные данные рефератов.

В 1956 г. был приведен список всех реферлируемых журналов, дополнения к нему можно найти в последующих выпусках.

С 1953 г. на русском языке выпускается реферативный журнал «Химия», в котором реферировается литература с 1 января 1953 г. Он издается Институтом научной информации Академии наук СССР. Построение его примерно соответствует построению других реферативных журналов. Помимо рефератов периодической литературы он содержит и краткие рефераты новых книг, монографий, брошюр и других неперiodических изданий, а также рецензий, диссертаций и патентов. Имеются полные авторские и предметные указатели, которые в последние годы выпускаются довольно оперативно. Формульный указатель оканчивается 1971 г.²⁾

¹⁾ О построении предметного указателя и применяемой номенклатуре см. С. А., 39, 5867—5975 (1945); с 1968 г. (69-й том) из предметного указателя были изъяты все справочно-поясняющие сведения. Обратите особое внимание на появление «Index Guide» («Ключ к указателям») в С. А., 76 (1972).

²⁾ Авторы указывают положение, существующее на 1976 г., т. е. к моменту выхода в свет книги на немецком языке. Как правило, выход формульного указателя отстает на 4—5 лет от выхода соответствующих журналов. — *Прим. перев.*

Лондонское химическое общество с 1954 г. выпускает журнал «Current Chemical Papers». Кроме того, с 1961 г. Американским химическим обществом выпускается журнал «Chemical Titles» (24 номера в год). В этих журналах в соответствующем разделе спустя короткое время после выхода в свет оригинальной статьи указывается в алфавитном порядке ее название, причем в основу систематизации названий статей положено ключевое слово.

Для быстрой текущей информации о всех вновь полученных соединениях служит выпускаемый с 1961 г. «Index Chemicus» — новый журнал Филадельфийского института научной информации (периодичность выпуска 2 журнала в месяц). Соединения регистрируются в нем по общим (брутто-) и структурным формулам без каких-либо дополнительных данных.

В «Ring-Index» (2-е издание 1960—1964 гг.), выпущенном Американским химическим обществом, собраны все циклические соединения, полученные до 1962 г. Этот справочник дает информацию о том, было ли уже описано данное циклическое соединение.

2. Химические журналы

После того как по реферативной литературе подобраны ссылки на все опубликованные материалы, с ними надо более подробно ознакомиться по указанным в рефератах журналам. Методики синтезов, опубликованные на иностранных языках, лучше всего списывать на языке оригинала, чтобы всегда иметь возможность проверить правильность перевода.

Ниже приведены некоторые наиболее известные журналы и принятые для них сокращения.

Analytical Chemistry (Analyt. Chem.)

Angewandte Chemie (Angew. Chemie)

Bulletin of Chemical Society of Japan (Bull. Chem. Soc. Japan)

Bulletin de la Société Chimique de France (Bull. Soc. Chim. France)

Der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (Ber.)

Chemische Berichte (Chem. Ber.);

Collection of Czechoslovak Chemical Communications (Coll. czech. Chem. Commun.)

Helvetica Chimica Acta (Helv. Chim. Acta)

Journal of the American Chemical Society (J. Am. Chem. Soc.)

Journal of the Chemical Society (London) (J. Chem. Soc.)

Journal of Organic Chemistry (J. Org. Chem.)

Journal für praktische Chemie (J. Prakt. Chem.)

Liebigs Annalen der Chemie (Lieb. Ann. Chem.)

Naturwissenschaften (Naturwiss.)

Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas (Recueil Trav. Chim. Pays-Bas)
Synthesis (Synthesis)
Tetrahedron (Tetrahedron)
Zeitschrift für Chemie (Z. Chem.)
Доклады Академии наук СССР (ДАН СССР)
Известия Академии наук СССР, серия химическая (Изв. АН СССР, сер. хим.)
Журнал общей химии (ЖОХ)
Журнал органической химии (ЖОрХ)

3. Патентная литература

С патентами химического содержания знакомятся по реферативной литературе. Немецкие патенты примерно по 1938 г. содержатся в книге: *Friedlander P. Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Gebiete*. Bd. 1—26. — Springer-Verlag, Berlin, 1888—1942.

Тексты других патентов можно заказать через научные библиотеки или непосредственно через патентное бюро.

4. Руководства, пособия и обзоры

Во многих случаях бывает необходимо отыскать в литературе не какое-либо определенное химическое соединение, а собрать материал по методам получения целого класса соединений (например, методы синтеза альдегидов, окисление метильной группы, введение галогена в ароматические углеводороды и т. д.). Для решения такой задачи используют руководства, сборники по методам органической химии и обзорные статьи. Обширной многоотомной работой такого рода является серия книг Губена-Вейля «Методы органической химии»¹⁾. Четвертое издание [Houben-Weyl. *Methoden der organischen Chemie*. Hrsg.: E. Muller. 4. Aufl. — Verlag Georg Thieme, Stuttgart (Houben-Weyl)] к настоящему времени еще не завершено. Помимо изложения общих методов химии в книгах этой серии имеются также обширные разделы по анализу, лабораторной технике и физическим методам.

Монографии по отдельным препаративным методам в органической химии с методиками синтезов и литературными ссылками собраны в следующих сериях книг: *Neuere Methoden der organischen Chemie*. Hrsg.: W. Foerst. Bd. 1—5. — Verlag Chemie, Weinheim-Bergstr. (*Neuere Methoden*); *Organic Reactions*. John Wiley & Sons, New York, London (*Org. Reactions*);²⁾ Реакции и методы ис-

¹⁾ Часть этой серии (т. I—III) переведена на русский язык. — *Прим. перев.*

²⁾ Есть перевод: *Органические реакции*: Сб. 1—14, — М.: Мир. — *Прим. перев.*

следования органических соединений. — М.: Госхимиздат, 1951—1964.

Краткие рефераты работ по препаративной органической химии, систематизированные по методам, содержатся в ежегоднике: *Theilheimer W. Synthetische Methoden der organischen Chemie* (Synthetic Methods of Organic Chemistry). — Verlag S. Karger, Basel/New York; с пятого тома это издание выходит на английском языке.

Краткое изложение, обобщающее известные сведения важнейших методов органической химии, приводится в книгах: *Вейганд К., Хильгетат Г. Методы эксперимента в органической химии*. Т. 1—2. — М.: Мир, 1968; *Wagner R. B., Zook H. D. Synthetic Organic Chemistry*. — John Wiley & Sons, New York, 1953.

Апробированные методы органической химии с подробными методиками изложены в книгах: *Organic Syntheses*, John Wiley & Sons, New York (*Org. Syntheses*) (эта серия реферируется в справочнике Бельштейна и реферативных журналах). Выпущено 40 томов, которые объединены в 4 сборника (Coll. Vol. от I до IV)¹⁾; *Синтезы органических соединений*. Т. 1, 1950; Т. 2, 1952. — М.: Изд. АН СССР.

Сведения о процессах и продуктах (химия и технология важнейших органических полупродуктов) содержится в многотомной энциклопедии (*Ullmans, Encyklopädie der technischen Chemie*. Hrsg.: W. Foerst. — Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1973).

Информацию по отдельным специальным вопросам можно получить, воспользовавшись нижеперечисленными изданиями. *Fortschritte der chemischen Forschung*. — Springer Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg (*Fortschr. Chem. Forsch.*). *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe*. Hrsg.: L. Zechmeister. — Springer-Verlag, Wien (*Fortschr. chem. Forsch.*); *Advances in Organic Chemistry*. Hrsg.: R. A. Raphael, E. C. Taylor, H. Wynberg. — Interscience Publishers New York/London (*Advances org. Chem.*); *Progress in Organic Chemistry*. Hrsg.: J. Cook W., Carruthers. — Butterworths, London (*Progr. Org. Chem.*); *The Chemistry of Heterocyclic Compounds* (серия монографий) Hrsg.: R. C. Elderfield. — John Wiley & Sons, Ltd., New York; Chapman and Hall, Ltd., London; *Advances in Heterocyclic Chemistry*. Hrsg.: A. R. Katritzky. — Academic Press, London/New York; *Progress in Physical Organic Chemistry*. Hrsg.: S. G. Cohen, A. Streitwieser Jr., R. W. Taft. — Interscience Publishers, New York/London; *Advances in Physical Organic Chemistry*. Hrsg. V. Gold. — Academic Press, London/New York.

¹⁾ На русский язык переведены 1—40 томов этой серии. — *Прим. перев.*

Ежегодник Лондонского химического общества «Annual Reports on the Progress of Chemistry» публикует обзоры по важнейшим химическим исследованиям, проведенным в течение данного года.

Обширным многотомным руководством по технике синтеза, выделения, очистки и характеристики органических соединений служит серия книг: *Technique of Organic Chemistry*. Hrsg.: A. Weissberger. — Interscience Publishers, New York/London¹⁾.

К числу журналов, постоянно помещающих обзоры по крупным разделам органической химии, относятся: *Zeitschrift für Chemie* (Z. Chem.); *Angewandte Chemie* (Angew. Chem.); *Успехи химии* (Усп. хим.); *Chemical Reviews* (Chem. Rev.); *Chemical Society Reviews* (Chem. Soc. Rev.).

5. Справочная литература

В качестве справочной литературы можно рекомендовать следующие книги:

Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. 6 Aufl. Bd. 1 ff. — Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1950 ff. (подробный справочник по физике, химии, астрономии, геофизике и технике).

Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik. Neue Serie. Hrsg.: K. H. Hellwege. Bd. 1. ff. — Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1961 ff. (подробный справочник по естественным наукам и технике).

Handbuch des Chemikers. Bd. 1—3. Hrsg.: B. P. Nikolski. — VEB Verlag technik, Berlin, 1957 [содержит очень большой материал; для химиков-органиков особенно важен том II: «Физические свойства неорганических и органических соединений» (Подробные таблицы), где в виде таблиц приведены физико-химические данные для большого числа неорганических и органических соединений].

Перельман В. И. Краткий справочник химика. — М.: Госхимиздат, 1962 (очень полно обобщены в таблицах данные о химических реактивах, а также приведены таблицы физических величин и другие сведения).

Справочник химика/Ред. Б. П. Никольский. 1-е изд. Т. I—III. — М.: Госхимиздат, 1950—1953; 2-е изд. Т. I—II, 1962—1963 [достаточно полный справочник; для химика-органика наиболее важен том II: «Физические свойства неорганических и органических соединений» (таблицы)].

¹⁾ Часть книг этой серии переведена на русский язык: *Физические методы органической химии*/Ред. А. Вайсбергер. Т. I—V. — М.: ИЛ; *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Раддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. — М.: ИЛ, 1958. — Прим. перев.

D'Ans-Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Bd. 1—3.— Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964—1970.
Chemiker-Kalender. Hrsg. H. U. v. Vogel.— Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956.

Список дополнительной литературы

Вацуро К. В., Мищенко Г. Л. Именные реакции в органической химии. — М.: Химия, 1976.
Серрей А. Справочник по органическим реакциям. — М.: Госхимиздат, 1962.
Словарь органических соединений/Ред. И. Хейльброн, Г. Бэнберн. Т. I—III. — М.: ИЛ, 1949.
Химия, справочное руководство. Пер. с нем. — Л.: Химия, 1975.
Гордон А., Форд Р. Спутник химика. — М.: Мир, 1976.

6. Учебники

Разумеется, что руководство к практическим занятиям по органической химии не может заменить лекций и учебников. Поэтому ниже указываются наиболее распространенные учебники.

УЧЕБНИКИ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Beyer H. Lehrbuch der organischen Chemie. Hrsg.: W. Walter — S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1973.
Christen H. R. Grundlagen der organischen Chemie. — Sauerlander-Verlag, Aarau, 1975.
Fieser L. F., Fieser M. Organische Chemie. — Verlag Chemie G. m. b. H. Weinheim/Bergstr., 1972.
Finar I. L. Organic Chemistry. Bd. 1—2. — Longman Group, London, 1975.
Hendrickson J. B., Cram D. J., Hammond G. S. Organic Chemistry. — McGraw-Hill Book Comp., Tokyo, Togakusha, 1970.
Langenbeck W. Lehrbuch der organischen Chemie. Bearb. von W. Pritzkow. — Verlag Theodor Steinkopff Dresden und Leipzig, 1969.
Моррисон Р. Г., Бойд Р. Н. Учебник по органической химии. — М.: Мир, 1974.
Петров А. А., Бальян Х. В., Троценко А. Т. Органическая химия. — М.: Высшая школа, 1973.
Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. Т. I, II. — М.: Мир, 1978.

Ruske W. Einführung in die Organische Chemie. — Verlag Chemie G. m. b. H., Weinheim/Bergstr., 1973.

March J. Advanced Organic Chemistry. — McGraw-Hill Book Comp., New York, 1968.

Список дополнительной литературы

Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. Начала органической химии. Т. I, II. М.: Химия, 1969.

УЧЕБНИКИ ПО ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Alder R. W., Baker R., Brown J. M. Mechanism in Organic Chemistry John Wiley & Sons, Interscience, New York/London, 1971.

Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. — М.: Мир, 1977.

Ernest I. Bindung, Struktur und Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie. — Springer-Verlag, Wien/New York, 1972.

Gould E. S. Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie, Springer-Verlag, Chemie G. m. b. H., Weinheim/Bergstr., 1971.

Hauptmann S. Über den Ablauf organisch-chemischer Reaktionen. Akademie-Verlag, Berlin, 1973.

Hine J. Reaktivität und Mechanismus. — Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1966; Physical Organic Chemistry. — McGraw-Hill Book Comp., New York/Toronto/London, 1970.

Ingold C. K. Structure and Mechanism in Organic Chemistry. — Cornell University Press, Ithaca, New York, 1969.

Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. — М.: Химия, 1973.

Kosower E. M. An Introduction to Physical Organic Chemistry. John Wiley & Sons, New York/London, 1968.

Список дополнительной литературы

Реутов О. А. Теоретические основы органической химии. — М.: Изд. МГУ, 1964.

Матве Ж., Панико Р. Курс теоретических основ органической химии. — М.: Мир, 1975.

Темникова Т. И. Курс теоретических основ органической химии. — 2-е изд. — Л.: Госхимиздат, 1962.

Мюллер Е. Новые воззрения в органической химии. — М.: ИЛ, 1960.

Чубар Б. Механизмы механических реакций. — М.: ИЛ, 1963.

Пальм В. А. Введение в теоретическую органическую химию. — М.: Высшая школа, 1974.

Матве Ж., Алле А. Принципы органического синтеза. — М.: ИЛ, 1962.

Хюккель В. Теоретические основы органической химии. Т. I. — М.: ИЛ, 1955; Т. II, 1958.

Ингольд К. К. Теоретические основы органической химии. — М.: Мир, 1973.

УЧЕБНИКИ ПО ТЕХНОЛОГИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Азингер Ф. Введение в нефтехимию. — М: Гостоптехиздат, 1961.

Rieche A. Grundriß der technischen organischen Chemie.—S. Hirzel-Verlag, Leipzig, 1965.

7. Ведение лабораторного журнала

В лабораторном журнале при проведении синтезов следует отмечать все сведения об используемых и получаемых веществах, а также все наблюдения, относящиеся к работе (например, количества взятых веществ, намеренные или случайные отклонения от применяемой методики, изменение окраски, повышение температуры, выход получающихся соединений и т. д.). Лабораторный журнал необходимо вести в прочной тетради с нумерованными страницами. В каждой работе обязательно надо указывать дату проведения эксперимента. В журнал записывают также методику эксперимента, особенно если она не опубликована в руководстве к практическим занятиям (например, методику, взятую из оригинальной литературы, а также при выполнении литературных синтезов).

После окончания опыта оформляют отчет о работе, основанный на использованной методике и собственных наблюдениях, где описывают практическое выполнение работы. Отчет должен содержать название получаемого соединения (по женевской номенклатуре, а также тривиальное название), константы, взятые из литературных источников и определенные экспериментально (температуры кипения и плавления, плотность, показатель преломления), уравнение реакции, количества взятых веществ (в граммах и молях), описание использованной аппаратуры, точное описание практического проведения опыта. Если вещества очищались перегонкой, в отчете следует привести диаграмму кипения или баланс перегонки. Кроме того, в отчете указывают выход полученных веществ и приводят расчет выхода.

Выход вычисляется в процентном отношении к теоретическому (сокращенно: % от теор.). Последний определяют по уравнению

реакции, исходя из взятых количеств веществ. При использовании неэквивалентных количеств веществ расчет выхода производят по компоненту, взятому в недостатке. В тех случаях, когда в используемой методике приводится выход продуктов реакции, надо сравнить его с полученным и, если они не совпадают, объяснить отклонения.

При подготовке литературных синтезов часто необходимо выбрать один из нескольких описанных в литературе способов синтеза. Эти способы следует систематизировать и сопоставить между собой, чтобы выбрать наилучший. При выполнении отдельных стадий литературного синтеза обязательно записывают в журнале: температуру кипения ($^{\circ}\text{C}$) и давление (мм рт. ст.), а также выход выделяемых продуктов и т. д.

Если это необходимо, в отчете следует указать также и все известные методы синтеза (с литературными ссылками). В этом случае отчет должен содержать краткое обоснование выбранного метода синтеза и подробное описание его практического выполнения со всеми наблюдениями, отраженными в лабораторном журнале. Для каждой стадии рассчитывают выход веществ; расчет общего выхода (относительно количеств веществ, взятых для проведения первой стадии) приводят после описания последней стадии. В заключение следует обсудить проведенный опыт и сравнить полученные результаты с указанными в литературе.

При приведении данных по анализу веществ (идентификация) должно быть ясно видно, что полученное вещество охарактеризовано совершенно однозначно. В журнале надо кратко описать методы, которые привели к идентификации вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Nowak A. Fachliteratur des Chemikers. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1962.

Список дополнительной литературы

Юрьев Ю. К. Практические работы по органической химии. Вып. 1—3. — М.: Изд. МГУ, 1964.

Агрономов А. Е., Шабаров Ю. С. Лабораторные работы в органическом практикуме. — М.: Химия, 1974.

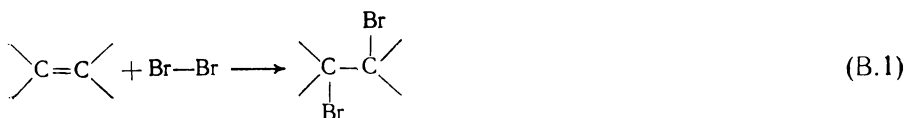
В. НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. Классификация органических реакций

Органические реакции можно классифицировать различным образом: по направлению реакции, по характеру изменения связей или по количеству молекул, принимающих участие в стадии, которая определяет скорость реакции.

1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПО НАПРАВЛЕНИЮ РЕАКЦИИ

Реакции присоединения (символ Ad), например:



Реакции элиминирования (символ E), например:



Реакции замещения (символ S), например:



Во всех трех случаях могут происходить перегруппировки.

1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ПО ХАРАКТЕРУ ИЗМЕНЕНИЯ СВЯЗЕЙ

Радикальные реакции. В процессе этих реакций связи симметрично расщепляются или создаются, т. е. возникают (промежуточные) продукты с неспаренными электронами (так называемые радикалы, см. разд. Г, 1).

Полярные, ионные реакции. В этом случае происходит асимметричное расщепление или образование связей, т. е. электронная пара, образующая связь, остается у одного из партнеров, если происходит разрыв связи, или же приносится им при образовании связи.

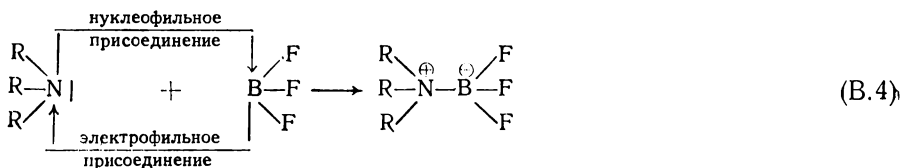
Обычно в таких реакциях принимают участие ионы; образующиеся при этом карбониевые ионы в большинстве случаев фиксируются только в качестве короткоживущих промежуточных соединений.

Различают:

*нуклеофильные реакции*¹⁾ (символ N),

*электрофильные реакции*²⁾ (символ E).

Утверждение, что та или иная реакция является нуклеофильной или электрофильной, условно всегда относится к реагенту. Однако нуклеофильные или электрофильные реакции, подобно процессам окисления и восстановления, неразрывно связаны между собой. Участвующие в реакции вещества называют, часто произвольно³⁾, словами «реагент» или «субстрат». Так, например, реакцию (В.4) можно назвать нуклеофильным присоединением триалкиламина (реагента) к трехфтористому бору (субстрату) или говорить об электрофильном присоединении трехфтористого бора (реагента) к триалкиламину (субстрату).



К *нуклеофильным реагентам* относятся отрицательно заряженные ионы, соединения с неподеленными парами электронов, соединения с двойными углерод-углеродными связями, ароматические вещества.

К *электрофильным реагентам* относятся положительно заряженные ионы, соединения с незаполненными электронными оболочка-

¹⁾ Nucleophil — ищущий ядро, ищущий места с недостатком электронов.

²⁾ Elektrophil — ищущий электроны.

³⁾ Реагентом будем называть участвующее в реакции вещество с более простой структурой, субстратом — вещество с более сложной структурой.

ми (кислоты Льюиса), соединения ацетиленового ряда, соединения с карбонильными группами, галогены.

Поскольку нуклеофильный реагент одновременно отдает субстрату один электрон, его можно рассматривать также как восстанавливающее средство. Электрофильное вещество, напротив, отбирает у участвующего в реакции вещества один электрон, что позволяет считать его окислителем.

Кроме того, нуклеофильные вещества представляют собой основания или в общем случае основания Льюиса, а электрофильные вещества — кислоты или в общем случае кислоты Льюиса.

1.3. КЛАССИФИКАЦИЯ ПО КОЛИЧЕСТВУ МОЛЕКУЛ, ПРИНИМАЮЩИХ УЧАСТИЕ В СТАДИИ, ОПРЕДЕЛЯЮЩЕЙ СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Мономолекулярные реакции.

Бимолекулярные реакции.

Тримолекулярные реакции.

Приведенные выше в разд. В, 1.1—1.3 способы классификации часто сочетаются друг с другом. Так, например, можно говорить об электрофильном присоединении, о мономолекулярном или бимолекулярном нуклеофильном замещении или о мономолекулярном или бимолекулярном элиминировании (символы Ad_E , S_N1 , S_N2 , $E1$, $E2$).

2. Понятия кислоты и основания

Согласно Бренстеду, все вещества, отдающие протоны, являются кислотами, а вещества, принимающие протоны, — основаниями



Протонизованное основание называют также сопряженной кислотой этого основания.

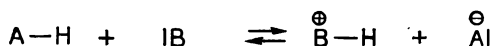
Согласно Льюису, все соединения с недостатком электронов представляют собой кислоты, соединения с неподеленными парами электронов — основания.

Поскольку эти два определения не совпадают друг с другом, они здесь употребляются параллельно.

Так, кислоты Льюиса типа BF_3 , ZnCl_2 , AlCl_3 , R_3C^+ (карбониевые ионы), по Бренстеду, не являются кислотами. И наоборот, согласно определению Льюиса, вода и все остальные протонные кислоты не являются кислотами, поскольку они не обнаруживают дефицита электронов.

Кисотно-основные свойства не связаны с определенным зарядом молекулы (ср. кислоты $\text{H}-\text{Cl}$, $\text{H}-\text{NH}_3^+$ и $\text{H}-\text{SO}_4^-$).

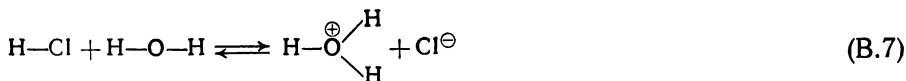
Кислотность и основность являются относительными свойствами. Кислотные свойства могут проявляться лишь в присутствии основания, и, наоборот, основные свойства — только в присутствии кислоты



Кислота I + Основание II \rightleftharpoons Кислота II + Основание I

(B.6)

Из уравнения следует, что кислотность и основность всегда взаимосвязанные свойства и проявляются одновременно. Именно поэтому, например, хлорид водорода в газообразном состоянии не является кислотой, он становится ею только в присутствии основания, например воды:



Кислотные свойства кислоты $\text{A}-\text{H}$ выражаются константой равновесия реакции (B.6):

$$K'_a = \frac{[\overset{\oplus}{\text{BH}}][\overset{\ominus}{\text{A}}]}{[\text{AH}][\text{B}]} \quad (\text{B.8})$$

Таким образом, константа диссоциации и тем самым сила кислоты $\text{A}-\text{H}$ имеют постоянное значение только для данной системы. Это значение зависит от силы основания В.

Наиболее важным случаем, который требует особого внимания, является диссоциация кислоты в воде. Уравнение (B.8) принимает следующий вид:

$$K'_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}][\text{H}_2\text{O}]} \quad (\text{B.9})$$

Поскольку концентрация воды практически остается постоянной (55,5 моль/л), ее можно включить в константу равновесия, в результате чего мы получим так называемую условную константу кислотности K_a :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \quad (\text{B.10})$$

Отрицательный логарифм константы кислотности по аналогии со значением pH обозначают символом pK_a^1 (экспонента диссоциации):

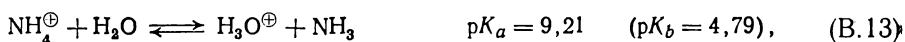
$$-\lg K_a \equiv pK_a. \quad (B.11)$$

Экспонента диссоциации тем меньше, чем сильнее кислотность соединения.

Для основания можно вывести аналогичную экспоненту диссоциации основания pK_b . Для водного раствора кислотность и основность связаны друг с другом через продукты диссоциации воды, следовательно,

$$pK_b = 14 - pK_a \quad \text{и} \quad pK_a = 14 - pK_b. \quad (B.12)$$

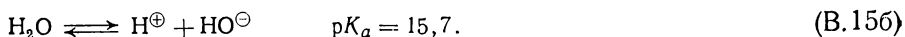
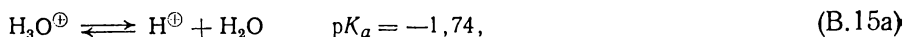
Однако в целях большей наглядности экспоненты диссоциации оснований также часто приводятся в шкале pK_a , т. е. величину pK_a кислоты, обменивающей протон, используют для характеристики силы основания, например:



pK_a для аммиака является, следовательно, экспонентой кислотной диссоциации иона аммония. В этой книге основания все время характеризуются с помощью значений pK_a .

Естественно, что кислотный протон амина тем хуже обменивается [или в общем случае основание I в реакции (B.6) тем слабее, т. е. значение pK_a тем больше], чем сильнее протон связывается амином (основанием), т. е. чем сильнее основание II. Это иллюстрируется значениями pK_b для уравнений (B.13) и (B.14) (приведены в скобках).

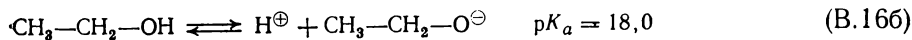
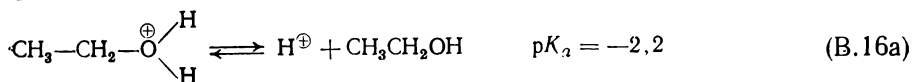
Для многих химических соединений равновесия диссоциации изображают при помощи нескольких уравнений и тем самым получают несколько значений pK , например:



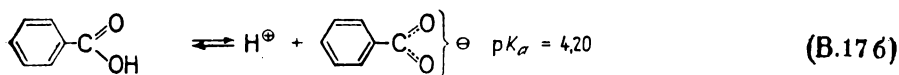
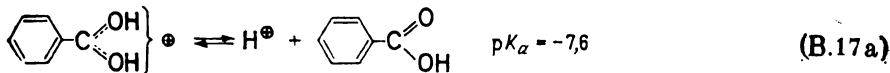
Согласно данному выше определению, pK_a для воды, которая, по Бренстеду, представляет собой кислоту, является одновременно pK_a для основания (гидроксил-ион). Рекомендуется всегда точно определять, к какой ступени диссоциации относится данное значение pK_a .

¹⁾ Следовательно, введение этого обозначения pK_a имеет смысл только для протонных кислот.

Аналогичные правила справедливы и для кислотно-основных равновесий спиртов:

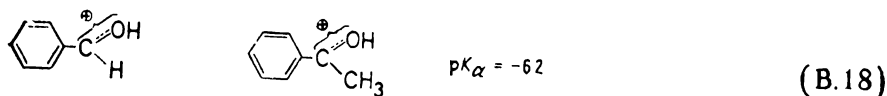


и карбоновых кислот:



Протонированная форма спиртов (B.16a) образуется при синтезе простых эфиров под действием минеральных кислот, при этерификации неорганических кислот (разд. Г, 2.4.1) и при образовании олефинов в условиях кислотного катализа (разд. Г, 3.1.4). При образовании сложных эфиров карбоновых кислот протонируется карбоксильная группа [уравнения (B.17a)], которая и реагирует со спиртом (разд. Г, 7.1.5.1).

Необходимо обратить внимание, что протонирование карбоксильной группы [уравнение (B.17a)] приводит к чрезвычайно сильным кислотам. Это же справедливо и для альдегидов, и для кетонов:



На кислотность и основность органических соединений сильное влияние могут оказывать заместители (разд. Г, 7). Для соединений ароматического ряда влияние заместителей на кислотность может быть выражено количественно при помощи уравнения Гаммета. На основании данных табл. 18 обсудите влияние различных заместителей на силу бензойных кислот!

3. О протекании органических реакций во времени

Важнейшими параметрами, определяющими скорость химической реакции, являются концентрация реагентов и температура. Степень зависимости скорости реакции от концентрации реагирую-

щих веществ определяется в первую очередь механизмом реакции. Если, например, реакция $A+B \rightarrow C$ протекает в одну стадию, без образования промежуточных продуктов, то скорость этой реакции можно выразить уравнением

$$r = k[A][B], \quad (B.19)$$

где k — константа скорости реакции, $[A]$, $[B]$ — концентрации соединений А и В.

Зависимость константы скорости реакции от температуры подчиняется уравнению Аррениуса

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}. \quad (B.20)$$

Согласно теории соударений, скорость реакции пропорциональна предэкспоненциальному множителю A , который в свою очередь пропорционален числу соударений Z ($A = PZ$). Однако не каждое

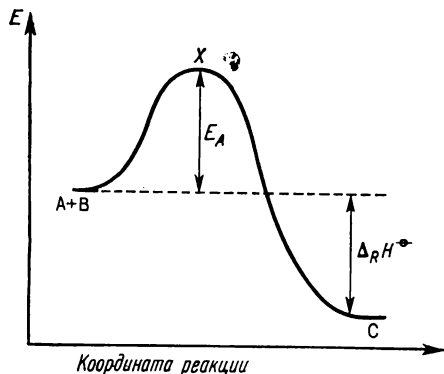


Рис. 105. Изменение энергии системы при одностадийном механизме реакции.

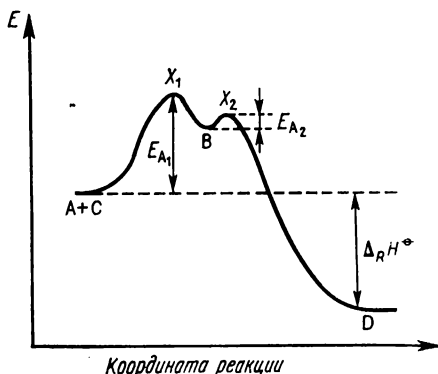


Рис. 106. Изменение энергии системы при двухстадийном механизме реакции.

столкновение участвующих в реакции веществ приводит к химической реакции. Чтобы привести молекулу в возбужденное состояние, должна быть достигнута минимальная энергия E_A , так называемая энергия активации. Количество частиц, энергия которых по меньшей мере равна энергии активации, определяется законом распределения энергии Больцмана. Поэтому скорость реакции, как это явствует из уравнения (B.20), сильно (экспоненциально!) зависит от температуры.

Согласно эмпирическому правилу, при повышении температуры на 10°C органические реакции ускоряются в 2—3 раза.

Однако даже у достаточно богатых энергией частиц к реакции приводит только такое столкновение, при котором участвующие

частицы определенным образом ориентированы друг к другу. Поэтому экспериментальное значение k часто бывает меньше рассчитанного по уравнению (В.20). Это обстоятельство учитывается введением фактора P в выражение для предэкспоненциального множителя A (стерический, вероятностный фактор).

Кроме теории соударений для объяснения кинетических явлений часто привлекают *теорию переходного состояния* (называемую также теорией активного комплекса или теорией абсолютных скоростей реакций). Эта теория исходит из предположения, что реагирующие молекулы проходят через стадию образования *активного комплекса* (переходного состояния, transition state). Переходное состояние характеризуется максимумом энергии для обоих веществ, вступающих в реакцию (точка X на рис. 105). Следовательно, в этом случае речь идет не о промежуточном соединении (состояние с минимумом энергии, точка В на рис. 106). Эта теория дает следующее уравнение для скорости реакции (уравнение Эйринга и Поляни; см. учебники по физической химии):

$$k = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}. \quad (\text{В.21})$$

где k — константа Больцмана, h — постоянная Планка. Энтальпия активации ΔH^\ddagger равна разности стандартных энтальпий переходного и начального состояний. Приблизительно она соответствует энергии активации E_A [теория соударений, уравнение (В.20), рис. 105]. Разность стандартных энтропий начального и переходного состояний дает энтропию активации ΔS^\ddagger . Чем строже требования о взаимной ориентации реагирующих частиц в переходном состоянии, тем более отрицательна ΔS^\ddagger . Другими словами, энтропия активации, подобно стерическому фактору в теории соударений является мерой стерических препятствий переходного состояния. Так, для бимолекулярных реакций, при которых из *двух молекул реагента* образуется *один активный комплекс*, как правило, энтропия активации достаточно отрицательна, в то время как для мономолекулярных реакций часто $\Delta S^\ddagger \approx 0$.

3.1. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ (КОНСЕКУТИВНЫЕ) РЕАКЦИИ

В органической химии большинство реакций протекает поэтапно с образованием промежуточных продуктов. Так, образование промежуточного соединения В (рис. 106) протекает через стадию возникновения переходного состояния X_1 . Промежуточный продукт В — соединение с достаточно большой энергией, однако существующее как реальная частица (например, ион или радикал). Этот промежуточный продукт благодаря высокой энергии обладает обычно большой реакционной способностью и при поглощении небольшой энергии активации $E_{A_2}^\ddagger$ (переходное состояние X_2)

может превращаться в стабильный конечный продукт. В этом типе реакции по существу происходят два последовательных процесса, течение каждого из которых соответствует рис. 105.

При таких консекутивных реакциях концентрация богатых энергией промежуточных продуктов часто очень низка и их аналитически довольно трудно или почти невозможно определить. Поэтому обычно пытаются установить кинетику протекания реакции, определив концентрации начальных и конечных продуктов, что можно точно сделать при помощи различных аналитических методов. Рассмотрим, например, следующую схему:

Суммарная реакция: $A + C \longrightarrow D$

(B.22)

Механизм: $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B; \quad B + C \xrightarrow{k_2} D$

Пусть k_1 мало по сравнению с k_{-1} и k_2 , т. е. образование В происходит очень незначительно (концентрация В близка к нулю). Тогда возможны два параллельных случая.

а) $k_{-1} \gg k_2$. В этом случае вещество С реагирует постольку, поскольку это определяется соотношением $K_c = \frac{k_1}{k_{-1}}$ и константой скорости k_2 . Тогда скорость суммарной реакции равна

$$r_{\text{сумм}} = K_c k_2 [A] [C]. \quad (\text{B.23})$$

Следовательно, скорость образования вещества D зависит не только от реакционной способности соединения В (последнюю характеризует k_2), но также и от его концентрации (которая определяется константой K_c). Следовательно, высокая скорость суммарной реакции $r_{\text{сумм}}$ определяется или концентрацией, или реакционной способностью соединения В, либо обоими факторами. В общем случае промежуточные продукты, обладающие очень большой реакционной способностью, существуют в низких концентрациях, промежуточные продукты с небольшой реакционной способностью — в высоких концентрациях. Часто скорость реакции максимальна при средней реакционной способности промежуточных продуктов.

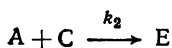
б) $k_2 \gg k_{-1}$. В этом случае вследствие быстрого течения реакции возникающее вещество В сразу же расходуется на образование соединения D. Суммарная скорость определяется только скоростью образования вещества В:

$$r_{\text{сумм}} = k_1 [A]. \quad (\text{B.24})$$

В первом случае (случай «а») на результат реакции влияет концентрация обоих участвующих в реакции веществ (А и С), во втором (случай «б») — только концентрация вещества А.

3.2. КОНКУРИРУЮЩИЕ (ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ) РЕАКЦИИ

В отличие от большинства неорганических реакций взаимодействия органических веществ довольно часто сопровождается побочными процессами (*параллельные, конкурирующие или одновременные реакции*). Таким образом, соединение А вступает в реакцию одновременно, например, с двумя веществами В и С с образованием продуктов D и E.

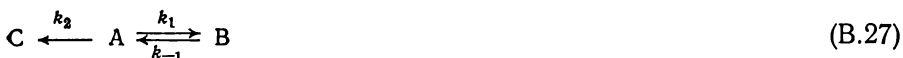


При необратимых конкурирующих реакциях одного порядка соотношение образующихся в результате суммарной реакции продуктов D и E является постоянным; оно служит мерой относительной реакционной способности соединений В и С к А:

$$\frac{[D]}{[E]} = \frac{k_1 [B]}{k_2 [C]}. \quad (B.26)$$

При этом под В и С не обязательно подразумевают два разных соединения, это могут быть две различные группы в одной и той же молекуле (разд. Г, 1.3).

Если одна или несколько конкурирующих реакций обратимы, то это значительно усложняет общую картину протекания реакции. Допустим, вещество А обратимо (константа скорости k_1) реагирует с образованием вещества В (константа скорости обратной реакции k_{-1}). Одновременно вещество А может превращаться в вещество С (константа скорости k_2). Допустим, что $k_1 > k_{-1} \gg k_2$.



Пусть вещество С среди данных веществ термодинамически наиболее стабильно. Тогда вследствие высокого значения k_1 или же благоприятного положения равновесия реакции $A \rightleftharpoons B$ ($K_c = \frac{k_1}{k_{-1}}$), вскоре после начала реакции образуется относительно большое количество вещества В и лишь небольшое — вещества С (константа скорости k_2 мала). Если в этот момент прервать реакцию, то соединение В можно выделить в качестве главного продукта. В этом случае говорят о *кинетическом контроле реакции*. Если, наоборот, реакция продолжается, то вещество А выводится из равновесной системы $A \rightleftharpoons B$ в результате медленно протекающей (k_2) конкурирующей реакции. Поэтому, поскольку система равновесна, еще некоторое количество В должно перейти в А; последнее превращается в С. Таким образом, в конце концов соединение В полностью переходит в термодинамически более стабильное С. Отсюда очевидно, что если реакция продолжается достаточно долго, можно выделить вещество С в качестве главного продукта реакции. В этом случае говорят о *термодинамическом контроле продукта реакции*.

На практике обычно стремятся среди многих возможных конкурирующих реакций исключить нежелательные, т. е. получить возможно больший выход требуемых соединений в более чистом виде.

При этом значительную роль играет температура. Конкурирующие реакции в большинстве случаев по-разному реагируют на изменение температуры: в соответствии с уравнением (В.20) различные энергии активации обуславливают различную температурную зависимость скорости реакции. Влияние изменения температуры на положение равновесия при обратимых равновесных реакциях неодинаково.

Наиболее важная возможность управления реакцией — ускорение желательной реакции с помощью специфически действующего катализатора. Для этих целей не имеют себе равных по эффективности биокатализаторы (ферменты, ферментные системы). Однако химиками также найдены катализаторы очень высокого селективного действия. В качестве примера можно привести направленное каталитическое гидрирование окиси углерода либо до углеводородов (синтез Фишера — Тропша), либо до метанола или высших спиртов. Эти синтезы имеют важное промышленное значение. Необходимо подчеркнуть, что *катализатор в одинаковой степени ускоряет и прямую, и обратную реакции* и, следовательно никак не влияет на положение равновесия.

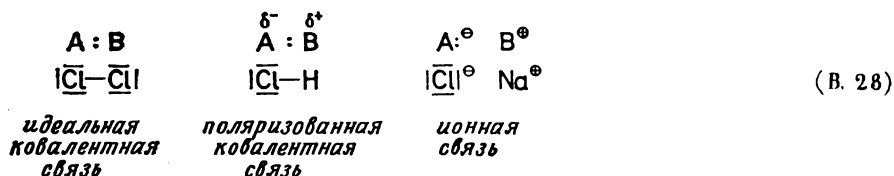
Специфически ускорить желательную реакцию можно также соответствующим выбором растворителя. Такие случаи описаны в разд. Г, 2.2.1. Поэтому при изучении химических реакций все чаще рассматривают участвующие в реакции вещества, катализатор и растворитель как единую систему.

4. О влиянии заместителей на распределение электронной плотности и на реакционную способность органических соединений

4.1. К ВОПРОСУ О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ

Наряду с взаимодействиями, которые существуют в металлах, выделяют два основных типа химической связи: *ионную (гетерополярную) и атомную (гомополярную или ковалентную)*. И в том и в другом случае обоими партнерами, образующими связь, достигается стабильная восьмиэлектронная оболочка (правило окте-

та Льюиса, 1916 г.¹⁾). Перечисленные типы связей — идеальные случаи, между которыми возможны самые различные промежуточные формы связей, например:



Тип связи оказывает существенное влияние на физические и химические свойства молекул.

Электронейтральная ковалентная связь не вызывает сильных электростатических взаимодействий, которые поэтому между отдельными молекулами незначительны. Напротив, *поляризуемость*²⁾ гомеоплярной связи относительно велика, и поэтому преобладают зависящие от поляризуемости межмолекулярные силы (силы Лондона, силы дисперсии; см. об этом в учебниках по физической химии). Органические соединения, характеризующиеся, вообще говоря, преобладанием атомных связей, при кристаллизации образуют решетки молекулярного типа, энергия которых значительно меньше энергии ионных решеток. Поэтому температуры плавления, кипения и сублимации у типичных органических соединений значительно ниже, чем у типичных неорганических. Вследствие своей относительно высокой поляризуемости органические растворители вступают с молекулярными решетками в более сильное взаимодействие, чем, к примеру, сильнополярная, но слабо поляризуемая вода, поэтому органические вещества растворяются преимущественно органическими растворителями (*Similia similibus solvuntur*³⁾). Для типичных неорганических соединений, кристаллизующихся в решетках ионного типа, справедливо обратное.

Исключительно сильное электростатическое взаимодействие обуславливает образование большинства *водородных связей*, направленных от группы OH и NH к атомам кислорода и азота⁴⁾. Поэтому соединения, содержащие гидроксильные группы или аминогруппы, гидрофильны. По мере увеличения содержания гидрофобных алкильных групп в спиртах, аминах, карбоновых кислотах и т. д. их растворимость в воде понижается (так, этанол хорошо растворим в воде, а *n*-бутанол уже трудно растворим в ней).

¹⁾ Правило октета строго справедливо только для первого периода периодической системы.

²⁾ Точнее, поляризуемость электронов. Под этим следует понимать способность электронов сдвигаться под влиянием внешнего электрического поля, например под действием дипольных сил растворителя.

³⁾ «Подобное растворяется в подобном» (лат.).

⁴⁾ Сильные водородные связи имеют место и в некоторых соединениях фтора, например во фтористом водороде.

Этанол кипит при 78 °С, этилмеркаптан — при 35 °С, диэтиловый эфир — при 35 °С; вода в обычных условиях — жидкость, сероводород — газ. Надо точно уяснить себе эти различия!

4.1.1. Поляризация и индукционный эффект

Идеальная ковалентная связь может существовать только между атомами или группами атомов одного и того же типа. Если атомы имеют различное сродство к электрону, то связь между ними всегда более или менее *полярна*¹⁾, т. е. электронная пара, образующая связь, сдвинута в направлении атома, имеющего большее сродство к электрону.

Сродство к электрону зависит от положения элемента в периодической системе: оно повышается внутри периода слева направо и внутри группы снизу вверх:

$$C < N < O < F; \quad I < Br < Cl < F. \quad (B.29)$$

В предыдущем разделе [формула (B.28)] в качестве примера приведена молекула хлористого водорода. Связь в этой молекуле очень сильно поляризована (примерно на 18% ионная связь). В органических же соединениях степень поляризации в большинстве случаев значительно меньше.

Электрическое поле, обусловленное диполем связи, поляризует вторично также и все остальные связи в молекуле (индуцированные диполи). Это явление называется *индукцией*. Поскольку напряженность электрического поля, созданного диполем, уменьшается пропорционально кубу расстояния, это поле оказывает влияние в основном на соседние связи. Так, в хлористом пропилене электрофильный хлор создает положительный заряд в первую очередь на α -углеродном атоме, затем β -углеродном и в еще меньшей степени γ -углеродном:



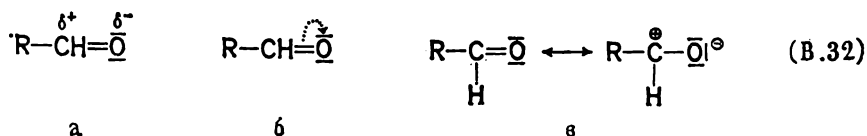
Атом, обуславливающий поляризацию, называют также *ключевым атомом*, а его влияние на соседние связи — *индукционным эффектом* (*I-эффект*). В целях классификации индукционный эффект насыщенной C—H-связи произвольно полагают равным нулю и —*I-эффект* приписывают заместителю, если он, присоединя-

¹⁾ Не путать со словом «поляризуемый». Последнее означает сдвиг электронов под влиянием внешнего электрического поля, в то время как полярная (поляризованная) связь с самого начала имеет дипольный характер.

ясь к атому углерода, сильнее притягивает электроны, чем атом водорода. Для $+I$ -эффекта справедливо обратное¹⁾:



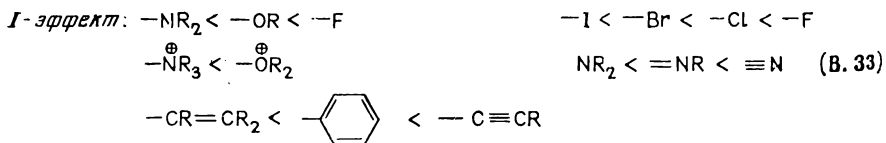
Несмотря на то что для характеристики поляризации в ненасыщенных соединениях может быть вполне достаточно использовать знаки δ^+ и δ^- , часто для этих целей прибегают и к другим символам, например:



Прямая стрелка [формула (B.31)] заменена здесь изогнутой (пунктирной)²⁾. Нет необходимости прибегать к написанию формул по способу (B.32в); такое написание приведено здесь только потому, что еще довольно часто встречается в литературе (см. об этом также разд. В, 4.1.2).

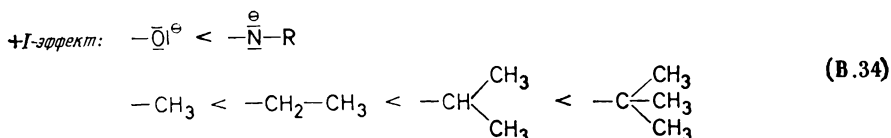
Ионы, поскольку они обладают зарядом, вызывают особенно сильные индукционные эффекты, которые распространяются далеко по цепи. Ненасыщенные группы (все без исключения) обладают $-I$ -эффектом, величина которого растет с увеличением числа кратных связей (изолированные двойные связи < сопряженные двойные связи < тройная связь).

Ниже сопоставлены различные заместители по величине создаваемого ими эффекта. (Проанализируйте расположение их в такие ряды!)



¹⁾ В большинстве случаев указываются только частичные заряды [формула (B.30)] или пользуются одними стрелками для обозначения I -эффекта [формула (B.31)]. Стрелку не следует путать с символом семиполярной связи, которым пользовались раньше. Семиполярная связь не является специальным типом связи, а представляет собой в известной степени комбинацию атомной связи и ионной связи, ее лучше обозначать $X^+ - Y^-$.

²⁾ Пунктир символизирует статический характер (положение электронов) (ср. разд. В, 4.1.2).



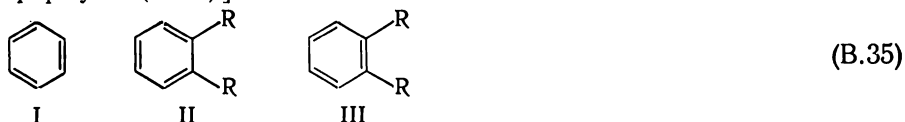
Хотя индукционные эффекты как в газовой фазе, так и в растворе должны быть равны, алкильные группы обнаруживают эффект, интерпретируемый как $+I$ -эффект, только в растворе. В газовой фазе алкильные группы обнаруживают $-I$ -эффект. Поскольку здесь в общем случае представляют интерес только реакции, протекающие в растворе, то далее всегда обсуждаются $+I$ -эффекты алкильных групп.

Различия в $+I$ -эффектах, вызываемых алкильными группами, довольно незначительны.

Количественно величину и направление индукционных эффектов заместителей можно оценить с помощью значений σ_I , приведенных в табл. 18.

4.1.2. Мезомерия и мезомерный эффект

Если в молекуле есть сопряженные двойные или тройные связи, то эта молекула имеет еще некоторые особенности. Так, согласно классическому изображению формулы бензола [I, формула (В.35)], следовало бы ожидать, что его молекула представляет собой шестиугольник со сторонами разной длины. Тогда возможно было бы существование двух дизамещенных изомеров [II и III, формула (В.35)].



Экспериментально установлено, что таких изомеров не существует. Напротив, согласно данным различных физических методов исследования (рентгено- и электронографии, инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеивания), молекула бензола — равносторонний шестиугольник. Согласно представлению волновой механики, шесть π -электронов распределены (делокализованы) в бензоле равномерно по всей сопряженной системе [I, формула (В.36)]. Поскольку формула (В.35, I) не отражает равномерности распределения отдельных π -электронов, часто предпочитают описывать действительное состояние при помощи нескольких *предельных структур* II [формула (В.36)], написание которых основывается на классических принципах. Эти предельные структуры реально не существуют, а используются лишь как вспомогательные обозначения; только совокупность обеих формул отражает

действительное состояние молекулы, т. е. при их наложении друг на друга суммарный результат более или менее отражает истинное положение [(B.36), I].

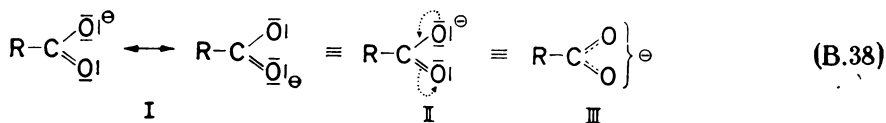


Эту взаимосвязь предельных формул показывают с помощью двойной стрелки (\longleftrightarrow), которую ни в коем случае нельзя смешивать со знаком равновесия (\rightleftharpoons).

Явление, состоящее в том, что действительная структура молекулы описывается совокупностью абстрактных предельных структур, называется *мезомерией* («между частями»). В литературе по квантовой механике это явление обозначалось термином «*резонанс*».

«Мезомерия» — термин более общеупотребительный, так как термин «резонанс» может легко привести к ошибочному представлению, будто бы действительное состояние молекулы возникает вследствие «резонанса» ее предельных структур, в известной степени в результате «осциллирования» двойной связи из одного «предельного положения» в другое.

В мезомерную систему могут быть включены не только двойные и тройные связи, но и сопряженные с ними свободные пары электронов, как это изображено формулами (B.37) и (B.38):

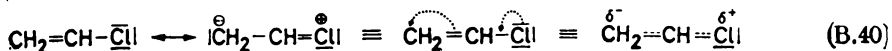
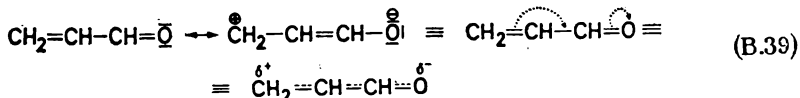


Именно поэтому свойства тиафена напоминают свойства бензола, так как они «изоэлектронны» (ароматический характер, см. разд. Г, 5).

Способ написания, используемый в формулах (B.36, I), (B.37, II) и (B.38, III), точнее всего отражает действительное состояние молекулы — делокализацию электронов. Все же он иногда недостаточно нагляден.

Обозначенные пунктиром изогнутые стрелки в формулах (B.38, II), (B.39) и (B.40) должны характеризовать *статическое* состояние молекулы. Для передачи изменений в положении электронов, возникающих в процессе реакций (*динамическое* состояние), в дальнейшем используются длинные изогнутые стрелки. В специальной литературе символика обычно не учитывает этого различия.

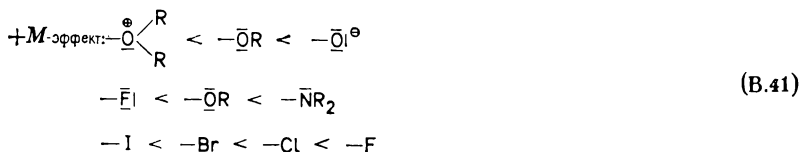
С мезомерией связана также поляризация молекулы:



Таким образом, в молекуле акролеина частичная поляризация, вызываемая мезомерией [формула (B.39)], совпадает по направлению с индукционным эффектом кислорода ($-I$ -эффектом), а у хлористого винила [формула (B.40)] направлена противоположно $-I$ -эффекту, обусловленному хлором.

Способность заместителя вступать во взаимодействие с соседней двойной связью называют *мезомерным эффектом*; знак этого эффекта условно определяют по возникающей поляризации заместителя. Заместители, способствующие перемещению электронной плотности в направлении соседней двойной связи, являются донорами электронов и обладают $+M$ -эффектом. Заместители, оттягивающие в определенной степени π -электроны от соседней двойной связи, являются акцепторами электронов и обладают $-M$ -эффектом.

Ниже сопоставлены относительные мезомерные эффекты некоторых заместителей¹⁾.



Величина и направление мезомерного эффекта некоторых заместителей могут быть оценены значениями σ_R для этих заместителей, которые приведены в табл. 18.

¹⁾ Неожиданная при беглом рассмотрении последовательность, в которой располагаются галогены по создаваемому ими мезомерному эффекту, легко объясняется. В атоме углерода, как и в атоме фтора, электроны, о которых идет речь в связи с мезомерией, находятся в состоянии $2p$ (или же соответствующим образом гибридизованы). Подобные состояния в атомах хлора, брома и йода — $3p$, $4p$ и $5p$; для них пространственные соотношения для мезомерии в связях с углеродом становятся менее благоприятными.

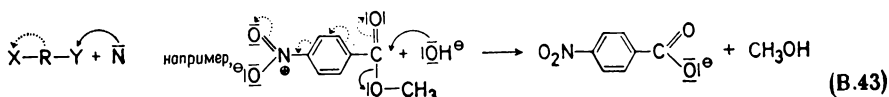
Необходимо еще раз подчеркнуть, что мезомерия отражает распределение электронов в молекуле, а не их движение. Это (статическое) распределение электронов характеризует прежде всего энергию основного состояния молекулы (низкий энергетический уровень). Однако при химической реакции электроны должны быть определенным образом перегруппированы, и в этом случае мезомерия не может уже ничего объяснить. Для этого надо оценивать *поляризуемость*¹⁾ данной электронной системы, которая характеризует подвижность электронов (т. е. является динамической величиной).

В общем случае для оценки реакционной способности системы необходимо в одинаковой степени рассматривать ее как со статической, так и с динамической точек зрения.

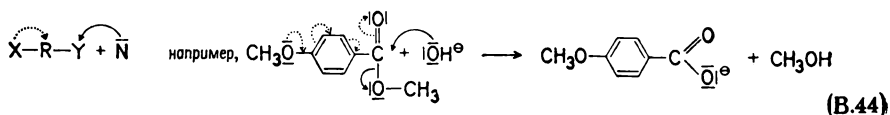
4.2. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. УРАВНЕНИЕ ГАММЕТА

Следовало ожидать, что скорость протекания полярных реакций, помимо прочих причин, зависит и от величины электронной плотности реакционного центра субстрата: высокая электронная плотность благоприятствует атаке электрофильных реагентов, а низкая электронная плотность — нуклеофильных.

Рассмотрим соединения $X-R-Y$ с реакционным центром Y и вторым заместителем X , который остается неизменным в процессе реакции. Если заместитель X обладает отрицательным индукционным или мезомерным эффектом, снижающим электронную плотность у реагирующего заместителя Y , то тем самым он благоприятствует атаке нуклеофильного реагента N .



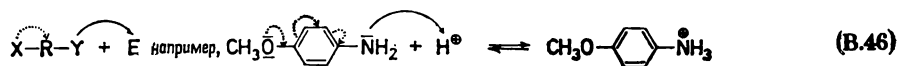
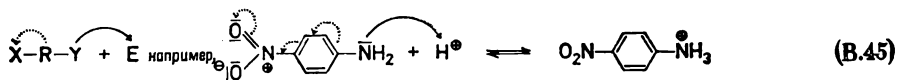
Напротив, заместитель X , обладающий $+I$ - или $+M$ -эффектами, должен понижать реакционную способность соединения в случае атаки нуклеофильного реагента.



В случае атаки электрофильного реагента следует ожидать обратного эффекта: затормаживание реакции в случае электроноакцепторных заместителей

¹⁾ См. примечание на стр. 198. Для электронной поляризуемости часто употребляют выражение «электронная поляризация». Электронную поляризацию можно вычислить по преломлению света с помощью уравнения Лорентца — Лоренца [уравнение (А. 30)].

($-I$ -, $-M$ -эффекты) и ускорение в случае электронодонорных ($+I$ -, $+M$ -эффекты).



Эмпирически найдено, что при реакции с участием *мета*- и *пара*-замещенных производных бензола влияние заместителей можно количественно описать посредством простого соотношения. Если по оси ординат откладывать логарифмы

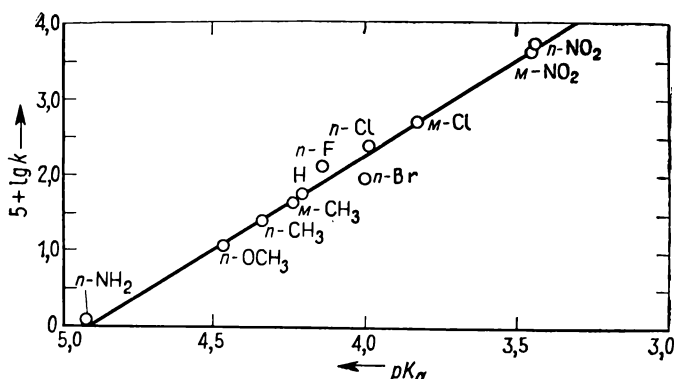


Рис. 107. Зависимость скорости реакции омыления *м*- и *п*-замещенных этиловых эфиров бензойной кислоты от кислотности соответствующих бензойных кислот.

константы скорости k реакции омыления этиловых эфиров различных замещенных бензойных кислот, а по оси абсцисс — логарифмы константы диссоциации K (т. е. $-pK_a$) соответствующих бензойных кислот, то получают прямую (рис. 107), отвечающую линейному уравнению:

$$\lg k = \rho \lg K + b, \quad (\text{B.47})$$

где ρ — тангенс угла наклона прямой, b — ордината пересечения с осью ординат.

Если разделить обе константы на K_0 (константа диссоциации соединения в отсутствие заместителя, т. е. $\text{X}=\text{H}$), получаем

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho \lg \frac{K}{K_0}. \quad (\text{B.48})$$

Здесь K и K_0 — константы диссоциации *мета*- и *пара*-замещенных бензойных кислот и бензойной кислоты (в воде при 25 °C) соответственно; k и k_0 — константы скорости данной реакции для соответствующих соединений.

Величина $\lg \frac{K}{K_0}$ служит для оценки электронного влияния заместителя X на кислотность бензойных кислот и обозначается

$$\sigma \equiv \lg \frac{K}{K_0}. \quad (\text{B.49})$$

Тогда уравнение (B.48) приобретает следующий вид:

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho \sigma. \quad (\text{B.50})$$

Это и есть известное *уравнение Гаммета*. Оно справедливо для многих других реакций, в которых принимают участие *мета*- и *пара*-замещенные производные бензола; наряду с применением его для расчета констант скоростей реакций оно может быть также использовано для расчета констант равновесия¹⁾. Это уравнение показывает, что относительные (к стандартной реакции для соединения, где X=H) скорости (логарифмы этих величин), т. е. положение равновесия реакции, пропорциональны *параметру заместителей* (константе σ) и *параметру реакции* (константе ρ).

Положительные значения σ отражают уменьшение электронной плотности, а отрицательные — увеличение электронной плотности на реакционном центре вследствие различных эффектов (*I*- и *M*-эффекты) заместителя. Другими словами, реакции протекают тем быстрее или полнее, чем меньшая (большая) электронная плотность локализована на реакционном центре субстрата и ρ таких реакций имеет положительное (отрицательное) значение. Из сказанного ниже сделан вывод.

Нуклеофильные реакции: ρ положительно; ускорение реакции в результате электроноакцепторного действия заместителя.

Электрофильные реакции: ρ отрицательно; ускорение реакции в результате электронодонорного действия заместителя.

Числовое значение ρ показывает, насколько чувствительна соответствующая реакция к влиянию на нее различных заместителей.

Константы заместителей σ характеризуют электронные эффекты заместителей в *мета*- и *пара*-положениях. Они дают сумму индукционных и мезомерных эффектов заместителей. Некоторые значения σ приведены в табл. 18.

Согласно определению, для X=H $\sigma=0$ и для диссоциации *мета*- и *пара*-замещенных бензойных кислот в воде при 25°C $\rho=+1,00$.

Уравнение Гаммета представляет собой уравнение прямой, и обычно на график наносят по оси абсцисс σ -значения отдельных заместителей, а по оси ординат — экспериментальные значения $\lg k/k_0$ (рис. 108). Тангенс угла наклона прямой соответствует константе реакции ρ , по знаку которой можно сделать вывод относительно механизма данной реакции (см. выше).

Уравнение Гаммета не применимо в том случае, когда кроме электронных эффектов заместителей на реакционный центр оказывают влияние другие факторы, например пространственные, как это имеет место в случае реакций с участием *орто*-замещенных производных бензола и у алифатических соединений.

¹⁾ Так как логарифм константы равновесия, соответствующий уравнению

$$\Delta_R G^\ominus = -RT \lg K, \quad (\text{B.51})$$

пропорционален изменению свободной стандартной энергии реакции ($\Delta_R G^\ominus$), а логарифм константы скорости [согласно уравнениям (B.21) и (B.52)] пропорционален изменению свободной энергии активации (ΔG^\ddagger)

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger, \quad (\text{B.52})$$

то в этом случае в уравнении Гаммета речь идет о линейном соотношении между свободными энергиями (linear free energy relationship).

Отклонения от уравнения Гаммета встречаются также и в том случае, когда возникает прямое сопряжение (мезомерия) между заместителем X и реакционным центром Y. Так, заместители, обладающие —M-эффектом в *пара*-положении (*p*-NO₂, *p*-CN и др.), например, увеличивают кислотность фенолов или ионов анилина сильнее, чем это соответствует их σ -константам, так как

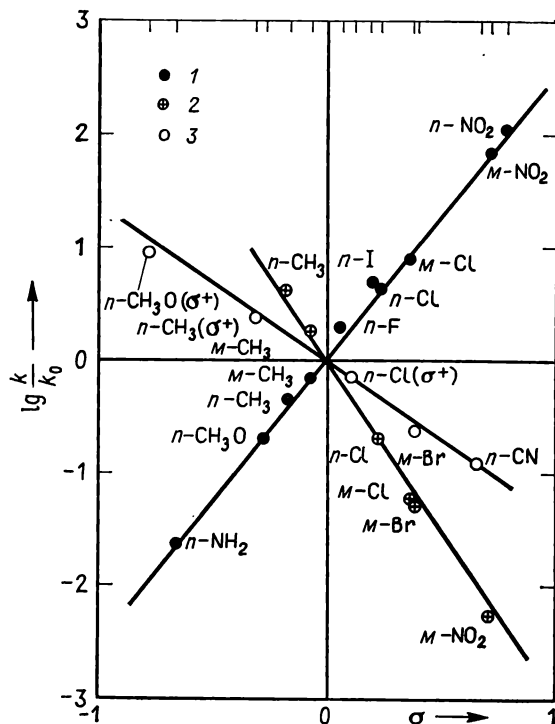
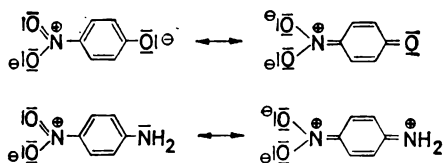


Рис. 108. Зависимость скоростей реакции от величин σ -констант Гаммета.

1 — щелочной гидролиз этиловых эфиров бензойной кислоты, 25 °C, $\rho = +2,54$; 2 — реакция замещенных анилинов с бензоилхлоридом, 25 °C, $\rho = -2,78$; 3 — бромирование замещенных толуолов, 80 °C, $\rho = -1,39$ (замечания относительно величин σ^+ -констант сделаны в тексте).

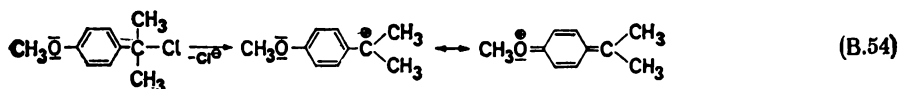
образующиеся фенолят-ион и соответственно ион анилина дополнительно стабилизируются в результате сопряжения:



(B.53)

В этих случаях необходимо применять особые значения σ -констант заместителей.

Напротив, электронодонорные заместители (группы, обладающие +М-эффектом) повышают скорость реакций, протекающих по положительному реакционному центру (подобному ионам карбония), гораздо сильнее, чем это соответствует нормальным значениям σ -констант. В таких случаях для этих заместителей необходимо использовать σ^+ -константы, которые учитывают дополнительную стабилизацию положительного реакционного центра, вызываемую данными заместителями. Например, это необходимо в случае S_N1 -реакций (см. разд. Г,2.1.1) замещенных α,α -диметилбензилгалогенидов (кумилгалогенидов), когда в качестве промежуточного продукта образуется соответствующий катион:



σ^+ -Константы Гаммета играют особую роль, так как они могут применяться в случае реакций электрофильного замещения в ароматическом ядре (разд. Г,5.1.2). Некоторые значения этих констант приведены в табл. 18. В случае *мета*-заместителей константы σ , σ^- и σ^+ , как и ожидалось, практически

Таблица 18

Константы Гаммета для некоторых заместителей

Порядковый номер	Заместитель	σ_m	σ_p	σ_p^+	σ_I	σ_R	$\sigma_m - \sigma_p$ ($\approx \pm$ М-эффект)
1	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-0,21	-0,83	-1,7	0,10		0,62
2	NH_2	-0,16	-0,66	-1,3	0,1	-0,76	0,50
3	OH	0,12	-0,37	-0,92	0,25	-0,61	0,49
4	OCH_3	0,12	-0,27	-0,78	0,25	-0,50	0,39
5	CH_3	-0,07	-0,17	-0,31	-0,05	-0,13	0,10
6	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	-0,10	-0,20	-0,26	-0,07	-0,13	0,10
7	C_6H_5	0,06	-0,01	-0,18	0,10	-0,09	0,07
8	H	0	0	0	0	0	0
9	F	0,34	0,06	-0,07	0,52	-0,44	0,28
10	Cl	0,37	0,23	0,11	0,47	-0,24	0,14
11	Br	0,39	0,23	0,15	0,45	-0,22	0,16
12	I	0,35	0,18	0,14	0,39	-0,10	0,17
13	COOC_2H_5	0,37	0,45	0,48	0,30	0,20	-0,08
14	COCH_3	0,38	0,50		0,28	0,25	-0,12
15	CN	0,56	0,66	0,66	0,58	0,07	-0,10
16	SO_2CH_3	0,60	0,72		0,59	0,14	-0,12
17	NO_2	0,71	0,78	0,79	0,63	0,15	-0,07
18	$\text{N}(\text{CH}_3)_3^{\oplus}$	0,88	0,82	0,41	0,86	0,00	0,06

идентичны, так как в этом положении невозможно сколько-нибудь заметное электронное сопряжение (мезомерия). При этом следовало ожидать, что σ_m является мерой одного индукционного эффекта заместителя и тогда, σ_n — сумма его индукционного и мезомерного эффекта; тогда разность $\sigma_n - \sigma_m$ характеризует мезомерный эффект¹⁾. Однако оказалось, что оба эти предположения выполняются нестрого, поскольку при *мета*-замещении возможно не прямое проявление сопряжения с реакционным центром молекулы. Если σ -константу рассматривать как σ_I (обусловлена индукционным эффектом) и как σ_R (обусловлена мезомерным эффектом), то тогда получим

$$\sigma_{пара} = \sigma_I + \sigma_R,$$

$$\sigma_{мета} = \sigma_I + \frac{1}{3} \sigma_R.$$

Значения констант σ_I и σ_R приведены в табл. 18. Оказалось, что эти константы правильно отражают индукционные и мезомерные эффекты заместителей в соответствии с положениями, развитыми в разд. В.4.1.1 и 4.1.2.

Из данных табл. 18 можно сделать частные выводы.

а) Величина индукционного эффекта акцепторных групп тем больше, чем правее и выше находится элемент (соответствующий центральному атому группы) в таблице периодической системы элементов (ср. заместители с порядковыми номерами 2, 3, 5, 9 и 9, 10, 11, 12).

б) Индукционный эффект группы повышается с увеличением заряда группы (ср. заместители с порядковыми номерами 1 и 18).

в) Индуктивное акцепторное взаимодействие групп увеличивается при переходе от sp^3 - к sp^2 и к sp -гибридизованному атому углерода.

г) Электронодонорные свойства заместителей, участвующих в сопряжении, увеличиваются, если элемент, соответствующий центральному атому, расположен левее и выше в таблице периодической системы (ср. заместители с порядковыми номерами 9, 3, 2 и 12, 11, 10, 9).

д) Все группы, имеющие гетероатомы с двойными связями, обладают свойствами акцепторов электронов, причем преобладающим является индуктивный эффект (ср. заместители с порядковыми номерами 13—17).

е) Алкильные группы проявляют слабые электронодонорные свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Для углубленных занятий по проблемам, поднятым в этой главе, могут служить учебники по теоретической органической и соответственно физической химии, указанные в разд. Б.6. Кроме того, для тех же целей можно пользоваться перечисленной ниже литературой.

Staab H. A. Einführung in die theoretische organische Chemie. — Verlag Chemie G. m. b. H., Weinheim/Bergstr., 1970.

Vol'kenstein M. V. Struktur und physikalische Eigenschaften der Moleküle. — B. G. Teubner-Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1960.

Wiberg K. B. Physical Organic Chemistry. — John Wiley & Sons, New York/London, 1964.

Frost A. A., Pearson R. G. Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen. — Verlag Chemie G. m. b. H., Weinheim/Bergstr.; 1964.

Huisgen R. in: Houben-Weyl. 4. Aufl. Bd. III/1. S. 99—162.

¹⁾ σ_m — константа для *мета*-замещенных производных; σ_n — то же для *пара*-производных. — Прим. перев.

- Bittrich H. J., Habrland D., Just G.* Leitfaden der chemischen Kinetik. — VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1973.
- Chemische Kinetik.* Von K. Schwetlick u. a. — VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1973.
- Sykes P.* Reaktionsaufklärung. — Verlag Chemie G. m. b. H., Weinheim/Bergstr., 1973.
- Schwetlick K.* Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen. — VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1971.
- Technique of Organic Chemistry.* Hrsg.: A. Weissberger. Bd. VIII/1—2. Interscience Publ., New York/London, 1963.
- Heublein G. Z. Chem.* **6**, 201—212 (1966).
- Hammett L. P.* Physikalische Organische Chemie. — Akademie-Verlag, Berlin, 1976.

Ниже перечислены работы, касающиеся уравнения Гаммета.

- Jaffe H. H. Chem. Rev.*, **53**, 191 (1953).
- Пальм В. А., Усп. хим.*, 1961, **30**, с. 1069.
- Wells P. R. Chem. Rev.*, **63**, 171 (1963).
- Leffler J. E., Grunwald E.* Rates and Equilibria of Organic Reactions. — John Wiley & Sons, New York/London, 1963.
- Пальм В. А.* Основы количественной теории органических реакций. — Л.: Химия, 1967.

Список дополнительной литературы

- Жданов Ю. А., Минкин В. И.* Корреляционный анализ в органической химии. — Ростов-на-Дону, 1966.

Г. ПРЕПАРАТИВНАЯ ЧАСТЬ

О ПОЛЬЗОВАНИИ МЕТОДИКАМИ И ТАБЛИЦАМИ

Приведенные в данной книге методики для синтеза отдельных препаратов в большинстве случаев являются общими и могут служить стандартными руководствами для соответствующего метода. Область их возможного применения выходит за рамки указанных в таблицах примеров. При распространении этих методик на другие соединения или группы соединений надо учитывать химические особенности последних, в первую очередь это касается разделения продуктов реакции. Хотя приведенные общие методики и передают сущность соответствующих методов, однако применение их для конкретного синтеза не всегда позволяет достичь оптимального выхода. Для этого необходимо соблюдать специальные условия, что вообще является особенностью органической химии.

Если особо не оговаривается, методики могут применяться для получения веществ как в макро-, так и в полумикромасштабе.

Под макроколичествами следует понимать количества порядка 0,1—1 моль, под полумикроколичествами — количества от 1 до 10 ммоль ($\sim 0,1$ —2 г). Сведения о необходимом различии в технике работы имеются в разд. А («Введение в лабораторную технику»).

Некоторые методики предназначены для аналитических целей, в связи с чем в них могут быть некоторые особенности. Так, основное внимание в методиках для качественного функционального анализа направлено не на получение высоких выходов, а на возможность более широкого применения данной методики. Поэтому аналитические методики в книге специально отмечены.

Приведенные точки кипения взяты из литературы или определены экспериментально для некоторого образца. Как правило, в методиках сознательно не приводятся интервалы кипения. В соответствии с указаниями, сделанными в разд. А, 2.3.2.2, студент

должен уметь сам определять интервал кипения. Давление, приводимое при точке кипения, должно одновременно служить указанием, надо ли перегонять вещество при атмосферном давлении, в вакууме водоструйного насоса или в высоком вакууме.

Указание растворителя в скобках за точкой плавления означает, что этот растворитель пригоден для перекристаллизации данного вещества.

Наряду с методиками во многих местах даны ссылки на литературные источники, в которых описаны другие возможные пути препаративного получения некоторых веществ. Прежде всего рекомендуются руководства на немецком, английском или французском языках¹⁾, чтобы дать студентам возможность уже во время подготовки к практическим занятиям углубить знание языка.

Практически обычно указывается литература, касающаяся препаратов, которые иллюстрируют приведенную в начале общую методику, или какой-либо вариант метода для получения данного класса веществ. В некоторых случаях литературные ссылки относятся к получению исходных веществ, необходимых для приготовления препаратов (последние приведены в таблицах разд. Г).

Ниже дан перечень важнейших сокращений, которые используются в «Chemische Zentralblatt».

A. — этиловый спирт	krist. — кристаллический
Ae. — диэтиловый эфир	lösl. — растворимый
Ausb. — выход	Lsg. — раствор
Best. — определение	Lsgm. — растворитель
Bldg. — образование	Min — минута
Chlf. — хлороформ	n ²⁰ _D — показатель преломления (при 20 °C для D-линии)
D ²⁰ ₄ — плотность (измеренная при 20 °C относительно воды при 4 °C)	Paе. — петролейный эфир
Darst. — получение	Prod. — продукт
Dest. — перегонка	Rk. — реакция
dest. — перегонять	Sek. — секунда
DK — диэлектрическая проницаемость	Std. — час
Eig. — свойства	Std. — часовой
F ² — т. пл.	unlös. — нерастворимый
Fl. — жидкость	Verb. — соединение
fl. — жидкий	verd. — разбавленный
Konz. — концентрация	Vol. — объем
konz. — концентрированный	W. — вода
korr. — исправленный	wss. — водный
Kp. — т. кип.	Zers. — разложение
	[α] ²⁰ _D — удельное оптическое вращение (для D-линии при 20 °C)

Сокращения важнейших периодических изданий по химии см. в разд. Б, 2.

Множественное число обозначается для многих сокращений существительных удваиванием последней буквы, например: FF. — температуры плавления; Kpp. — температуры кипения.

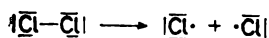
¹⁾ В списке дополнительной литературы цитируются руководства, используемые в химических вузах СССР. — *Прим. перев.*

1. Радикальное замещение

1.1. ПОЛУЧЕНИЕ И СТАБИЛЬНОСТЬ РАДИКАЛОВ

Одной из форм реакционноспособных промежуточных продуктов химических реакций являются *свободные радикалы*.

Радикалы — это молекулы или атомы с одним или несколькими неспаренными электронами¹⁾, которые возникают при разрыве электроннй пары. Важнейшим случаем является симметричное расщепление гомеопольной связи, называемое *гомоллизом*²⁾:



При такой реакции заряженных частиц не образуется.

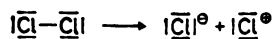
При гомолитическом расщеплении связи всегда должна затрачиваться некоторая энергия на диссоциацию (табл. 19).

Эта энергия может быть приобретена различным способом, в соответствии с чем имеются разные возможные пути образования радикалов.

Расщепление связи под действием тепловой энергии (термоллиз). Равновесие диссоциации связей, для расщепления которых необходима небольшая энергия, уже при низких температурах заметно смещено в сторону продуктов диссоциации. Так, например, в 0,1 М бензольном растворе 1-дифенилметил-4-трифенилметилциклогексадиена-2,5³⁾ ($\Delta_r H_{\text{C-C}}^\ominus = 11$ ккал/моль) при комнатной температуре до 2% вещества диссоциировано на трифенилметильные радикалы [уравнение (Г.1.2)]. Относительно устойчивые ра-

¹⁾ Радикалы не следует путать с остатками R в химических формулах.

²⁾ Под гетероллизом понимают, напротив, асимметрическое расщепление связи, например



³⁾ Димеру трифенилметильных радикалов, который до сих пор принимали в большинстве случаев за гексафенилэтан, еще в 1905 г. Якобсон приписал приведенную здесь структуру. Она подтверждена также и данными более поздних исследований.

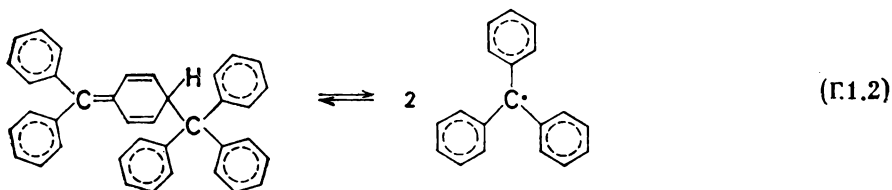
Энтальпия диссоциации (25 °C)^a

Таблица 19

Связь	$\Delta_D H^\ominus$, ккал/моль	Связь	$\Delta_D H^\ominus$, ккал/моль
H—H	104	H—F	136
F—F	37	H—Cl	103
Cl—Cl	58	H—Br	88
Br—Br	46	H—I	71
I—I	36	HO—H	120
CH ₃ —CH ₃	88	HOO—H	90
H ₂ N—NH ₂	56	(CH ₃) ₃ CO—H	102
HO—OH	52	(CH ₃) ₃ CO—OC(CH ₃) ₃	37
CH ₃ —H	104	C ₆ H ₅ COO—OCOC ₆ H ₅	30
CH ₃ CH ₂ —H	98	CH ₃ —N=N—CH ₃	46
(CH ₃) ₂ CH—H	94		
(CH ₃) ₃ C—H	91		
C ₆ H ₅ —H	104		
CH ₂ =CH—CH ₂ —H	85	NC—C(CH ₃) ₂ —N=N—C(CH ₃) ₂ —CN	31
C ₆ H ₅ CH ₂ —H	85		
		CH ₃ Hg—CH ₃	52

^a Для обозначения энтальпии диссоциации применяются следующие символы: для С—С-связи $\Delta_D H^\ominus_{C-C}$; для С—Н-связи $\Delta_D H^\ominus_{C-H}$; и т. д.

дикалы, легко образующиеся таким путем, называются также *стабильными радикалами*.



Соединения, у которых энергия диссоциации связей составляет от 30 до 40 ккал/моль, как это имеет место у пероксидов и алифатических азосоединений, уже при невысоких температурах (от 70 до 150 °C) претерпевают гомолитический распад. Такие соедине-

ния могут быть использованы в качестве инициаторов радикальных реакций, например для инициирования радикальных цепных реакций (см. ниже).

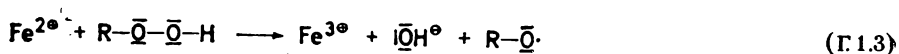
При температурах около 1000 °С даже устойчивые молекулы углеводородов претерпевают радикальный распад. Таким образом, при этой температуре большинство реакций с органическими веществами протекает по радикальному механизму (пиролиз, крекинг-процесс).

Расщепление связи под действием излучения (фотолиз¹⁾, радиолиз²⁾). Энергия E светового кванта, согласно уравнению Планка, равна $h\nu$. Отсюда следует, что, например, ультрафиолетовый свет с длиной волны $\lambda=300$ нм эквивалентен энергии 95 ккал/моль. При сопоставлении данных табл. 19 становится понятно, что под действием облучения коротковолновым (ультрафиолетовым) светом можно расщепить большинство связей.

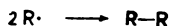
Подсчитайте энергию желтого ($\lambda=600$ нм) и фиолетового ($\lambda=400$ нм) света и подумайте, может ли красный свет ($\lambda=700$ нм) расщепить молекулу хлора!

Фотохимическое действие оказывает только такое излучение, которое поглощается. При этом не всегда требуется, чтобы адсорбция осуществлялась реагирующими компонентами; непосредственно не участвующий в реакции сенсбилизатор также может поглощать свет и переносить полученную энергию на реагирующие вещества (например, хлорофилл в процессе ассимиляции).

Образование радикалов при окислительно-восстановительных процессах (химическая энергия). Многие окислительно-восстановительные процессы связаны с переходом электрона и образованием радикалов, например:



(см. об этом в разд. Г, 1.6). Аналогичным процессом является синтез углеводородов путем электролиза солей карбоновых кислот (метод Кольбе):



Расщепление связи под действием механической энергии. Ультразвуковые колебания, очень быстрое перемешивание, перемалывание

¹⁾ Фотолиз — расщепление связи под действием видимого или ультрафиолетового света.

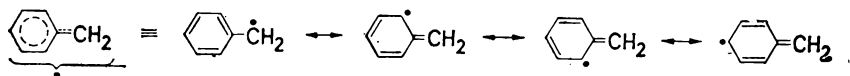
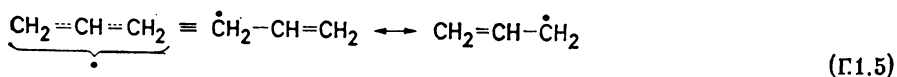
²⁾ Радиолиз — расщепление связи под действием излучения большой энергии.

вание на вибротельном — все это может вести к разрывам связей («механохимия»).

Из табл. 19 видно, что энергия диссоциации отдельных связей весьма различна. Даже для одной определенной связи, например связи С—Н, величина этой энергии сильно зависит от структуры остальной части молекулы.

Вообще энергия диссоциации связи тем ниже, чем беднее энергией (стабильнее) радикалы, которые образуются при расщеплении связи.

Стабильность радикала зависит от того, насколько сильно влияние остальной части молекулы на неспаренный электрон радикала. Особенно сильно энергию диссоциации понижает мезомерный эффект заместителей. Неспаренный электрон радикала может делокализоваться в мезомерной системе подобно π -электронной паре (разд. В, 4.1.2):



Вследствие этого энергия диссоциации связи С—Н в бензильном (аллильном) радикале ниже (85 ккал/моль), чем для таких же связей в других соединениях.

По этой же причине особенно мала энергия диссоциации углерод-углеродной связи, при расщеплении которой образуются трифенилметильные радикалы [например, по схеме (Г.1.2)]!

Энергии диссоциации для расщепления связей С—Н в метане, этане, пропане и изобутане лежат между 104 и 91 ккал/моль. Такие колебания энергии С—Н-связей в различных соединениях могут быть объяснены с помощью стерических эффектов. Так, в плоском трет-бутильном радикале объемистые метильные группы могут отодвинуться друг от друга дальше, чем в тетраэдрическом изобутане; в результате для первого пространственные затруднения меньше, чем для второго. Подобные отношения имеют место, например, и в случае трифенилметильного (тригильного) радикала [уравнение (Г.1.2)].

1.2. РЕАКЦИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ. ЦЕПНЫЕ РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

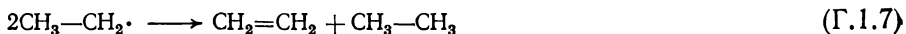
Радикальные реакции делят на два типа:

Реакции с потерей радикальных свойств

а) Рекомбинация двух радикалов¹⁾, например:



б) Диспропорционирование, например:



Реакции с переносом радикальных свойств.

а) Расщепление или изомеризация радикала, например:



б) Присоединение по кратным связям, например:



Реакции этого типа обсуждаются в разд. Г, 4.3.

в) Замещение, например:



На практике особое значение имеют реакции радикального замещения, при которых атакуются С—Н-связи.

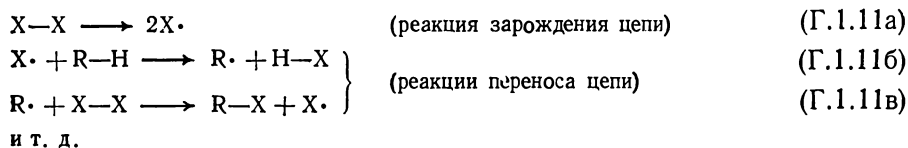
В большинстве случаев многие из реакций перечисленных выше типов протекают совместно. Если радикал достаточно реакционноспособен, то он легко вступает в реакции замещения или присоединения с подходящим субстратом (в том числе с растворителем). Поэтому такие радикалы присутствуют, как правило, в очень низких концентрациях (т. е. имеют очень короткий период существования). Вероятность, что два из них столкнутся и рекомбинируются в нерадикальное соединение, чрезвычайно мала. Реакции диспропорционирования или рекомбинации двух радикалов имеют в этом случае второстепенное значение и проявляются лишь как обрыв радикальной реакции (ср. с формулировкой реакции обрыва цепи, данной ниже).

Для радикалов с небольшой реакционной способностью, которые не могут вступить во взаимодействие с данным субстратом или растворителем, процессы рекомбинации и диспропорционирования часто служат единственной возможностью осуществления

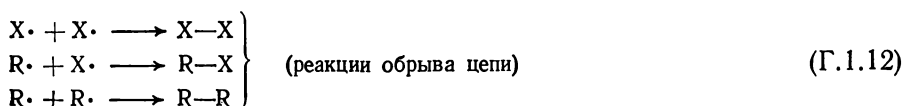
¹⁾ При рекомбинации двух радикалов освобождается энергия диссоциации вновь образующейся связи. Многоатомные молекулы в состоянии сохранить эту энергию, но она может быть элиминирована при столкновении с третьим партнером (иная молекула, стенка сосуда).

реакции. Кроме того, этим процессам благоприятствует более высокая в данном случае концентрация радикалов. В предельном случае концентрация радикалов настолько велика, что говорят о стабильных радикалах (ср. разд. Г, 1.1).

Перенос радикальных свойств на другие молекулы может очень часто повторяться в определенной циклической последовательности, и при этом протекают уже целые *цепи радикальных реакций*. Например, такой цепной реакцией является радикальное галогенирование органических соединений (X — галоген):

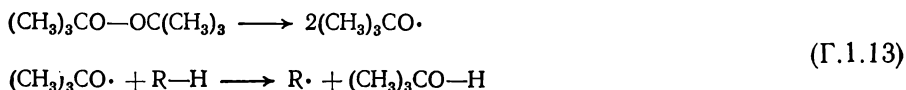


Этот цикл повторяется вплоть до обрыва цепи. Важнейшими реакциями обрыва цепи являются процессы рекомбинации и диспропорционирования переносчиков цепи ($R\cdot$, $\dot{X}\cdot$):



Обрыв цепи может быть также следствием реакции переносчика цепи с молекулами растворителя или специально добавленными веществами, так называемыми *ингибиторами*. Ингибиторами могут быть радикалы (кислород, окись азота, стабильные радикалы), которые вступают в реакцию с переносчиками цепи, или соединения (иод, гидрохинон, хинон), дающие при взаимодействии с переносчиками цепи радикалы, слишком бедные энергией, чтобы продолжать цепь [ср., например, с реакцией (1.16)].

В реакции зарождения цепи образуются реакционноспособные переносчики цепи. Для этого пригодны все перечисленные в разд. Г, 1.1 реакции образования радикалов. Так, например, фотолиз молекулы хлора дает два атома хлора, которые являются переносчиками цепи при радикальном хлорировании [уравнение (Г.1.12)]. Часто для начала цепи необходимо добавление *инициатора*, т. е. соединения, которое уже при небольшой затрате энергии распадается на радикалы (перекиси, азосоединения; см. табл. 19). Возникающие при этом радикалы при дальнейшем взаимодействии образуют переносчик цепи, например:



(Напишите уравнения цепной реакции, протекающей при действии брома на толуол с азодиизобутиронитрилом или перекисью бензоила в качестве инициатора.)

Число реакционных циклов на один начальный радикал называют *длиной цепи*. При фотохимическом иницировании число реакционных циклов, приходящееся на один поглощенный квант света, называют *квантовым выходом*.

1.3. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ ПРИ РЕАКЦИЯХ РАДИКАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

В общем случае радикал способен вступать в реакцию замещения тогда, когда с этим связано выделение энергии, т. е. если реакция протекает экзотермически¹⁾. Это утверждение справедливо вообще для цепных реакций. Однако отдельные стадии в цикле реакции могут быть и эндотермичными, поскольку сумма теплоты реакции для всех стадий остается отрицательной.

Стандартная энтальпия реакции $\Delta_R H^\ominus$ определяется по закону Гесса как разность энтальпий диссоциации расщепляющейся и образующейся в результате реакции связи. Так, для первой реакции переноса цепи [уравнение (Г.1.11б)] при хлорировании этана



молярная стандартная энтальпия реакции $\Delta_R H_{298}^\ominus$ равна:

$$\Delta_R H_{298}^\ominus = \Delta_D H_{\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}}^\ominus - \Delta_D H_{\text{H}-\text{Cl}}^\ominus = -5 \text{ ккал/моль.}$$

Атом хлора, таким образом, разрывает в этане стабильную связь С—Н, так как при этом образуется еще более стабильная связь Н—Cl. Поскольку при хлорировании этана вторая реакция передачи цепи [уравнение (Г.1.11в)] экзотермична, весь процесс протекает как цепная реакция, если она была иницирована атомом хлора, который образуется из молекулы хлора при относительно небольшой затрате энергии.

Напротив, радикал иода не в состоянии реагировать с этаном, поэтому прямое иодирование углеводородов обычными способами не удастся. Хотя для расщепления молекулы иода требуется такая же небольшая энергия, как и для расщепления молекулы хлора, однако при образовании связи Н—I выделяется всего

¹⁾ Это утверждение не всегда справедливо для всех химических реакций. Фактически, однако, большой опытный материал показывает, что оно справедливо во всех случаях лишь для радикальных реакций.

71 ккал/моль¹⁾ и реакция радикала иода с этаном была бы эндотермична:



$$\Delta_R H_{298}^\ominus = \Delta_D H_{CH_3CH_2-H}^\ominus - \Delta_D H_{I-H}^\ominus = +27 \text{ ккал/моль.}$$

Поэтому иод действует, наоборот, в качестве ингибитора радикальных реакций, так как он перенимает радикальные свойства, но не может передать их субстрату:



Реакционная способность радикала относительно данного субстрата, следовательно, тем выше, чем больше выигрыш энергии при образовании вновь возникающей связи, т. е. чем больше энергия диссоциации этой связи.

Напротив, если рассмотреть реакцию определенного радикала с различными С—Н-связями, то окажется, что взаимодействие протекает тем более экзотермично, чем ниже энергии диссоциаций этих связей. По этой причине реакционная способность третичных связей С—Н (3°-связей) выше, чем реакционная способность вторичных (2°-связей) и первичных (1°-связей)²⁾. Особенно легко подвергаются воздействию связи С—Н в аллильном положении (например, в пропане и толуоле). (Объясните это, пользуясь данными табл. 19.)

В кинетических исследованиях реакционной способностью радикала называют удельную скорость, с которой он атакует данную связь. Хотя термодинамика определяет только, возможна ли данная реакция радикального замещения или нет, однако известно, что более экзотермические радикальные реакции протекают быстрее, чем менее экзотермические. Поэтому, сделав термодинамический анализ данного процесса, можно оценить реакционную способность радикалов. Аналогичные соображения справедливы для реакционной способности связей, по которым происходит атака данной частицы.

¹⁾ Очевидно, что реакционную способность (возможность атаковать определенную связь) нельзя непосредственно отождествлять со стабильностью (легкостью образования) радикала. Ср., например, низкую энергию диссоциации молекулы фтора с чрезвычайно высокой реакционной способностью радикала фтора.

²⁾ Часто для первичной, вторичной и третичной связей С—Н используют сокращенные обозначения (1°)-, (2°)- и (3°)-связи.

Таблица 20

Относительные реакционные способности связей С—Н в бутане или изобутане (атака радикалами галогенов; газовая фаза, 27 °С)

Радикал	Первичная связь С—Н	Вторичная связь С—Н	Третичная связь С—Н
F•	1	1,2	1,4
Cl•	1	3,9	5,1
Br• ^a	1	32	1600

^a При 127 °С.

Обычно реакционную способность выражают относительной величиной, т. е. относительно реакционной способности стандартного соединения. Для этого исследуют взаимодействие различных радикалов с одним и тем же субстратом (например, толуолом) и относят полученные константы скоростей реакций к одному из радикалов. В результате таких исследований стало возможным расположить радикалы по их реакционной способности в следующий ряд:



Для определения относительной реакционной способности (1°)-, (2°)- и (3°)-связей С—Н оставляют постоянным второй реагент, т. е. проводят реакцию с одним и тем же радикалом, и относят полученные данные, например, к первичной (1°)-связи С—Н, для чего можно использовать связь, имеющуюся даже в той же молекуле. В табл. 20 приведены результаты исследований такого рода. Сравнимыми являются только значения, стоящие в одной горизонтальной строке. Очевидно, что наиболее реакционноспособной при атаке любым из трех указанных в таблице радикалов галогенов выступает (3°)-связь С—Н, труднее подвергается атаке (2°)-связь и наиболее трудно (1°)-связь.

Из данных табл. 20 можно сделать еще один важный вывод, а именно: относительные реакционные способности трех типов связей С—Н не остаются постоянными для всех реакций. Например, при фторировании они отличаются очень мало, тогда как при бромировании различия достигают нескольких порядков. Возможное объяснение этого факта приведено ниже.

Как и следует ожидать, реакция радикала фтора с любой связью С—Н протекает очень энергично вследствие большого теплового эффекта реакции (высокая реакционная способность F•). Поэтому различия в стандартных энтальпиях реакций — результат неодинаковой прочности первичной, вторичной и третичной связей

C—H (разной реакционной способности этих связей) — играют очень слабую роль: избирательность реакции мала. Так как радикал хлора менее реакционноспособен, чем F•, хлорирование углеводородов протекает значительно медленнее, чем фторирование, и различие в скоростях реакций первичных, вторичных и третичных связей C—H гораздо больше, чем при фторировании. Это различие еще резче выражено при бромировании: так, при бромировании изобутана получают почти исключительно бромистый трет-бутил.

Вполне общим является следующее правило: *высокая реакционная способность обуславливает низкую избирательность; справедливо и обратное.*

В соответствии с этим избирательность радикальных реакций с повышением температуры падает, так как реакционная способность радикалов с температурой возрастает. Впрочем, это влияние невелико. Например, для относительных реакционных способностей связей C—H (1°:2°:3°) в насыщенных углеводородах при взаимодействии с атомарным хлором в жидкой фазе при -50°C найдено соотношение 1:7,2:11,8, тогда как при $+50^{\circ}\text{C}$ оно составляет 1:2,9:4,5.

Низкая в общем избирательность радикалов служит причиной того, что в настоящее время применение радикальных реакций ограничивается синтезом определенных соединений. Однако в промышленности этот процесс применяется в широких масштабах (пиролиз, крекинг-процесс, галогенирование, окисление), так как там часто можно довольствоваться смесями изомеров.

Таблица 21

Относительная реакционная способность^а связей C—H при хлорировании и относительные количества^б изомеров

31	64	5	
C	C	C	COOH ^б
1	3,1	0,24	
31	63	0	
C	C	C	CN
1	33	0	
21	47	22	9
C	C	C	C
1	3,4	1,6	0,7
			Cl

^а Указана под соответствующим атомом углерода. Рассчитывая изомерный состав смеси, образующейся при реакции, по относительным реакционным способностям, надо принимать во внимание не только реакционную способность, но и число имеющихся связей C—H. Например, при хлорировании бутиронитрила реакционная способность трех первичных связей C—H принята равной единице, тогда как двух вторичных связей C—H составляет 3,3. Отсюда вытекает следующее распределение изомеров: (3·1) : (2·3,3) = 31% : 69%. Пользуясь табл. 19, подсчитайте распределение изомеров при хлорировании бутана и изобутана в газовой фазе.

^б Приведены в процентах над соответствующим атомом углерода.

^в Хлорирование карбонильных соединений может происходить по полярному механизму (в присутствии галогена) и приводить в этом случае к α-замещению (см. разд. Г.7.2.9.1).

Приведенные до сих пор рассуждения часто недостаточны, чтобы в полной мере объяснить ход радикальных реакций. Прежде всего должны учитываться полярные влияния как на реакционную способность радикала, так и на относительные реакционные способности подвергаемых воздействию связей С—Н.

В соответствии с положением атомов в периодической системе радикалы должны обладать различным сродством к электрону. Так, атомы галогенов и кислородные радикалы ($\text{HO}\cdot$, $\text{HOO}\cdot$, $\text{RO}\cdot$, $\text{ROO}\cdot$) обладают ярко выраженными электрофильными свойствами. Поэтому они атакуют предпочтительно места с более высокой электронной плотностью. По этой причине заместители, обладающие $+I$ - и $+M$ -эффектами, повышают реакционную способность соседних связей С—Н относительно таких радикалов, а группы, проявляющие $-I$ и $-M$ -эффекты, понижают ее. Несколько примеров приведено в табл. 21.

(Объясните, как будет происходить введение второго атома хлора в молекулу бутана!)

1.4. ОБНАРУЖЕНИЕ РАДИКАЛОВ И ПРИЗНАКИ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

1. Радикалы парамагнитны. При высоких концентрациях их можно обнаружить, измеряя магнитную восприимчивость. Универсальный метод — снятие спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

2. Спектроскопические исследования (ультрафиолетовая и видимая области). Стабильные радикалы окрашены.

3. «Реакция улавливания» радикалов фиксаторами или ингибиторами. Для улавливания радикалов в газовой фазе пригодны металлы (зеркальный метод Панета).

4. Радикальные реакции по сравнению с полярными меньше зависят от растворителей и кислотно-основных катализаторов. Напротив, они часто сильно ускоряются «генераторами радикалов» (инициаторами) и световым облучением.

1.5. РАДИКАЛЬНОЕ ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

Замена водорода галогеном является в настоящее время наиболее важной в препаративном отношении реакцией радикального замещения, которая протекает как типичная цепная реакция. Отдельные стадии этой реакции были описаны выше [уравнения (Г.1.11а) — (Г.1.12)].

Галогены очень сильно различаются по своей реакционной способности (разд. Г, 1.3). При действии элементарного фтора на большинство органических соединений происходит взаимодействие со взрывом, ведущее к высокофторированным соединениям и сопровождающееся частичным разложением молекулы (образование углерода, четырехфтористого углерода). Поэтому, чтобы получить

определенные фторсодержащие соединения, необходимо идти обходным путем (разд. Г, 2.5.6 и Г, 8.3.1).

В противоположность фтору иод не способен к радикальной атаке связей С—Н, приводящей к замещению (разд. Г, 1.3). Здесь часто реакция идет в обратном направлении: иодистые алкилы, которые могут быть легко получены, например, из соответствующих спиртов (разд. Г, 2.4.1), восстанавливаются иодистым водородом до углеводородов:



Поэтому практическое значение имеют только хлорирование и бромирование.

1.5.1. Хлорирование

Хотя хлорирование элементарным хлором протекает гладко, однако избирательность этой реакции мала. Поэтому она имеет препаративное значение главным образом для хлорирования алкилароматических соединений в боковую цепь, так как реакционная способность α -связей С—Н гораздо выше, чем для связей С—Н в других положениях. Кроме того, различие в относительной реакционной способности α -связей С—Н, например в толуоле, бензилхлориде и бензилиденхлориде, так велико, что своевременное прекращение хлорирования позволяет получить любой из трех возможных продуктов хлорирования.

Бензилиденхлорид и бензотрихлорид имеют значение благодаря их способности гидролизываться до бензальдегида и соответственно бензойной кислоты.

При проведении таких реакций хлорирования надо заботиться о том, чтобы в реакционной смеси отсутствовали какие-либо катализаторы Фриделя—Крафта (последние являются кислотами Льюиса, см. разд. Г, 5.1.5 и 1.6), которые ускоряют ионное замещение в ядре. По этой причине нельзя, например, проводить хлорирование в железных сосудах.

Для инициирования реакции хлорирования применяется главным образом световое излучение с большой энергией. Квантовый выход при фотохлорировании может составлять до 40 000. Однако в присутствии ничтожных количеств кислорода, который действует как ингибитор, квантовый выход в большинстве случаев не превышает 2000.

Общая методика фотохлорирования ароматических соединений в боковую цепь (табл. 22).

Из-за трудности дозировки хлора данная методика применима прежде всего для макроколичеств.

Таблица 22

Фотохлорирование алкилароматических соединений^а

Продукт реакции	Исходное вещество	Т. кип. ^б (°C) и показатель преломления	Выход, %	Примечания
Безилхлорид	Толуол	69 °C (15) n_D^{20} 1,5390	80	Хлорируют до температуры реакционной массы 157 °C ^в
Бензилиденхлорид	»	86 °C (14) n_D^{25} 1,5465	80	Хлорируют до температуры 187 °C ^в
Бензотрихлорид	»	111 °C (23) n_D^{20} 1,5581	90	
о-Метилбензилхлорид	о-Ксилол	91 °C (18) n_D^{25} 1,5387	70	Хлорируют до температуры 175 °C ^в
1-Фенил-1-хлорэтан (α-фенилэтилхлорид)	Этилбензол	77 °C (15) n_D^{25} 1,5260	60	Наряду с основным продуктом образуется 15—20% 1-фенил-2-хлорэтана (β-фенилэтилхлорида)
о-Хлорбензилхлорид	о-Хлортолуол	92 °C (12) n_D^{20} 1,5621	85	Хлорируют до температуры 205 °C ^в
о-Хлорбензилиденхлорид	»	100 °C (10) n_D^{18} 1,5670	75	
п-Хлорбензилхлорид	п-Хлортолуол	92 °C (10); 28 °C (т. пл.); n_D^{25} 1,5651	85	n_D^{25} для переохлажденного расплава
п-Хлорбензилиденхлорид	»	129 °C (22)	85	
п-Нитробензилиденхлорид	п-Нитротолуол	46 °C (т. пл.; этанол+гексан)	80	

^а Приведенные здесь и в последующих таблицах физические константы относятся к конечным продуктам (если нет каких-либо других указаний).

^б В скобках указано давление (мм рт. ст.), которому соответствует данная температура кипения.

^в Указанные температуры верны только при наружном освещении. При использовании погружной лампы конец реакции устанавливают по увеличению массы реакционной смеси.

Внимание! Учтите, что хлор очень ядовит (тяга!) (см. разд. Е), а бензилгалогениды оказывают раздражающее действие на кожу (разд. Г, 1.5.2).

Хлорирование лучше всего проводить в трехгорлой колбе с погруженной в нее ртутной лампой, газовой трубкой и эффективным обратным холодильником (рис. 109). Если в распоряжении нет погружной ртутной лампы, можно освещать колбу снаружи 500-ваттной фотолампой или вести хлорирование на прямом солнечном свете. В этом случае реакция протекает несколько медленнее и выходы обычно уменьшаются. Хлор берут из баллона и осушают в промывной склянке концентрированной серной кислотой. С обеих сторон к этой склян-

ке присоединяют по одной пустой склянке в качестве предохранительных сосудов¹⁾.

Углеводород в описанном выше приборе доводят до кипения на бане, соблюдая при этом соответствующие меры предосторожности, и пропускают энергичный ток хлора. Высококипящие углеводороды хлорируют при 180 °С. Из холодильника не должен выходить хлор (наблюдать по окраске на выходе из холодильника!). Хлорирование продолжают до достижения колбой рассчитанной массы или до тех пор, пока энергично кипящая реакционная смесь не достигнет определенной температуры (табл. 22).

Выпадающие при охлаждении твердые продукты хлорирования можно отсосать и очистить перекристаллизацией. Жидкие продукты реакции фракционируют перегонкой в вакууме на 20-сантиметровой колонке Вигре, предварительно добавив небольшое количество (на кончике шпателя) бикарбоната натрия. Если из продукта хлорирования надо получить далее спирт, альдегид или карбоновую кислоту, то вполне достаточно собирать фракцию с интервалом кипения в 10 °С. Для получения более чистого вещества полученную основную фракцию ректифицируют повторно, отбирая фракции в более узких пределах. Необходимо подводить баланс перегонки и для отдельных фракций находить их физические константы (разд. А,3.2.2).

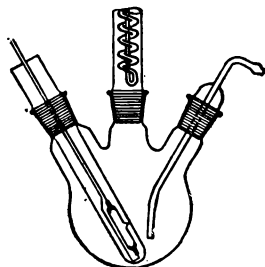
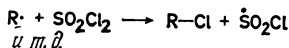
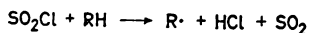
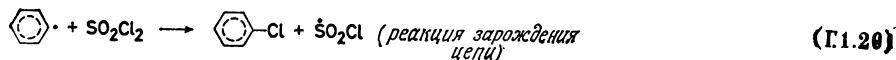
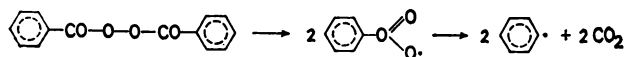


Рис. 109. Прибор для фотохлорирования.

Очень простым в препаративном отношении методом хлорирования углеводородов является действие хлористого сульфурита в присутствии инициатора цепной реакции (разд. Г, 1.2):



Вопрос о протекании этой цепной реакции еще не окончательно выяснен. Хлорирование хлористым сульфуритом протекает более избирательно, чем хлорирование с элементарным хлором, и получить, например, бензотрихлорид из толуола с хлористым сульфуритом уже не удастся. Это указывает на то, что действительным переносчиком цепи является не радикал хлора, а менее активный SO_2Cl -радикал:



В случае алкилароматических соединений, содержащих бром в ароматическом ядре, происходит замена галогена как в ядре, так и водорода в боковой цепи, в результате чего образуется смесь продуктов реакции.

¹⁾ Об этом см. также разд. А,1.6 и А,1.10.1.

Благодаря простой аппаратуре эта реакция удобна для работы с полумикроколичествами и поэтому часто предпочитается хлорированию молекулярным хлором.

Общая методика хлорирования углеводородов хлористым сульфуром (табл. 23).

Внимание! Во время реакции образуются двуокись серы и хлористый водород. Тяга!

Экспериментально найдено, что для получения моноклорпроизводного наиболее подходит молярное отношение углеводорода к хлористому сульфурилу 1,2 : 1, для получения бензилиденхлоридов — молярное отношение 1 : 2.

К углеводороду и хлористому сульфурилу (последний в количестве 1 моль) добавляют 0,002 моль перекиси бензоила или, лучше, азодиизобутиронитрила и нагревают смесь до кипения в круглодонной колбе с *хорошим эффективным обратным холодильником* (почему?), снабженным хлоркальциевой трубкой. Примерно через 1 ч добавляют снова такое же количество инициатора. Реакция считается законченной, когда не наблюдается больше выделения газов (через 8—10 ч). Дают реакционной смеси охладиться, промывают водой¹, сушат сульфатом магния и фракционируют на 20-сантиметровой колонке Вигре. В табл. 23 даны выходы продуктов в расчете на хлористый сульфурил.

В промышленности в самых широких масштабах проводится хлорирование метана, этана, пентана, высших парафинов, пропилена и толуола. Применение получающихся при этом продуктов см. табл. 24.

Таблица 23

Хлорирование углеводородов хлористым сульфуром

Продукт реакции	Исходное вещество	Т. кип. ^а , °C	n_D^{20}	Выход, %
Хлорциклогексан	Циклогексан	67 (62)	1,4626	60
Бензилхлорид	Толуол	61 (10)	1,5390	80
о-Хлорбензилхлорид	о-Хлортолуол	92 (12)	1,5621	75
п-Хлорбензилхлорид	п-Хлортолуол	92 (10); 31 (т. пл.)	1,5671	70
1-Фенил-1-хлорэтан	Этилбензол	77 (15)	1,5278	85 ^б
Бензилиденхлорид	Толуол	86 (14)	1,5503	75

^а Цифры в скобках указывают давление (мм рт. ст.), которому соответствует данная температура кипения.

^б Не вполне чистый препарат, содержит примесь 1-фенил-2-хлорэтана.

1.5.2. Бромирование

Бромирование элементарным бромом в препаративных целях часто удобнее, чем хлорирование, поскольку дозировка галогенирующего средства осуществляется легче и процесс обладает боль-

¹ См. разд. А,2.5.2.1.

Технически наиболее важные хлорпроизводные углеводов

Продукт хлорирования	Применение ^а
Метилхлорид	Холодильный агент → Силиконы → Метилцеллюлоза
Метиленхлорид	Растворитель и экстрагент масел, жиров, синтетических материалов (ацетилцеллюлозы, поливинилхлорида) и лаков
Хлороформ	Растворитель жиров, масел, смол, пенициллина и др. → CHF_2Cl → C_2F_4 → Политетрафторэтилен (тефлон)
Четыреххлористый углерод	Растворитель жиров, масел, смол и лаков. Средство для чистки текстильных материалов и металлов Для огнетушителей → CF_2Cl_2 (холодильный агент)
Этилхлорид	→ Тетраэтилсвинец → Этилцеллюлоза Холодильный агент Средство для наркоза и анестезии Растворитель и экстрагент
Монохлорпентаны (амилхлориды)	→ Амиловые спирты → Амиловые эфиры (растворители и пластификаторы)
Полихлорпентаны	→ Гексахлорциклопентадиен → Хлордан, альдрин, дильдрин (средства для борьбы с вредителями, см. разд. Г,4.4)
Высшие монохлорпарафины	→ Алкилбензолсульфонаты (моющие средства) → Алкилнафталины (присадки к смазочным маслам)
Аллилхлорид	Аллиловый эфир (пластификатор) → Полимеры ↑ → Аллиловый спирт ↓ Глицерин ↑ → Эпихлоргидрин ↓ Эпоксидные смолы → Аллиламин → Акрилонитрил
Бензилхлорид	→ Бензилцеллюлоза → Бензиловый спирт → Бензилцианид и др.
Бензилиденхлорид	→ Бензальдегид
Бензотрихлорид	→ Бензоилхлорид

^а Стрелка показывает продукт, для получения которого использовано данное хлорпроизводное.

шей избирательностью. Однако для технического использования бром слишком дорог.

По тем же причинам, о которых шла речь при хлорировании, бромирование применяется главным образом для препаративного получения бензилбромида и бензилиденбромида. Алкилароматические соединения, имеющие заместители в ядре, бромируются довольно гладко, подобно незамещенным. Скорость вступления второго атома брома в боковую цепь (скорость образования бензилиденбромида) гораздо ниже, чем скорость образования соответствующего бензилбромида. Бензотрибромид уже не образуется.

Длина цепи реакций бромирования мала, так как цепная реакция лишь слабоэкзотермична. Так, квантовый выход для бромирования циклогексана при комнатной температуре равен примерно 2.

Для иницирования хорошо использовать видимый свет.

Общая методика бромирования на свету алкилароматических соединений в боковую цепь (табл. 25).

Внимание! Бензилбромид и подобные бромпроизводные алкилароматических соединений в большинстве случаев вызывают сильное слезотечение и раздражающе действуют на кожу. Поэтому работать с ними следует только под тягой, а при экстрагировании и других подобных видах работы надевать резиновые перчатки и защитные очки.

При ожогах сразу промойте кожу спиртом, но не водой!

Пока с пораженных мест полностью не удалены остатки вещества, нельзя применять никакую мазь, так как она только способствует всасыванию вещества в кожу.

При ожогах глаз их надо промыть слабо подщелоченной водой (разбавленным раствором бикарбоната натрия).

Меры предосторожности и другие особенности при работах с бромом см. разд. Е.

Растворяют 0,2 моля алкилароматического соединения в пятикратном количестве сухого четыреххлористого углерода (см. разд. Е) и помещают в двухгорлую колбу с обратным холодильником и хорошо укрепленной капельной воронкой¹⁾. Кончик капельной воронки надо погрузить в жидкость, чтобы уменьшить потери брома. Колбу нагревают на проволочной сетке до кипения и добавляют по каплям 0,205 моля брома (Br_2) (предварительно высушенного встряхиванием с концентрированной серной кислотой) из расчета 0,205 моля брома на каждый замещаемый атом водорода. При этом освещают колбу 500-ваттной фотолампой. Скорость прибавления брома надо регулировать так, чтобы капающий из обратного холодильника четыреххлористый углерод все время был почти бесцветным. Для получения монобромсоединений требуется от 30 мин до 2 ч, для получения дибромсоединений — от 2 до 10 ч.

Выделяющийся бромистый водород отводят через обратный холодильник в наполненную до половины водой колбу Эрленмейера, которая соединяется с холодильником с помощью керн с надетым на него резиновым (лучше полихлорвиниловым) шлангом. Газоотводная трубка не должна быть погружена в воду, а должна оканчиваться на расстоянии ~ 1 см от поверхности воды (почему?). Образующуюся разбавленную бромистоводородную кислоту очищают, перегоняя на короткой колонке; собирают азеотропно кипящую при 126°C (760 мм рт. ст.)

¹⁾ Плотность брома 3,141

Таблица 25

Фотобромирование алкилароматических соединений

Продукт реакции	Исходное вещество	Т. пл., °С	Т. кип., °С (р, мм рт. ст.)	Выход, %
Бензилбромид	Толуол		78 (15)	70
<i>о</i> -Метилбензилбромид	<i>о</i> -Ксилол	21	104 (14)	80
<i>о</i> -Хлорбензилбромид	<i>о</i> -Хлортолуол		104 (12)	80
<i>м</i> -Хлорбензилбромид	<i>м</i> -Хлортолуол	17,5	109 (10)	60
<i>п</i> -Хлорбензилбромид	<i>п</i> -Хлортолуол	50 (этанол или петрол. эфир)	124 (20)	70
<i>о</i> -Бромбензилбромид	<i>о</i> -Бромтолуол	31 (этанол или лигроин)	130 (12)	80
<i>м</i> -Бромбензилбромид	<i>м</i> -Бромтолуол	41 (этанол)	126 (12)	75
<i>п</i> -Бромбензилбромид	<i>п</i> -Бромтолуол	61 (этанол)		65
<i>п</i> -Нитробензилбромид	<i>п</i> -Нитротолуол	99 (этанол)		70
Бензилиденбромид	Толуол		120 (15)	80
<i>п</i> -Хлорбензилиденбромид	<i>п</i> -Хлортолуол		145 (12)	50
<i>м</i> -Ацетоксibenзилиден- бромид	<i>м</i> -Крезилацетат		167 (11)	70
<i>п</i> -Нитробензилиденбро- мид	<i>п</i> -Нитротолуол	78 (этанол)		75
2,4-Дихлорбензилиден- бромид	2,4-Дихлортолуол		90 (0,8)	65
1,2- <i>бис</i> -(Дибромметил)- бензол	<i>о</i> -Ксилол	116 (хлороформ)		50
1,3- <i>бис</i> -(Дибромметил)- бензол	<i>м</i> -Ксилол	107 (хлороформ)		50
1,4- <i>бис</i> -(Дибромметил)- бензол	<i>п</i> -Ксилол	170 (хлороформ)		80

48%-ную бромистоводородную кислоту (последняя используется для реакций этерификации и расщепления простых эфиров; см. разд. Г.2.4).

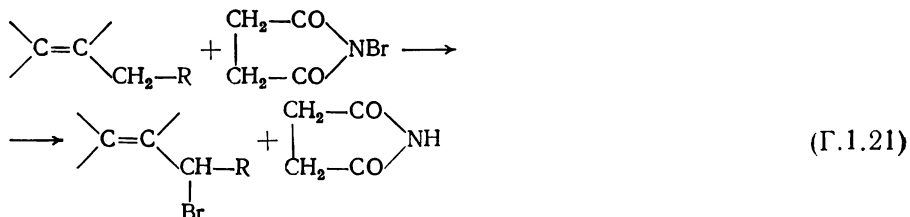
По окончании реакции освещение прекращают. Если должен получиться твердый продукт, то горячий раствор сразу выливают в колбу Эрленмейера (осторожно! тяга, резиновые перчатки, защитные очки!), дают веществу выкристаллизоваться (если нужно, ставят в холодильный шкаф) и очищают перекристаллизацией.

Для некристаллизующихся или плохо кристаллизующихся веществ лучше дать смеси охладиться, быстро промыть ледяной водой, затем охлажденным на льду водным раствором бикарбоната натрия, еще раз ледяной водой, высушить сульфатом магния и выпарить четыреххлористый углерод на водяной бане в слабом вакууме; остаток перекристаллизовывают или перегоняют в вакууме, используя нагревательную баню (перед перегонкой добавляют небольшое количество — на кончике шпателя — бикарбоната натрия).

Для того чтобы получить оптимальные выходы, применяют чистые исходные вещества и перерабатывают маточные растворы. Для этого их выпаривают в вакууме на водяной бане, а остаток перекристаллизовывают.

Бензилбромиды при температурах выше 150 °С имеют склонность к разложению. При стоянии они окрашиваются в красный цвет, и лучше всего их сразу использовать для дальнейшей работы. Они малоустойчивы к гидролизу.

Широко применяемым бромлирующим агентом является *N*-бромсукцинимид. Его исключительное значение состоит в том, что он способен к заместительному бромированию олефинов в аллильное положение, причем двойная связь сохраняется.



При этом речь идет о радикальной цепной реакции, в которой бромлирующим агентом является молекулярный бром, образующийся в незначительной концентрации из *N*-бромсукцинимид.

Если боковые цепи ароматических соединений содержат связи С—Н, находящиеся относительно двойной связи ядра в аллильном положении, то при бромировании *N*-бромсукцинимидом можно получить α-бромалкилароматические соединения. В качестве реакционной среды используют четыреххлористый углерод, в котором α-бромсукцинимид нерастворим. Растворы реагента в полярных растворителях приводят к другим реакциям, например к присоединению брома и замещению в ядре. При этом достаточно небольших примесей полярных соединений (солей, кислот), чтобы вызвать эти побочные реакции.

Общая методика бромирования *N*-бромсукцинимидом в аллильное положение (табл. 26).

Внимание! Бензилбромид и подобные соединения обладают слезоточивым действием и раздражают кожу (см. предыдущий раздел).

Растворяют 0,1 моля галогенируемого вещества в 100 мл четыреххлористого углерода¹⁾, высушенного над фосфорным ангидридом, добавляют 0,1 моля высушенного, неперекристаллизованного *N*-бромсукцинимид¹⁾ и 0,2 г азодинизобутиронитрила. Эту смесь осторожно нагревают в круглодонной колбе с обратным холодильником до тех пор, пока не начнется реакция, что можно обнаружить по выделению тепла (сильное вскипание!). В случае необходимости немного охладить колбу, следя, однако, за тем, чтобы реакция не прекратилась.

¹⁾ См. разд. Е.

Таблица 26

Бромирование N-бромсукцинимидом

Продукт реакции	Исходное вещество	Физические константы	Выход, %
3-Бромциклогексен	Циклогексен ^a	Т. кип. 75 °С (16 мм рт. ст.); n_D^{20} 1,5285	40
1-Бромметилнафталин	1-Метилнафталин	Т. кип 175 °С (10 мм рт. ст.); т. пл. 53 °С (этанол)	60
2-Бромметилнафталин	2-Метилнафталин	Т. кип. 150—170 °С (16 мм рт. ст.); т. пл. 56 °С (этанол)	60
o-Хлорбензилбромид	o-Хлортолуол	Т. кип. 104 °С (12 мм рт. ст.)	80

^a Кипятят 1 ч над фосфорным ангидридом и перегоняют.

Конец реакции можно заметить по тому, что N-бромсукцинимид, имеющий большую плотность, растворяется и переходит в сукцинимид, который всплывает на поверхность. Для полноты реакции нагревание до кипения продолжают еще 10 мин. Реакция с олефинами заканчивается примерно за 1 ч. Алкилароматические соединения требуют большего времени. После охлаждения отсасывают сукцинимид¹⁾, промывают его небольшим количеством четыреххлористого углерода и из объединенных фильтратов отгоняют растворитель в слабом вакууме на водяной бане. Остаток оставляют стоять в холодильном шкафу или в охлаждающей смеси, образовавшиеся кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают. Жидкие продукты очищают, перегоняя в вакууме, для нагревания используют баню.

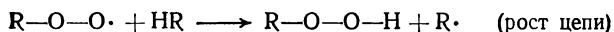
Метод пригоден для работы с полумикроколичествами.

1.6. ОКИСЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Молекула кислорода представляет собой бирадикал $\cdot\bar{O}-\bar{O}\cdot$. Поэтому она может реагировать с некоторыми органическими соединениями по радикальному механизму, причем сначала образуются гидроперекиси:



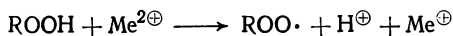
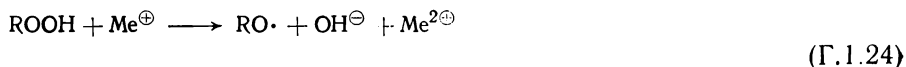
Такие реакции протекают часто в мягких условиях, например при комнатной температуре. Их называют также реакциями аутоокисления. Речь идет при этом о цепных реакциях со следующими стадиями:



¹⁾ Сукцинимид собирают и используют для получения N-бромсукцинимиды.

Обрыв цепи происходит, например, в результате взаимодействия $R\cdot$ с $ROO\cdot$.

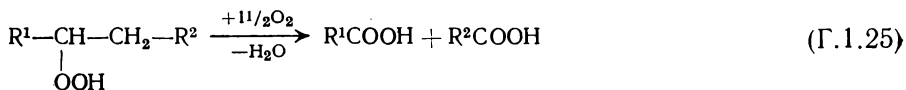
Окисление ускоряется в присутствии перекисей и следов ионов тяжелых металлов, а также под действием освещения. Поскольку перекиси образуются в процессе реакции, то эта реакция протекает аутокаталитически. Каталитическое действие ионов тяжелых металлов основывается на образовании радикалов из перекисей, например [см. также реакцию (Г.1.3)]:



Радикал перекиси малоактивен (ср. $\Delta_d H_{HOO-H}^{\ominus} = 90$ ккал/моль), и поэтому направление его атаки довольно избирательно. Он атакует преимущественно связи $C-H$, имеющие высокую реакционную способность (по соседству с ароматическим ядром, в аллильном положении, третичные, а также связи $C-H$, находящиеся по соседству с кислородом, такие, как в альдегидах, простых эфирах).

Промышленное значение имеет автоокисление изопропилбензола (кумола). (Напишите уравнения этой цепной реакции по стадиям!) При обработке гидроперекиси кумола кислотой образуется фенол и ацетон (разд. Г,9.1.3).

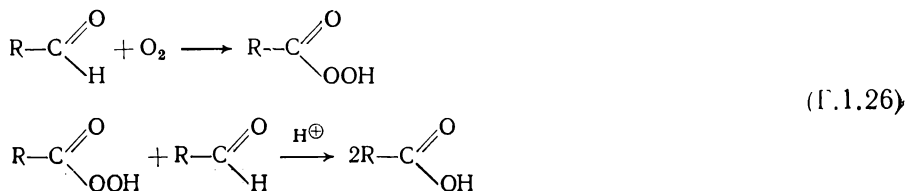
При температурах выше $100^{\circ}C$ в присутствии перекисей и солей тяжелых металлов разрываются также вторичные связи $C-H$. На этом основано технически важное окисление парафинов (с длиной углеродной цепи $\sim C_{20}-C_{25}$) до жирных кислот. В процессе окисления образующиеся промежуточные гидроперекиси превращаются при расщеплении молекулы в карбоновые кислоты (разд. Г,6.5):



Затверждение, называемое высыханием, сильноненасыщенных масел в присутствии солей тяжелых металлов («сиккативы») — процесс автоокисления, который начинается прежде всего с реакционноспособного аллильного положения.

Подобные реакции протекают при некоторых нежелательных процессах, например при прогоркании жиров и масел, при старении каучука и других полиолефинов.

Имеет значение автоокисление альдегидов, которое ведет сначала, согласно описанной выше цепной реакции, к образованию надкислоты, которая вступает затем в катализируемую кислотой полярную реакцию со следующей молекулой альдегида, образуя карбоновую кислоту:



Эта реакция используется в промышленности для получения уксусной кислоты из ацетальдегида. Кроме того, она часто оказывается нежелательным процессом при хранении альдегидов, особенно в присутствии следов солей металлов и на свету. Ароматические amino- и оксисоединения (например, гидрохинон) ингибируют цепные реакции (разд. Г,1.2) и поэтому добавляются в качестве антиоксидантов.

Большинство перекисных соединений богато энергией и поэтому имеет склонность разлагаться со взрывом. Особенно опасны перекиси простых эфиров, которые легко образуются при стоянии на свету и на воздухе прежде всего из этилового эфира, диизопропилового эфира, тетрагидрофурана и диоксана¹. Они менее летучи, чем простые эфиры, и при отгонке растворителей накапливаются в перегонной колбе.

Поэтому перед употреблением эфира всегда надо убедиться в отсутствии перекисей, встряхивая его с водным раствором сульфата титана(IV), подкисленного серной кислотой, или с раствором иодида калия в разбавленной уксусной кислоте. Появление желтой окраски указывает на наличие перекисей.

Как всякие соединения кислого характера, гидроперекиси образуют со щелочами нерастворимые в эфире соли. Поэтому указанные растворители всегда хранят над едким кали в темных склянках.

Общая методика получения гидроперекисей из углеводородов (табл. 27).

Очистка углеводородов. Окисляемые углеводороды не должны содержать олефинов. Углеводороды встряхивают с концентрированной серной кислотой (приблизительно на 1 объем углеводорода берут 0,1 объема кислоты; осторожно! небольшое разогревание!). Эту процедуру повторяют до тех пор, пока серная кислота не перестанет окрашиваться в коричневый или желтый цвет.

Таблица 27

Гидроперекиси из углеводородов

Продукт реакции ^a	Исходное вещество	T, °C	Содержание гидропероксида в растворе, %
α -Кумилгидроперекись	Кумол	80	20
1-Фенил-(втор-бутил)-гидроперекись	втор-Бутилбензол	120	12 ^b
α -Тетралилгидроперекись	Тетралин	80	20
9-Дскалилгидроперекись	Дскалин	80	20
1-Метилциклогексилгидроперекись	Метилциклогексан	80	3,5

^a Наряду с приведенными здесь названиями используют часто другие, например гидроперекись кумола, гидроперекись тетралина и т. д.

^b 20% через 20 ч.

Затем два раза промывают водой, сушат над твердым едким кали и перегоняют над натрием.

Проведение окисления. В колбу с эффективным обратным холодильником, газовой трубкой, соединенной с предохранительной склянкой, помещают

¹ К образованию перекисей склонны также ненасыщенные углеводороды, кетоны, тетралин.

0,2 моля очищенного углеводорода и 0,1 г азодиизобутиронитрила. Нагревают колбу на водяной или соответственно на глицериновой бане при указанной температуре и в течение 8—10 ч через углеводород *медленно* пропускают ток кислорода.

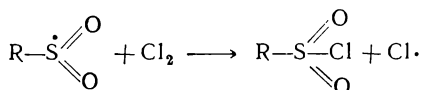
Определение содержания гидроперекиси. В колбе Эрленмейера на 200 мл, снабженной пришлифованной пробкой, точно взвешивают от 0,2 до 0,5 г раствора из реакционного сосуда. Добавляют 1 г иодида калия и 10 мл уксусного ангидрида и несколько раз встряхивают до тех пор, пока весь иодид не растворится. Через 10 мин реакционную смесь разлагают 50 мл воды, далее энергично встряхивают в течение 30 с; выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала в качестве индикатора

$$\% \text{ гидроперекиси} = \frac{\text{Объем Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ (мл)} \cdot \text{Молекулярная масса пероксида}}{\text{Навеска (г)} \cdot 200}.$$

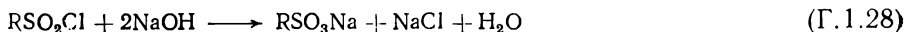
Определение гидроперекиси повторяют через каждые 2 ч.

1.7. ДРУГИЕ ВАЖНЕЙШИЕ РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Совместное действие хлора и двуокиси серы, так называемое *сульfoxлорирование* высших парафинов (с длиной углеродной цепи C_{12} — C_{20}), находит широкое техническое применение. Эта реакция также является цепной, протекающей с участием радикалов:

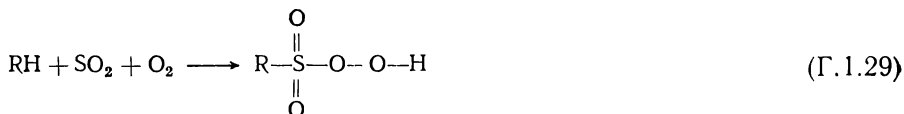


Образующиеся при омылении сульфохлоридов (мерзолей) соли сульфоновых кислот (мерзольаты) являются хорошими моющими средствами:



Сами сульфохлориды находят применение в качестве дубильных средств.

В результате аналогичной цепной реакции окисления парафинов кислородом в присутствии двуокиси серы (*сульфоокисление*) сначала образуются надсульфоновые кислоты



которые в последующих реакциях переходят в алкилсульфоновые кислоты.

При подходящих условиях удастся также провести *нитрование* алифатических углеводородов. В промышленности проводят нитрование низших (газообразных) углеводородов парами азотной кислоты при $\sim 450^\circ\text{C}$. Для высших

углеводородов этот метод непригоден, поскольку в этом случае происходит глубокий крекинг молекулы. Высшие углеводороды нитруют, например, при температурах 170—180 °С в жидкой фазе, в случае необходимости под давлением, азотной кислотой или двуокисью азота (молекула последней димерна N_2O_4). Широкое распространение в промышленности получило нитрование пропана, продуктами которого являются нитрометан, нитроэтан и несколько изомеров нитропропана, важные растворители и промежуточные продукты. Нитроциклогексан используют в качестве исходного продукта для получения капролактама.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Общие сведения о радикальных реакциях

- Free Radicals. Hrsg.: J. K. Kochi. Bd. 1—2. — John Wiley & Sons, New York, 1973.
Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. — М.: Изд. АН СССР, 1958.
Уоллинг Ч. Свободные радикалы в растворе. — М.: ИЛ, 1960.
Sosnovsky G. Free Radical Reactions in Preparative Organic Chemistry. — The Macmillan Co., New York, 1964.
Pryor W. A. Free Radicals. — McGraw-Hill Publ. Comp., New York, 1966.
Pryor W. A. Einführung in die Radikalchemie. — Verlag Chemie G. m. b. H., Weinheim/Bergstr., 1974.

Список дополнительной литературы

- Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. Электронное строение, реакционная способность и применение. — М.: Химия, 1973.
Ингольд К., Робертс Б. Реакции свободнорадикального замещения. — М.: Мир, 1974.

Хлорирование

- Stroh R. in: Houben-Weyl. Bd. V/3. 1962. S. 511—528, 564—650, 735—748.
Смолин С. С., Пырялова П. С., Курдюмова Н. А. Усп. хим., 1960, 29, с. 23—54.

Бромирование

- Roedig A. in: Houben-Weyl. Bd. V/4. 1960. S. 153—162, 331—347.

N-Бромсукцинимид как бромлирующий агент

- Horner L., Winckelmann E. H. in: Neuere Methoden. Bd. 3. 1961. S. 98—135; Angew. Chem., 1959, 71, 349—365.

Список дополнительной литературы

- Мачинская И. В., Бархаш В. А. В сб.: Реакции и методы исследования органических соединений. 9. — М.: Госхимиздат, 1959, с. 287.
Терентьев А. П., Яновская Л. А. там же. 6, с. 7—342.
Ивановский Э. Э. там же. 2. 1952. с. 209—214 (сульфохлорирование).

Окисление молекулярным кислородом

- Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус Э. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. — М.: Наука, 1965.

- Schöllner R. Die Oxydation organischer Verbindungen mit Sauerstoff. — Akademie-Verlag, Berlin, 1964.
- Scott G. Atmospheric Oxidation and Antioxidants. — Elsevier, Amsterdam, 1965.
- Autoxidation and Antioxidants. Hrsg.: W. O. Lundberg. Bd. 1—2. Interscience, New York, 1961.
- Griegee R. in: Houben-Weyl. Bd. VIII. 1952. S. 9—27.

Список дополнительной литературы

Шенберг А. Препаративная органическая фотохимия. — М.: ИЛ, 1963.

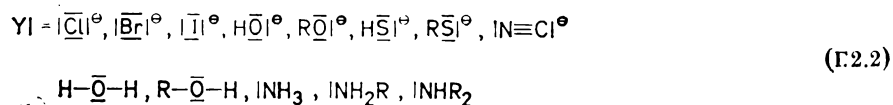
2. Нуклеофильное замещение при насыщенном атоме углерода

2.1. ОБЩИЙ ХОД РЕАКЦИИ И ЕЕ МОЛЕКУЛЯРНОСТЬ

В реакции нуклеофильного замещения при насыщенном атоме углерода нуклеофильный реагент Y вытесняет связанный с углеродом атом или группу атомов X с обоими электронами связи; при этом Y предоставляет пару электронов для возникающей связи, а X уходит с парой электронов субстрата.



Реакционную частицу Y называют *нуклеофильным реагентом*; важнейшими представителями нуклеофильных агентов являются нейтральные вещества со свободной электронной парой и анионы¹⁾, например:



Замещаемый атом или группа атомов X представляет собой, как правило, электроноакцепторную группировку, которая своим

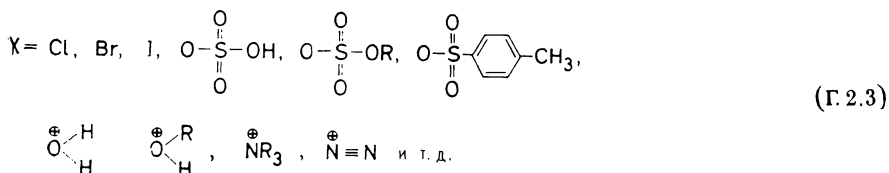
¹⁾ Ненасыщенные углеводороды и ароматические соединения также могут выступать в роли нуклеофильных агентов, например, при алкилировании по Фриделю — Крафтсу (табл. 28). Этот тип реакций обсуждается в разд. Г, 5 как электрофильное замещение у ароматических соединений.

Нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода

Исходные вещества	Продукты реакции	Название процесса
$R-OH + HX \rightleftharpoons$	$R-X + H_2O$	Этерификация спиртов галогеноводородными кислотами и другими неорганическими кислотами; кислотный гидролиз алкилгалогенидов, алкилсульфатов и т. д.
$R-OH + R'OH \rightleftharpoons$	$R-OR' + H_2O$	Образование простых эфиров в кислых условиях, расщепление простых эфиров
$R-X^a + OH^\ominus \longrightarrow$	$R-OH + X^\ominus$	Щелочное омыление
$R-X + OR'^\ominus \longrightarrow$	$R-OR' + X^\ominus$	Синтез простых эфиров по Вильямсону
$R-X + R'COO^\ominus \longrightarrow$	$ROCOR' + X^\ominus$	Синтез эфиров карбоновых кислот
$R-X + SH^\ominus \longrightarrow$	$R-SH + X^\ominus$	Синтез меркаптанов
$R-X + SR'^\ominus \longrightarrow$	$R-SR' + X^\ominus$	Синтез тиоэфиров
$R-X + SR'_2 \longrightarrow$	$R-SR'_2 + X^\ominus$	Образование сульфониновых соединений
$R-X + NHR'_2 \longrightarrow$	$R-NR'_2 + HX$	Алкилирование аминов
$R-X + NR'_3 \longrightarrow$	$R-NR'_3 + X^\ominus$	Кватернизация аминов
$R-X + CN^\ominus \longrightarrow$	$R-CN + X^-$	Синтез нитрилов по Кольбе
$R-X + NO_2^- \longrightarrow$	$(+ R-NC)$ $R-NO_2 + X^\ominus$ $(+ R-O-NO)$	(Синтез изонитрилов) Синтез нитроалканов (Синтез эфиров азотистой кислоты)
$R-X + X'^{(+) } \longrightarrow$	$R-X' + X^\ominus$	Реакция Финкельштейна
$R-X + \text{I}^\ominus\text{CH} \begin{matrix} \text{COR} \\ \text{COR} \end{matrix}$	$\rightarrow R-\text{CH} \begin{matrix} \text{COR} \\ \text{COR} \end{matrix} + X^\ominus$	Алкилирование β-дикарбонильных соединений (см. разд. Г, 7.2.9.2)
$R-X + \text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\text{AlCl}_3}$	$\text{C}_6\text{H}_5-R + HX$	Алкилирование по Фриделю — Крафтсу (см. разд. Г, 5.1.6)

^a $-X = -Cl, -Br, -I, -O-SO_2OH$ (моноалкилсульфаты), $-O-SO_2-OR$ (диалкилсульфаты), $-O-SO_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ [толуолсульфаты (тозилаты)].

индукционным эффектом поляризует прежде всего связь C—X, например¹⁾:



Нуклеофильное замещение — очень распространенный тип реакций, особенно в химии алифатических соединений, как это наглядно видно из табл. 28.

Для нуклеофильного замещения при насыщенном атоме углерода можно различить с точки зрения механизма реакции два крайних случая в зависимости от того, сколько типов молекул участвует в стадии, определяющей скорость реакции:

- а) мономолекулярное нуклеофильное замещение ($\text{S}_{\text{N}}1$);
- б) бимолекулярное нуклеофильное замещение ($\text{S}_{\text{N}}2$).

Прежде чем обсуждать практическое значение реакций замещения этих типов, следует кратко остановиться на их основных признаках.

2.1.1. Мономолекулярное нуклеофильное замещение ($\text{S}_{\text{N}}1$)

При мономолекулярном нуклеофильном замещении только молекула субстрата изменяет состояние своих связей во время стадии, определяющей скорость реакции. Оттягивание электронов

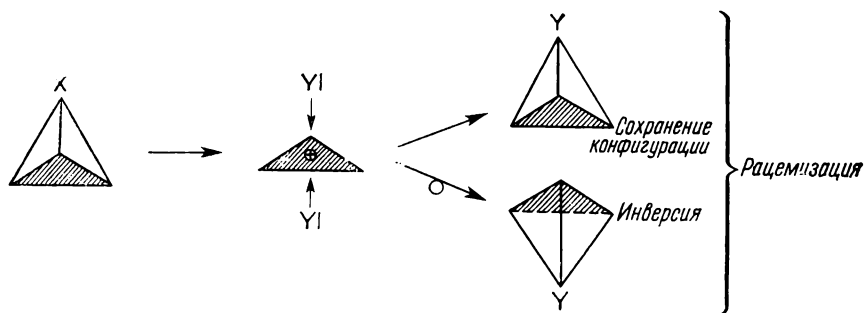
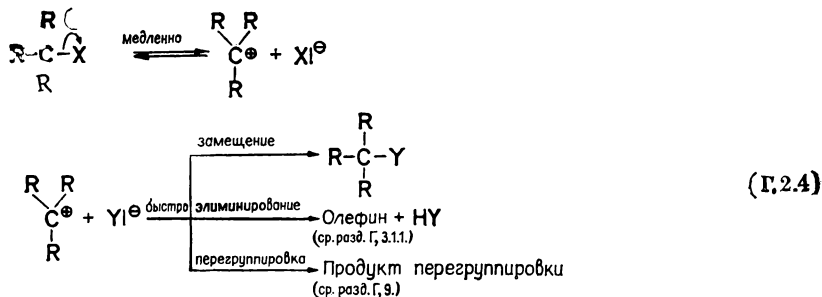


Рис. 110. Пространственное протекание $\text{S}_{\text{N}}1$ -реакции.

¹⁾ Непосредственное удаление, из молекулы OH^- , $-\text{OR}$, NH_2 -групп и подобных им сильноосновных анионов, как правило, невозможно по термодинамическим причинам. Это удаление протекает только после предварительной протонизации или кватернизации, и при этом из молекулы отщепляются бедные энергией продукты — вода, спирт, амин (разд. Г.2.2.3). В реакциях элиминирования чаще всего наибольшее значение имеет NR_3 -группировка. Уравнение (Г.3.28) представляет собой пример $\text{S}_{\text{N}}1$ -реакции с четвертичными аммониевыми солями.

электрофильной группой X вызывает диссоциацию молекулы RX на (сольватированные) ионы, чему способствуют растворитель и в некоторых случаях катализаторы. Эти ионы затем реагируют с другим веществом, участвующим в реакции, давая конечный продукт¹⁾:



Первая стадия протекает медленно, вторая же, напротив, подобно любой ионной реакции, протекает очень быстро и не оказывает влияния на суммарную скорость реакции (разд. В, 3.1).

В общем случае для реакций, протекающих по S_N1-механизму, характерны перечисленные ниже признаки.

а) В идеальном случае скорость S_N1-реакции подчиняется уравнению первого порядка:

$$-\frac{d[\text{RX}]}{dt} = k_1 [\text{RX}]. \quad (\text{Г.2.5})$$

Концентрация реагента Y не влияет на суммарную скорость реакций, поскольку он не участвует в стадии, определяющей эту скорость.

Кинетика дает только макроскопическое описание реакции, тогда как стерические эффекты непосредственно связаны с отдельными стадиями на молекулярном уровне (разрывом и образованием связи). Поэтому стерическое протекание нуклеофильного замещения является самым важным критерием для определения молекулярности реакции.

б) В мономолекулярной реакции центральный углеродный атом субстрата RX в стадии, определяющей скорость реакции, переходит из тетраэдрической формы (состояние sp³-гибридизации) в форму с тремя связями, имеющую в первом приближении вид плоского треугольника с углеродным атомом посередине и с тремя заместителями, расположенными по углам. В этом промежуточном состоянии субстрата реагент Y, участвующий в быстрой второй стадии, может приблизительно с одинаковой вероятностью подойти

¹⁾ Изогнутая стрелка символизирует переход электронов во время реакции (см. разд. В.4.1.2).

с каждой из двух сторон, причем образуются два новых тетраэдра, которые относятся друг к другу, как предмет к зеркальному изображению (рис. 110). Поэтому оптически активные исходные соединения в ходе S_N1 -реакции сильно рацемизируются.

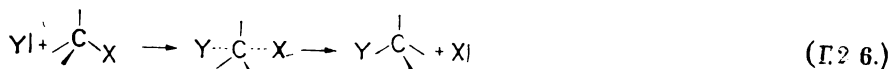
в) При реакциях типа S_N1 , как правило, в качестве побочных продуктов образуются олефины или продукты перегруппировки. Олефины нередко составляют даже большую часть продуктов реакции (о соотношении элиминирования и замещения см. разд. Г, 3.1.1).

г) Поскольку в случае S_N1 -реакций ионы должны быть сольватированы, большое влияние на скорость реакции оказывает сольватирующая способность растворителя (разд. Г, 2.2.1).

д) Энтропии активации (в калориях на моль, отнесенных к обратной температуре в Кельвинах) S_N1 -реакций, как правило, близки к нулю, так как при образовании промежуточного карбкатиона не возникает стерических затруднений (см. разд. В, 3).

2.1.2. Бимолекулярное нуклеофильное замещение (S_N2)

При этом типе реакций разрыв и образование связи протекают одновременно и непрерывно. Реагент Y приближается к поляризованной молекуле $R-X$ с электростатически наиболее выгодной стороны и на определенном расстоянии вступает во взаимодействие с RX . Одновременно с этим процессом увеличивается расстояние между R и X . При этом молекула проходит через такое переходное состояние, в котором Y связан еще не очень прочно, а X еще не полностью освободился от остатка:



Это переходное состояние обладает наибольшей энергией по всем координатам реакции (см. рис. 105).

Для S_N2 -реакций ниже перечислены характерные признаки.

а) Скорость всей реакции определяется скоростью протекания стадии, в которой участвуют оба реагента Y и RX . Поэтому реакция подчиняется уравнению скорости реакций второго порядка:

$$-\frac{d[RX]}{dt} = k_2 [RX] [Y]. \quad (Г.2.7)$$

Повышение концентрации Y сильно увеличивает скорость реакции.

б) Во всех стадиях реакции центральный углеродный атом сохраняет все свои связи с другими группами; поэтому оптическая активность асимметрического атома углерода полностью сохраняется. При этом образуется оптический изомер, относящийся к ис-

ходному соединению, как предмет к зеркальному изображению (*обращение конфигурации, инверсия*). Весь процесс можно наглядно представить, если сравнить его с выворачиванием зонтика (рис. 111). Таким образом, при S_N2 -реакциях, где принимает участие оптически активный атом углерода, как правило, имеет место *вальденовское обращение*¹⁾.

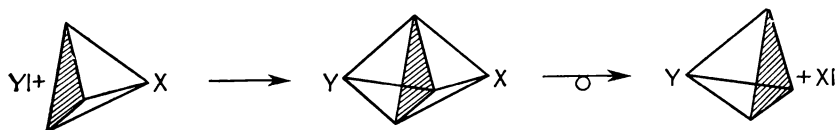


Рис. 111. Пространственное протекание S_N2 -реакций.

в) При S_N2 -реакциях в противоположность S_N1 -реакциям, подобрав подходящие условия, можно избежать образования как олефинов, так и продуктов перегруппировки.

г) Энтропия активации S_N2 -реакций в большинстве случаев отрицательна, так как переходное состояние представляет собой структуру с высокой степенью упорядоченности, образованию которой препятствуют значительные пространственные затруднения.

2.2. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ХОД НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Реакции, протекающие исключительно либо по S_N1 -, либо по S_N2 -типам, представляют собой идеальные случаи, которые, подобно соединениям с идеальными ионными или ковалентными связями, практически встречаются редко. Большинство реакций нуклеофильного замещения относится к промежуточному типу (пограничный случай, Border line cases), для которого ни порядок, ни молекулярность реакции не относятся точно к тому или иному типу. Наглядно, хотя и не совсем правильно, можно представить эти случаи как «смесь» чистых S_N1 - и S_N2 -реакций.

Насколько преобладает механизм S_N1 - или S_N2 в известной степени можно предсказать, учитывая факторы, о которых идет речь в разд. Г.2.2.2. Для препаративной работы особенно важно иметь возможность сдвинуть равновесие данной реакции путем выбора подходящих условий реакции (прежде всего растворителя и катализатора) в сторону S_N1 - или S_N2 -типа, так как характер продуктов реакции сильно зависит от ее механизма. Так, степень протекания элиминирования в качестве побочной реакции

¹⁾ Поэтому в S_N2 -реакциях не может участвовать третичный углеродный атом бициклических соединений (см., например, табл. 60, примечание «а», соединения I и III), поскольку в этих соединениях вальденовское обращение невозможно без разрыва цикла.

(разд. Г,3.1.1) при мономолекулярном замещении, как правило, иная, чем при бимолекулярном. При S_N2 -реакциях, подобрав подходящие условия, можно избежать образования и продуктов элиминирования, и продуктов перегруппировки, тогда как при S_N1 -реакциях достичь этого обычно невозможно.

В результате замещения также получают в зависимости от типа реакции разные конечные продукты, если протекают конкурентные реакции различных нуклеофильных реагентов или если эти реагенты бифункциональны. Этот вопрос более подробно рассмотрен в разд. Г,2.3.

2.2.1. Влияние растворителей и катализаторов

На реакции нуклеофильного замещения, подобно любой полярной реакции, оказывает влияние растворитель, хотя степень этого влияния может изменяться от реакции к реакции. Вообще говоря, в процессе химической реакции образование ионов возможно только в том случае, если они сольватируются. Для грубой оценки сольватационных свойств растворителя можно использовать его диэлектрическую проницаемость. Однако последняя — макроскопическая величина, тогда как специфическое взаимодействие между растворителем и растворенным веществом происходит в сфере действия сил межмолекулярного притяжения и отталкивания.

Наряду с неполярными растворителями ($\epsilon=0\div 2$, заметное взаимодействие отсутствует) по характеру специфического взаимодействия с растворенным веществом можно в основном различить три типа растворителей.

- 1) Растворитель с нуклеофильными и одновременно электрофильными свойствами (полярные протонные растворители).
- 2) Растворитель с нуклеофильными свойствами.
- 3) Растворитель с электрофильными свойствами.

К первой группе относятся такие важные растворители, как вода, спирты, карбоновые кислоты, аммиак. Поскольку их молекулы имеют свободные электронные пары, они могут нуклеофильно воздействовать на соединения с дефицитом электронов, а также в той же степени электрофильно воздействовать через водородные связи на соединения с избытком электронов. Эти свойства проявляются уже в том, что представители первой группы обычно ассоциированы. Поэтому в реакциях нуклеофильного замещения они могут сольватировать как катионы, так и анионы и способствовать таким образом мономолекулярному протеканию реакций замещения (S_N1).

Тенденция к образованию водородных связей растет с увеличением кислотности растворителя и поэтому, например, особенно сильно выражена у муравьиной кислоты. Многие реакции, которые в более слабо сольватирующих растворителях, например в спирте,

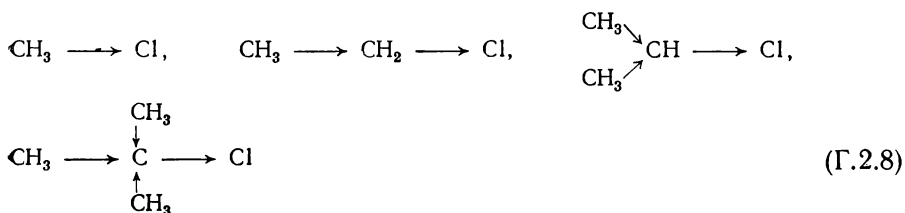
протекают по бимолекулярному механизму или относятся к пограничной области, могут при использовании в качестве растворителя муравьиной кислоты протекать по S_N1 -механизму.

В группе нуклеофильных растворителей прежде всего интересны сильнополярные соединения, так называемые *диполярные апротонные* растворители, как, например, ацетон, ацетонитрил, нитрометан, диметилформамид, диметилацетамид, тетраметилмочевина, гексаметилтриамид фосфорной кислоты, диметилсульфоксид¹⁾, тетрагидротиофен-1,1-диоксид (сульфолан), диглим, этиленкарбонат и др. Они не могут образовывать водородных связей и поэтому не способны прочно сольватировать образующийся при диссоциации анион. Вследствие этого, несмотря на их иногда очень высокие диэлектрические проницаемости, они не способствуют протеканию S_N1 -реакций. При S_N2 -реакциях, напротив, в определяющей скорости стадии (образование переходного состояния) не возникает никаких анионов; и поэтому такие реакции легко протекают в указанных растворителях.

К третьей группе относятся все кислоты Льюиса, как, например, галогениды бора, алюминия, цинка, сурьмы, ртути, меди, серебра, а также ион серебра. Они обладают особой способностью к стабилизации анионов. Впрочем, эти соединения применяются обычно не как растворители, а как катализаторы, особенно для S_N1 -реакций²⁾ (см. техническое получение алкилфторидов, разд. Г,2.5.6; синтеза изонитрилов, разд. Г,2.5.8; применение кислот Льюиса в реакции алкилирования по Фриделю — Крафтсу, разд. Г,5.1.6).

2.2.2. Влияние заместителей субстрата

Подобно тому как ион может быть стабилизирован посредством внешнего воздействия (растворитель), возможна и внутренняя стабилизация иона. Рассмотрим нуклеофильное замещение для следующих соединений:



Известно, что метильные группы благодаря своему индукционному (+I)-эффекту, возрастающему от метилхлорида до

¹⁾ Свойства диметилсульфоксида как растворителя и реагента см.: *Martin O. Nauthal H., Dimethylsulfoxid.* — Berlin: Academie-Verlag, 1971.

²⁾ Стабилизация катиона в этом случае осуществляется путем взаимодействия с реагентом или растворителем.

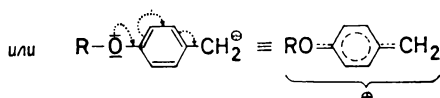
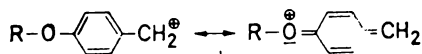
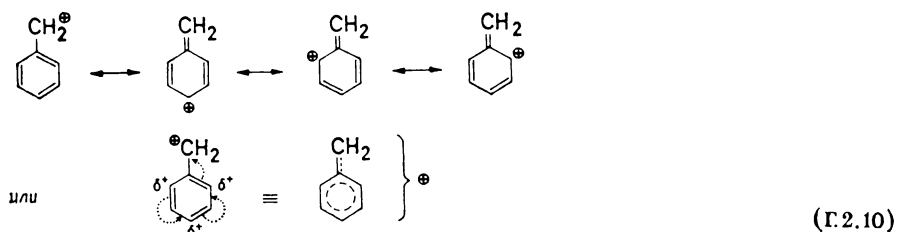
трет-бутилхлорида, в известной степени вытесняют ион галогена из молекулы. Образующийся по S_N1 -реакции карбониевый катион испытывает стабилизацию вследствие этого же эффекта, например:



Соответственно с этим при переходе от метила к *трет*-бутилу увеличивается тенденция к протеканию S_N1 -реакций. Соединения с третичными алкильными радикалами обычно вступают в реакции мономолекулярного замещения, соответствующие соединения с первичными алкильными радикалами, напротив, склонны реагировать по бимолекулярному механизму. Для соединений с вторичными радикалами имеют место пограничные случаи (разд. Г,2.2)¹⁾, которые можно перевести в область S_N1 -реакций, подбирая такие сильно сольватирующие растворители, как вода, муравьиная кислота (разд. Г,2.2.1).

Количественные данные о влиянии заместителей в субстрате на тип реакции нуклеофильного замещения приведены в табл. 29 на примере сольволиза²⁾ бромистых алкилов.

Совершенно аналогично растет склонность к S_N1 -реакциям в ряду бензил-, дифенилметил-, трифенилметил- или бензил-, 2-метоксибензил-, 2,4-диметоксибензилгалогенидов. В этих случаях атом галогена вследствие мезомерного эффекта, действующего на центральный углеродный атом (+M-эффекта), может легче отщепиться в виде аниона, поскольку остающийся катион стабилизируется:



¹⁾ Аналогичная картина наблюдается и в случае реакций ионного элиминирования (разд. Г,3.1.1).

²⁾ При сольволизе растворитель одновременно является нуклеофильным реагентом.

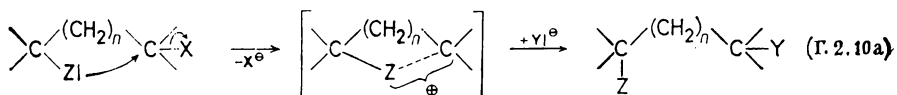
Таблица 29

Влияние алкильных групп на тип реакции (сольволиз алкилбромидов в 80%-ном спирте, 55 °С)

Соединение	S_N1 $k_1 \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$	S_N2 $k_2 \cdot 10^5, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	k_2/k_1
Метилбромид	0,349	2040	5840
Этилбромид	0,139	171	1230
Изопропилбромид	0,237	4,99	21
трет-Бутилбромид	1010	Очень мала	~ 0

(Напишите подобные схемы для других перечисленных соединений.) Заместители с $-I$ - и $-M$ -эффектами совершенно не обладают таким стабилизирующим действием на катион и поэтому не способствуют протеканию реакций по S_N1 -типу. Влияние заместителей в субстрате на протекание S_N2 -реакций не проявляется столь наглядно.

Кроме непосредственного сопряжения заместитель может оказывать влияние на реакционный центр путем сопряжения через пространство, если он занимает пространственно-благоприятное для этого положение:



Нуклеофилы Z , входящие в состав молекулы ($\text{R}-\overline{\text{O}}-$, $\text{R}-\overline{\text{S}}-$, $\text{R}_2\overline{\text{N}}-$, галоген, арил), повышают скорость отщепления уходящей группы X (эффект действия соседних групп). Более подробно о стереохимических следствиях этого эффекта можно справиться в учебниках по органической химии.

В винил- и арилгалогенидах галоген может быть нуклеофильно замещен лишь в гораздо более жестких условиях, чем в алкилгалогенидах. Кроме того, эта реакция протекает по другому механизму (см. разд. Г.5.2.1).

Наряду с влиянием электронных факторов для хода реакции существенное значение имеет пространственное строение алкильного остатка субстрата. Для образования переходного состояния в реакции типа S_N2 нуклеофильный реагент должен уже известным способом (разд. Г.2.1.2) подойти к центральному углеродному атому со стороны, противоположной заместителю. Этот процесс, однако, затрудняется, по мере того как объемистые заместители заслоняют углеродный атом. В таком случае реакция идет очень

медленно, а при известных обстоятельствах вообще не может протекать по S_N2 -механизму.

В соответствии с этим тенденция к S_N2 -реакциям увеличивается в ряду алкилгалогенидов от третичных к вторичным и первичным. Таким образом, скорости S_N2 -реакций, приведенные в табл. 29, обусловлены как электронными (см. выше), так и пространственными факторами.

Напротив, в случае S_N1 -реакций стадия, определяющая скорость реакции (образование карбониевого иона), не влечет за собой никаких дополнительных пространственных требований, а, напротив, в пространственно-затрудненных системах вызывает уменьшение «стерического напряжения»: из тетраэдрического исходного соединения образуется плоский тригональный карбониевый ион. Угол между связями при углеродном атоме увеличивается от ~ 110 до $\sim 120^\circ$, таким образом, заместители могут дальше отодвинуться друг от друга. Поэтому S_N1 -реакции предпочтительны как раз для пространственно-затрудненных систем, например для бромистого *трет*-бутила.

2.2.3. Влияние замещаемых групп X

Заместитель X в ходе S_N -реакций удаляется из соединения $R-X$ вместе с двумя электронами, участвующими в образовании связи. Разрыв связи в результате реакции протекает тем легче, чем беднее энергией удаляющийся остаток (очень часто удаляется сольватированный анион). В ряду $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ стабильность аниона увеличивается, так как поляризуемость электронной оболочки в этой последовательности облегчается, т. е. заряд аниона распределяется на большем пространстве¹⁾. Подобным же образом сульфонил-анион серной или сульфоновой кислоты обладает низкой энергией, так как отрицательный заряд мезомерно делокализован по всей сульфонильной системе²⁾.

Для препаративной цели, например, для получения нитрилов или нитропарафинов, как правило, лучше использовать более реакционноспособные алкилиодиды, чем алкилбромиды или хлориды. Особо сильными алкилирующими средствами являются эфиры серной или сульфоновой кислоты.

¹⁾ В первом приближении стабильность подлежащего элиминированию аниона тем выше, чем более слабым основанием он является. Ион I^- обладает менее основным характером, чем ион Cl^- (иодистый водород — более сильная кислота, чем хлористый водород). Ионы OH^- , OR^- и пр. являются гораздо более сильными основаниями, чем галогенид-ионы, и при реакциях замещения вообще не образуются.

²⁾ Способность группы X отщепляться от молекулы $R-X$ в виде аниона в реакциях нуклеофильного замещения по аналогии с нуклеофильностью называется *нуклеофогностью* [*fugare* (лат.) — улетать]. Высокой нуклеофогностью обладают, как отмечалось выше, тозилаты и иод, наименьшую нуклеофогность проявляет фтор.

Таблица 30

Относительная реакционная способность нуклеофильных реагентов при взаимодействии с метилтозилатом и метилиодидом в метаноле при 25 °C

Нуклеофильный реагент	$k_{\text{CH}_3\text{OTs}}/k_{\text{CH}_3\text{I}}$
N_3^-	6,6
Cl^-	2,8
Br^-	0,72
SCN^-	0,28
I^-	0,13

Относительная реакционная способность этих соединений зависит не только от характера замещаемой группы X, но также от растворителя (разд. Г,2.2.1) и нуклеофильности реагента. Так, при $\text{S}_{\text{N}}2$ -реакциях замещение в соединениях, в которых уходящая группа X легко поляризуема, происходит быстрее, если реагент легкополяризуемый¹⁾ (например, I^-). Уходящая группа со слабополяризуемым гетероатомом (например, *p*-толуолсульфонат, TsO^-) быстрее вытесняется слабополяризуемым, но сильноосновным реагентом²⁾ (табл. 30)³⁾.

Ионы OH^- , OR^- , NH_2^- , NHR^- и др. в отличие от перечисленных выше ионов (см. табл. 30) настолько богаты энергией, что вытеснение их из молекулы в виде аниона в ходе реакции замещения, как правило, невозможно. Следовательно, реакция спирта с иодидами с образованием алкилиодида в щелочном растворе протекать не может. Напротив, в кислом растворе протекает нуклеофильное замещение через стадию протонизации гидроксильной группы (образование оксониевой соли), так что отщепляется энергически бедная молекула воды:



Это справедливо и для других групп этого типа.

Механизм реакции нуклеофильного замещения может зависеть от структуры уходящей группы X.

¹⁾ Согласно терминологии Пирсона, «мягкие» основания (см. примечание 3).

²⁾ Согласно терминологии Пирсона, «жесткие» основания (см. примечание 3).

³⁾ По Пирсону, «мягкие» основания быстрее взаимодействуют с соединениями, представляющими собой «мягкие» кислоты (Льюиса) в то время как «жесткие» основания быстрее замещают «жесткие» субстраты [Pearson R. G., Songstad J. J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 1927; Angew. Chem., 1967, 79, 966].

По мере того как уменьшается энергия группы, отщепляющейся при реакции замещения, должна не только возрасти скорость реакции, но и процесс разрыва связи должен превалировать над процессом образования связи, т. е. реакция должна все более приближаться к S_N1 -типу. Особо сильную тенденцию к реакциям отщепления проявляет diaзониевая группа; мономолекулярное отщепление протекает с выделением азота (разд. Г,8.2.1 и Г,8.3.1).

2.2.4. Нуклеофильные свойства реагентов

В ходе нуклеофильного замещения между реагентом и субстратом образуется связь, причем оба электрона связи поставляются реагентом. Такое замещение протекает тем легче, чем больше нуклеофильность реагента, т. е. его способность отдавать электроны. Для оценки нуклеофильности (нуклеофильной силы) различных реагентов может служить константа скорости реакций этих реагентов с одним и тем же субстратом.

Определение нуклеофильности реагентов (разд. Г,2.1) аналогично определению основности по Бренстеду или Льюису (разд. В,2), и при этом следует ожидать определенной зависимости между нуклеофильностью и основностью. Правда, основность характеризуется термодинамическим *равновесием* электронодонора с протоном H^+ , в то время как нуклеофильность определяется *скоростью взаимодействия* реагента с более или менее положительно заряженным углеродным (или каким-либо другим) атомом. Наряду с основностью нуклеофильность реагента определяют еще и другие его свойства, из которых важнейшим является поляризуемость¹⁾. Высокая нуклеофильность реагента может быть следствием как его высокой основности, так и высокой поляризуемости. Относительное влияние основности и поляризуемости на нуклеофильность нельзя характеризовать некоторой константой; оно зависит в общем от структуры субстрата и от растворителя. При этом не существует никакой общепринятой шкалы для оценки нуклеофильности, и поэтому приводимые значения нуклеофильности реагентов различны, так как они определяются относительно разных электрофильных субстратов и в различных средах.

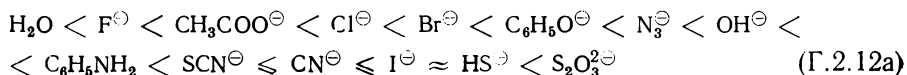
При S_N2 -реакциях такие легкополяризуемые реагенты, как сульфид-, меркаптид-, роданид- и иодид-ионы, обладают высокой нуклеофильностью и в протонных, и в апротонных полярных растворителях. Напротив, нуклеофильность слабее поляризуемых, но более основных ионов (ацетат-, фторид-, хлорид-ионов) чрезмерно возрастает, если от полярного протонного растворителя перейти к дипольному апротонному. Это объясняется тем, что эти ионы в

¹⁾ Кроме того, большое значение могут иметь также пространственные эффекты (см. ниже).

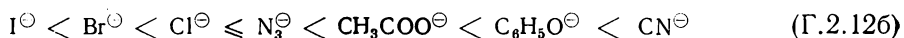
диполярном апротонном растворителе менее сольватированы (разд. Г,2.2.1), вследствие чего их можно рассматривать как «чистые» (несольватированные) ионы, и их общая основность по отношению к субстрату должна возрасти. В полярных протонных растворителях (например, в воде или спирте), напротив, эти ионы образуют с молекулами растворителя водородные связи, благодаря чему нуклеофильные реагенты действуют как акцепторы; их нуклеофильность снижается на величину, равную этому взаимодействию, в результате чего затрудняется нуклеофильная атака субстрата.

Способность выступать в роли акцептора при образовании водородных связей возрастает с увеличением заряда иона, т. е. в ряду от иодида к фториду и от меркаптида к алкоголяту.

Реагенты по возрастанию их нуклеофильности можно расположить в следующий ряд (в S_N2 -реакциях с метилбромидом или метилиодидом в водной или метанольной среде):



Напротив, в диметилформаamidных растворах такой ряд будет выглядеть так:



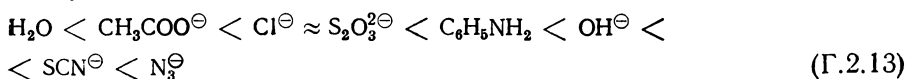
Расположение реагентов в последнем ряду совершенно отлично от расположения в первом, например реакционная способность галогенид-ионов обратна реакционной способности этих ионов, приведенных в ряду (Г,2.12a).

Эти соотношения усложняются еще и из-за того, что ионные нуклеофильные реагенты (вступающие в реакцию в виде солей) действуют как нуклеофилы, если они представляют собой свободные ионы, в то время как ионные пары (например, $\text{Li}^+ \text{Br}^-$) практически не реагируют. В экспериментально наблюдаемую брутто-скорость реакции нуклеофильного замещения вносит также свой вклад константа диссоциации реагирующих солей в данном растворителе. В то же время степень диссоциации возрастает с полярностью (в первом приближении можно принимать во внимание величину) катиона и аниона. Таким образом, KI диссоциирован сильнее, чем LiBr, а LiBr сильнее, чем LiCl.

Влияние полярности на диссоциацию алкилгалогенидов в диполярных апротонных растворителях, таким образом, как раз противоположно собственной реакционной способности галогенид-ионов, так что последовательность реагентов в ряду (Г.2.126) может быть замаскирована из-за эффектов диссоциации (см. оригинальную литературу в конце главы).

Нуклеофильные реакции, протекающие по S_N1 -механизму, как и следовало ожидать, обнаруживают иную закономерность в проявлении реакционной способности по сравнению с реакциями типа S_N2 . В водно-ацетоновых растворах для некоторых реагентов по-

лучен следующий ряд нуклеофильности по трифенилметил-катиону:



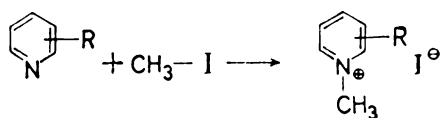
Различие в реакционной способности для нуклеофилов внутри этого ряда является функцией реакционной способности ионов карбения. Очень нестабильные алкил-катионы, образующиеся в качестве промежуточных продуктов при $\text{S}_{\text{N}}1$ -реакциях насыщенных алифатических соединений, обладают высокой реакционной способностью и незначительной селективностью. Они одинаково быстро реагируют с менее или более нуклеофильными партнерами, в то время как в случае реакций стабилизированных в результате мезомерных эффектов бензил- и аллилкатионов селективность последних возрастает. Например, *трет*-бутилкатион при $\text{S}_{\text{N}}1$ -реакциях *трет*-бутилхлорида в водно-ацетоновой среде взаимодействует с азид-ионом только в 15 раз быстрее, чем в водных растворах, в то время как взаимодействие бензгидрил-катиона с азид-ионом в ~ 60 раз, а трифенилметил-катиона даже в 11 000 раз быстрее, чем в воде.

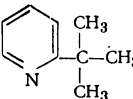
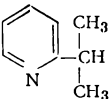
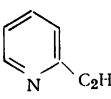
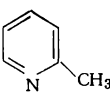

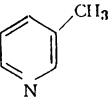
Большое влияние на скорость реакций нуклеофильного замещения оказывает также пространственное строение реагента. Так, скорости кватернизации различных алкилпиридинов отличны от скорости кватернизации пиридина, что можно видеть из табл. 31.

Таким образом, пиридин атакуется быстрее, чем любой из 2-алкилпиридинов, хотя основность пиридина меньше. В случае 3-метилпиридина пространственных затруднений нет (почему?), поэтому его более высокая основность по сравнению с пиридином обуславливает также большую скорость реакции.

Таблица 31

Относительные скорости кватернизации алкилпиридинов метилиодидом согласно реакции

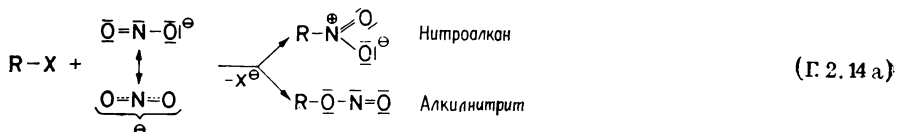


						
$k_{\text{отн}}$	1	300	950	2020	4300	8900
Относительная основность	1	1,02	1,6	1,6	0,3	0,76

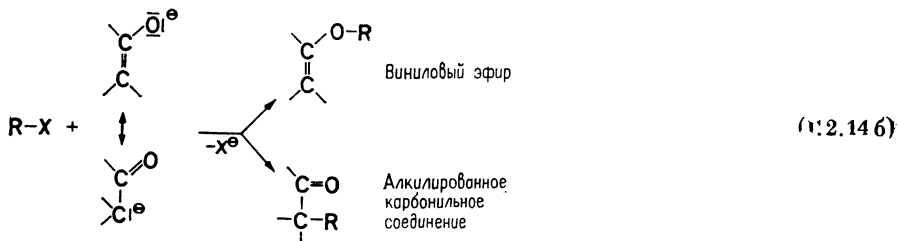
Особенно сильное влияние на скорость реакции оказывает присутствие пространственных затруднений одновременно и у реагента, и у субстрата.

2.3. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ С АМБИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Некоторые важные в препаративном отношении нуклеофильные реагенты обладают не одним, а несколькими реакционными центрами. Их называют *амбифункциональными* или *амбидентными* реагентами. Замещение, протекающее с участием таких нуклеофилов, часто приводит к смеси продуктов реакции. Важнейшими амбидентными реагентами с двумя реакционными центрами являются нитрил- и цианид-ионы, а также фенолят- и енолят-ионы. При взаимодействии алкилгалогенида с нитрилом образуется не только нитроалкан, но также и алкилнитрит. Алкилирующий агент атакует в одном случае атом кислорода, а в другом — атом азота:



Из енолятов (соответственно фенолятов) образуются наряду с О-алкилированными также и С-алкилированные соединения:



Относительная нуклеофильность обоих центров, а вместе с ней и соотношение продуктов реакции определяются не только распределением электронной плотности (а также основностью обоих реакционных центров) в амбидентном реагенте и поляризуемостью реагирующих атомов; она зависит также и от таких внешних факторов, как растворитель и структура реагирующего субстрата RX (этот вопрос уже излагался в предыдущем разделе на примере простых нуклеофильных реагентов).

Сильное влияние растворителя на состав продуктов реакции становится очевидным, например, при алкилировании фенолята аллилбромидом. В диметило-

вом эфире этиленгликоля, являющимся апротонным растворителем, образуется аллилфениловый эфир (О-алкилирование) с выходом до 100%; напротив, в феноле — протонный растворитель — образуется 77% С-аллилфенола и только 23% эфира. Подобные соотношения наблюдают также при алкилировании енолятов С—Н-кислотных карбонильных соединений (разд. Г,7.2.9.2).

Причину различной нуклеофильности С- и О-атомов, видимо, следует искать в различной сольватации в обоих растворителях. В протонных растворителях атом кислорода как центр наибольшей электронной плотности сильно сольватирован благодаря образованию водородных связей и как следствие его нуклеофильная реакционная способность сильно снижена (см. также разд. Г,2.2.4). При этом реакция протекает преимущественно по менее сольватированному и вместе с тем более нуклеофильному атому углерода. В апротонных полярных растворителях, напротив, кислородный атом фенолята менее сольватирован; в результате его основные свойства при взаимодействии с алкилирующим агентом более полно проявляются, так что в этом случае преимущественно протекает О-замещение.

Соотношение обоих продуктов реакции зависит также от субстрата. При проведении бимолекулярного алкилирования енолятионов различными алкилгалогенидами доля О-алкилированного продукта реакции увеличивается в ряду $I < Br < Cl$ (разд. Г,7.2.9.2). Следовательно, с увеличением поляризуемости X возрастает реакционная способность легкополяризуемых атомов, в данном случае атома углерода в амбидентном реагенте (разд. Г,2.2.3).

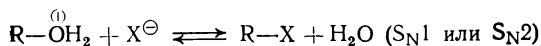
Наряду с уходящей группой на соотношение продуктов реакции при нуклеофильном замещении амбидентного аниона большое влияние оказывает также природа алкильного радикала в субстрате RX. Так, например, при взаимодействии нитрита серебра с алкилбромидом в диэтиловом эфире выход нитроалканов падает при переходе от первичного к третичному галогениду, и одновременно соответственно увеличивается выход эфира азотистой кислоты. Очевидно, это является следствием изменения механизма реакции в указанном направлении, что, как это изложено в разд. Г,2.2.4, влечет за собой изменение относительной нуклеофильности реагентов. В то время как первичные алкилгалогениды при S_N2 -реакции преимущественно атакуют атом, обладающий высокой поляризуемостью (низкой электронной плотностью), третичные алкилгалогениды реагируют в общем по S_N1 -механизму, причем промежуточный катион преимущественно реагирует с атомом, обладающим наибольшей электронной плотностью (низкой поляризуемостью), так как этот атом в состоянии сильнее электростатически притянуть образующийся карбокатион.

Для веществ, реагирующих по некоторому промежуточному (между S_N1 и S_N2) механизму, можно, как это подробно рассмотрено в разд. Г,2.2.1, путем подходящего подбора растворителей и электрофильных катализаторов сместить механизм реакции в ту или иную сторону и вместе с тем в известных границах повлиять на соотношение продуктов реакции (разд. Г,2.5.7 и Г,2.5.8).

2.4. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В СПИРТАХ И ПРОСТЫХ ЭФИРАХ

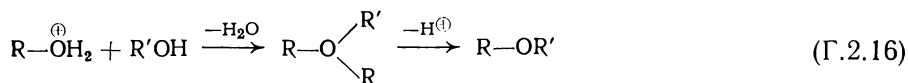
Как было уже обосновано в разд. Г,2.2.3, нуклеофильная замена гидроксильной или алкоксильной группы возможна только после предварительной протонизации¹⁾. По этой причине все реакции нуклеофильного замещения в спиртах или простых эфирах катализируются кислотами.

Для спиртов важнейшей реакцией замещения является этерификация неорганическими кислотами²⁾:



где НХ — галогеноводородная, серная, азотная или борная кислоты.

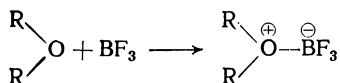
Кислотный гидролиз алкилгалогенидов, алкилсульфатов и других эфиров описывается теми же уравнениями реакций в обратном направлении. Эти процессы обсуждаются в разд. Г,2.5.1. Важнейшими побочными продуктами являются олефины (вследствие элиминирования; см. разд. Г,3.1.4) и простые эфиры. Простой эфир может образоваться в результате взаимодействия с находящимся в реакционной смеси спиртом, который также может выступать как нуклеофильный агент:



Повышение температуры благоприятствует и образованию эфира, и элиминированию. Избыток спирта способствует образованию эфира, избыток кислоты — этерификации. Степень эфиробразования зависит, кроме того, от структуры спирта: тенденция к образованию симметричного простого эфира у третичных спиртов ничтожна из-за пространственных затруднений.

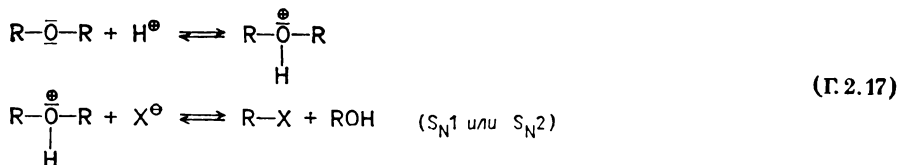
Реакция образования простых эфиров также обратима, и обычно очень инертные простые эфиры можно расщепить в присутствии лишь сильных кислот. При этом эфир сначала протонируется,

¹⁾ Опиевые соли могут образовываться также с кислотами Льюиса (ZnCl_2 , BF_3), например:



²⁾ Получение эфиров азотистой кислоты обсуждается в разд. Г,8.

а во второй стадии нуклеофильно замещается анионом кислоты



Этот процесс совершенно аналогичен этерификации спиртов неорганическими кислотами [уравнение (Г.2.15)].

2.4.1. Замещение гидроксильной группы в спиртах на остаток неорганической кислоты

Наиболее простой метод образования алкилгалогенидов из спиртов заключается во взаимодействии спиртов с галогеноводородными кислотами:



Реакционная способность галогеноводородных кислот понижается в ряду $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$ [уменьшаются сила кислоты и нуклеофильность анионов, см. уравнение (Г.2.12а)].

Реакции с иодистоводородной и бромистоводородной кислотами осуществляются в большинстве случаев легко, тогда как хлористоводородная кислота уже настолько малоактивна, что в присутствии ее водных растворов без трудностей этерифицируются только наиболее реакционноспособные спирты (третичные и бензиловые). В некоторых случаях необходимо создать по возможности более высокую концентрацию хлористого водорода путем насыщения спирта газообразным HCl и даже проводить реакцию в запаянной ампуле при повышенной температуре. Прибавление безводного хлористого цинка повышает реакционную способность как спирта, так и соляной кислоты.

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

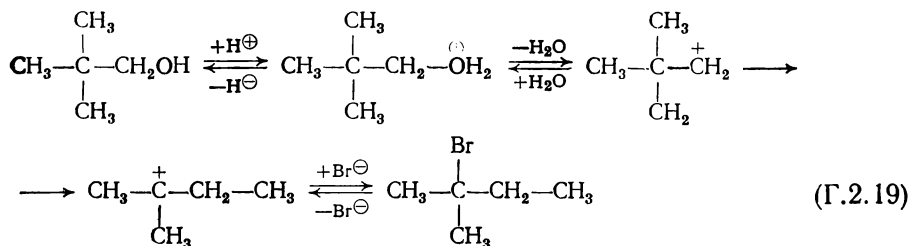
Поскольку при этерификации спиртов неорганическими кислотами речь идет о типично равновесной реакции, то из закона действия масс вытекают следующие возможности оптимизации выхода: а) увеличение концентрации одного из двух реагентов; б) удаление продуктов реакции.

Образующуюся при этерификации воду можно удалять из реакционной смеси с помощью водоотнимающих средств (например, добавляя концентрированную серную кислоту) или иногда отгонкой в виде азеотропной смеси (разд. А.2.3.5). Не рекомендуется применять серную кислоту в качестве водоотнимающего средства при этерификации вторичных и третичных спиртов, так как при этом легко могут образоваться олефины. По той же причине при этерификации этих спиртов работают при возможно более низкой температуре.

В случае низших алкилгалогенидов можно также часто отгонять образующийся эфир, поскольку он обладает более низкой температурой кипения, чем спирт (почему?). Иногда эфир может быть удален из равновесной системы экстракцией (экстрактивная этерификация, см. разд. Г.7.1.5.1).

Иодистый водород может действовать как восстановитель на образовавшийся иодистый алкил, причем образуется углеводород [см. уравнения (Г.1.18)]. Эта реакция особенно легко протекает для третичных спиртов. Поэтому для получения алкилиодидов лучше исходить из спирта, иода и красного фосфора (табл. 33) или же использовать замещение по Финкельштейну (разд. Г.2.5.6).

Если структура спирта обуславливает протекание реакции главным образом по S_N1 -механизму, то наряду с образованием олефина особенно следует ожидать перегруппировок в качестве побочных реакций. Именно эти побочные реакции происходят при перегруппировке вторичных спиртов: спирт, содержащий OH -группу у 2-го атома углерода, превращается в 3-галогенид. Для разветвленных в α -положении первичных и вторичных спиртов перегруппировка становится даже основной реакцией, так что образуются третичные алкилгалогениды [уравнение Г.2.4), разд. Г.9)], например:



В этих случаях галогениды лучше всего получать, используя PX_3 в пиридине или же через соответствующие тозилаты (разд. Г.2.5.6).

Общая методика этерификации спиртов бромистоводородной кислотой (табл. 32). К 1 молю соответствующего первичного спирта добавляют при охлаждении 0,5 моля концентрированной серной кислоты, а затем 1,5 моля 48%-ной (постоянно кипящей) бромистоводородной кислоты и доводят смесь до кипения. Этерификацию вторичных и третичных спиртов осуществляют без прибавления серной кислоты, чтобы предупредить образование олефинов.

Таблица 32

Этерификация спиртов бромистым водородом

Продукт реакции	Т. кип., ^а °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Способ обра- ботки	Примечания
1-Бромэтан	38	1,4239	1,4586	90	А	Приемник охлажда- ют ледяной во- дой
1-Бромпропан	71	1,4341	1,3539	80	А	
2-Бромипропан	59	1,4251	1,425	80	А	В отсутствие сер- ной кислоты
1-Бромпропен-2 (аллил- бромид)	70	1,4689	1,432	80	А	То же
1-Бромбутан	100	1,4398	1,2829	80	Б	
2-Бромбутан	91	1,435	1,2556	80	А	» »
1-Бром-2-метилпропан (изобутилбромид)	92	1,437	1,256	80	А	
трет-Бутилбромид	73	1,4283	1,2220	60	А	» »
1-Бромпентан	129	1,4446	1,219	80	Б	
1-Бромгексан	154	1,4478	1,175	80	Б	
Бромциклогексан	164	1,4956		65	Б	» »
1-Бромгептан	59 (10)	1,4506	1,140	80	Б	
1-Бромоктан	93 (22)	1,4526	1,112	80	Б	
1-Бромдекан	118 (16)	1,4559	1,0683	90	Б	
1-Бромдодекан	148 (16)	1,4581	1,0382	90	Б	
1-Фенил-2-бромэтан	98 (14)	1,556	1,359	70	Б	
1,3-Дибромпропан	167	1,5233	1,9822	80	Б	
1,4-Дибромбутан	98 (12)	1,5175	1,8080	80	Б	

^а Цифры в скобках указывают давление (мм рт. ст.), которому соответствует данная температура кипения.

Способ А. Низкокипящие алкилбромиды отгоняют непосредственно из реакционной смеси (20-сантиметровая колонка Вигре, нисходящий холодильник, скорость перегонки 2—3 капли/с).

Способ Б. Для получения труднолетучих алкилбромидов реакционную смесь кипятят 6 ч с обратным холодильником. Затем перегоняют с водяным паром и отделяют алкилбромид с помощью делительной воронки.

Очистка продуктов реакций, полученных способами А и Б. Сырой продукт два раза осторожно встряхивают (опасность образования эмульсии!) с концентрированной серной кислотой, по возможности охлаждая (объем кислоты должен быть в 5 раз меньше объема продукта), или с равным объемом концентрированной соляной кислоты, чтобы удалить образовавшийся в качестве побочного продукта простой эфир. Промывают сырой бромид водой, а если очищаемый алкилбромид кипит при температуре выше 100 °С, то двумя порциями по 75 мл

40%-ного водного метанола. Затем продолжают промывать раствором бикарбоната натрия для нейтрализации остатков кислоты и еще несколько раз водой, сушат хлористым кальцием и фракционируют на 20-сантиметровой колонке Вигре.

Внимание! Проводя очистку с помощью делительной воронки, всегда следует проверить, в каком слое находится алкилбромид (разд. А.2.5.2.1)!

Методика пригодна для синтеза в полумикроколичествах.

Алкилхлориды могут быть получены принципиально таким же путем (при этом на 1 моль спирта добавляют 2 моля концентрированной соляной кислоты и 2 моля безводного хлорида цинка): Norris J. F., Taylor H. B. J. Am. Chem. Soc., 1924, 46, 753—757.

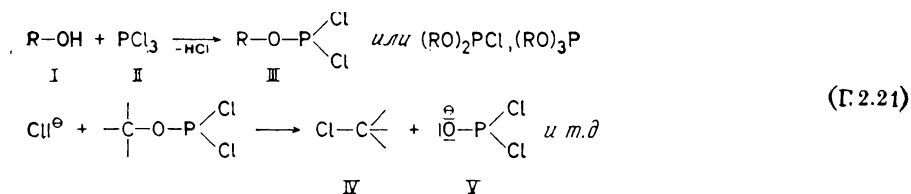
Получение *трет-бутилхлорида*: Норрис Дж., Оллестед А. В сб.: Синтезы органических препаратов. Сб. 1.—М.: ИЛ, 1949. с. 482.

В промышленности метил- и этилхлориды получают из соответствующих спиртов (метанола и этанола) действием хлористого водорода. Важнейшие методики получения и данные о применении этих веществ см. в разд. Г,1 (табл. 24).

Алкилгалогениды, кроме того, можно получать из спиртов и неорганических галогенидов, таких, как три- или пентахлориды фосфора и тионилхлорид:



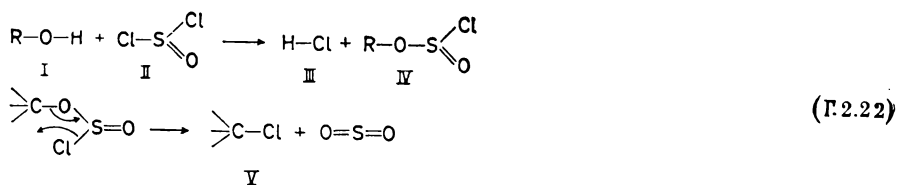
Хотя точный механизм этих реакций во всех подробностях еще не установлен, однако, по-видимому, в качестве промежуточного продукта всегда образуется сложный эфир [например, соединение III в схеме (Г.2.21)], который только во второй стадии реагирует с галогенид-ионом:



При этом галоген атакует эфир с «тыльной» стороны, так что происходит обращение конфигурации (вальденовское обращение). Аналогично происходит реакция также и с пентахлоридом фосфора.

В случае тионилхлорида возможны два различных пути: в любом случае происходит образование сложного эфира [см. схему (Г.2.22), соединение IV], который, однако, в присутствии пиридина атакуется хлорид-ионом с обращением конфигурации [аналогично схеме (Г.2.21)]; в отсутствие пиридина, напротив, образующийся сложный эфир вступает в реакцию *внутреннего нуклеофильного*

замещения (S_{Ni}), давая продукт с конфигурацией, соответствующей исходному соединению ($IV \rightarrow V$):



Поскольку при этих реакциях (а также при реакциях с участием трихлорида фосфора) вопреки приведенному выше уравнению реакции всегда образуется хлористый водород, указанные реагенты обычно берутся в избытке. При этом надо обратить внимание на то, чтобы была возможность отделить их (перегонкой) от продукта реакции. Хлорокись фосфора дает, как правило, только соответствующие эфиры фосфорной кислоты и поэтому малоприспособна для синтеза алкилгалогенидов. По той же причине в пентахлориде фосфора можно использовать лишь один атом хлора.

Получение алкилгалогенидов с помощью указанных хлорангидридов неорганических кислот в случае сильно разветвленных первичных, а также вторичных и третичных спиртов является наиболее общепринятым методом, чем непосредственная этерификация галогеноводородными кислотами. Прежде всего если работать с добавлением связывающих кислоту веществ (пиридин) и при низких температурах, то образуется меньше побочных продуктов — олефинов и продуктов перегруппировок. Кроме того, в этих условиях исключается образование иодистого водорода, который может действовать на алкилиодиды восстанавливающим образом [уравнение (Г.1.18)].

Трибромид и трииодид фосфора можно получать при взаимодействии красного фосфора с соответствующими галогенами. Этот метод особенно удобно применять для получения алкилиодидов.

Общая методика получения алкилиодидов исходя из спирта, иода и красного фосфора (табл. 33). Прибор для реакции состоит из круглодонной колбы, снабженной насадкой Тилепапе (рис. 65) с обратным холодильником. В насадку помещают пористый вкладыш, в котором находится 0,5 моля иода. В круглодонную колбу прибавляют 1 моль соответствующего спирта (абсолютного)¹⁾ и 0,33 моля красного фосфора. Затем нагревают до кипения. Добавление раствора иода регулируют краном на насадке Тилепапе и таким образом контролируют скорость реакции. Выделяющегося при реакции тепла иногда достаточно для отгонки спирта. После окончания реакции смесь можно обрабатывать следующим образом:

Способ А. Если продукт реакции кипит при температуре ниже 100 °С, то его отгоняют прямо в насадку Тилепапе, откуда его можно извлечь через боковой отвод, промывают небольшим количеством воды, сушат сульфатом магния и перегоняют.

¹⁾ Осушка спиртов см. разд. Е.

Таблица 33

Алкилиодиды, полученные исходя из спирта, иода и красного фосфора

Продукт реакции	Т. кип. ^а , °С	n_D^{20}	Выход, %	Способ обработки
Иодметан	42,5	1,5320	80	А
Иодэтан	72	1,5140	80	В или А
1-Иодпропан	102	1,5050	80	В
2-Иодпропан	89	1,4996	80	А
1-Иодбутан	130	1,5006	80	В или Б
1-Иодгексан	60 (13)	1,4926	80	Б или В
Иодциклогексан	82 (20)	1,5475	80	В или Б
2-Иодоктан	92 (12)	1,4888	90	Б или В

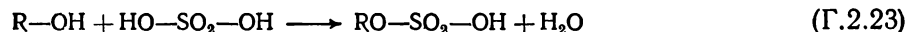
^а Цифры в скобках указывают давление (мм рт. ст.), которому соответствует данная температура кипения.

Способ Б. В случае высших алкилиодидов охлажденную реакционную смесь разбавляют водой, отделяют органический слой, а водную фазу экстрагируют эфиром. Органический слой и эфирные вытяжки объединяют, сушат сульфатом натрия, отгоняют эфир, а остаток фракционируют.

Способ В. В большинстве случаев рекомендуется перегонка продукта реакции с водяным паром. Полученный отгон экстрагируют эфиром, экстракт сушат и фракционируют.

Для проведения синтеза с полумикроколичествами следует отказаться от насадки Тилепапе и проводить реакцию в круглодонной колбе с обратным холодильником.

В лабораториях непосредственная этерификация других неорганических кислот проводится реже. Однако в промышленности большое значение имеют эфиры серной и азотной кислот:



Натриевые соли высших первичных алкилсульфатов (часто неправильно называемые сульфонатами жирных спиртов) являются важными моющими средствами (Fewa, Gardinol).

Из спирта через кислый этилсульфат в зависимости от условий реакции можно получить диэтиловый эфир или этилен (разд. Г.2.4.2 и Г.3.1.4).

Из кислого метилсульфата (метилсерной кислоты) при нагревании получают важный метилирующий агент — диметилсульфат¹⁾:



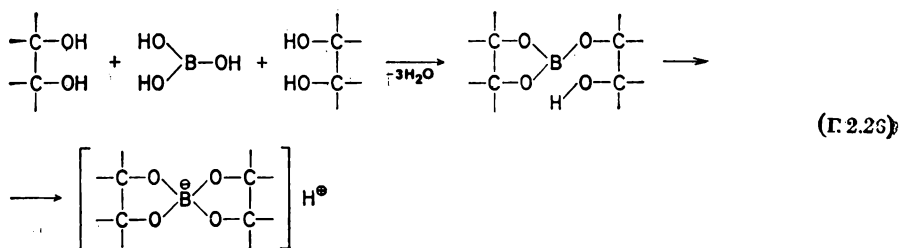
Сложные эфиры азотной кислоты с полиоксисоединениями являются важными взрывчатыми веществами: тринитрат глицерина (нитроглицерин), динитрат целлюлозы (коллодий) и тринитрат целлюлозы (пироксилин).

¹⁾ Согласно другому методу, диметилсульфат получают из диметилового эфира (табл. 34) и серного ангидрида:



Динитрат целлюлозы применяется, кроме того, как пластмасса (целлулоид) и как сырье для получения лака (нитролак).

Эфиры борной кислоты также можно получать непосредственной этерификацией борной кислоты или борного ангидрида. Такие эфиры представляют собой кислоты Льюиса, и поэтому они взаимодействуют со следующей молекулой спирта, давая комплексное соединение. Раствор образующейся при этом одноосновной кислоты проводит электрический ток лучше, чем сама борная кислота. Этот факт используется для установления относительного положения ОН-групп в циклических 1,2-гликолях (например, в сахарах), а именно для идентификации *цис*- и *транс*-изомеров; образование эфира пространственно возможно лишь в первом случае:

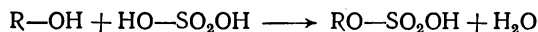


2.4.2. Образование простых эфиров из спиртов с участием кислот. Расщепление простых эфиров

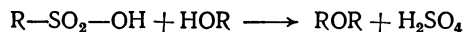
Получение простых эфиров согласно схеме (Г.2.16) из спиртов в присутствии сильных кислот находит в лаборатории незначительное применение. Оно является главным образом нежелательной побочной реакцией. В промышленности, однако, этот метод используется в широких масштабах, в частности для получения диэтилового эфира из этанола, тетрагидрофурана из бутандиола-1,4 и диоксана из этиленгликоля.

Одним из частных приложений этого метода является получение простых эфиров в газовой фазе (каталитическая дегидратация на окиси алюминия, сульфате алюминия).

Получение простых эфиров из спиртов с участием кислот можно проводить также в две стадии; при этом сначала из спирта и серной кислоты получают алкилсерную кислоту, которая затем с новой порцией спирта при повышенной температуре превращается в простой эфир:



(Г.2.27)



Поскольку алкилсерная кислота может быть получена и путем присоединения серной кислоты к олефину [уравнение (Г.4.13а)], то простые эфиры можно получать из олефинов и серной кислоты.

По той же причине в результате любой катализируемой кислотами реакции присоединения воды к олефинам в качестве побоч-

Таблица 34

Технически важные простые эфиры и их применение

Простой эфир	Применение
Диметиловый эфир ^а	Метилирующий агент → Диметилсульфат
Диэтиловый эфир	Растворитель, например смесь со спиртом — растворитель коллодия (целлулоида); очень употребительный растворитель в лаборатории; наркоз в медицинской практике
Диизопропиловый эфир ^б	Высокооктановое моторное топливо, растворитель
Тетрагидрофуран	Растворитель → Бутадиен → 1,4-Дихлорбутан [уравнение (Г.2.28)]
Диоксан	Растворитель

^а Побочный продукт при синтезе метанола из окиси углерода.^б Побочный продукт при синтезе изопропанола из пропилена и серной кислоты (табл. 59).

ного продукта образуется простой эфир. Некоторые технически важные простые эфиры перечислены в табл. 34.

В отличие от редкого использования в лабораторной практике метода получения простых эфиров из спиртов в присутствии сильных кислот расщепление этих эфиров сильными кислотами нашло широкое применение, прежде всего в аналитических целях.

Алифатические простые эфиры лучше всего расщеплять постоянно кипящей иодистоводородной кислотой (высокая реакционная способность иодистого водорода, большая легкость выделения низших алкилиодидов по сравнению с алкилбромидами, более высокая реакционная способность алкилиодидов по сравнению с алкилбромидами). Алкилароматические простые эфиры также можно расщеплять иодистоводородной кислотой. Однако при этом происходят побочные реакции (например, иодирование ароматического ядра). Диарилловые эфиры обычно не расщепляются иодистоводородной кислотой; данные эфиры идентифицируют замещением в ароматическое ядро (хлорсульфирование, см. разд. Г.5.1.4).

Вместо дорогой иодистоводородной кислоты для расщепления простых эфиров можно применять раствор (1:1) 48%-ной бромистоводородной кислоты в ледяной уксусной кислоте. Поскольку низшие алкилбромиды легколетучи, этот способ пригоден как для высших простых эфиров, так и для простых эфиров фенола с низшими алкильными остатками, если можно обойтись без определения алифатического остатка.

Расщепление простых эфиров (общая методика для качественного анализа).

Способ А. Симметричный¹⁾ алифатический эфир кипятят 3—4 ч с обратным холодильником приблизительно с пятикратным по объему количеством постоянно кипящей иодистоводородной кислоты. Затем прибавляют четырехкратный объем воды и перегоняют алкилиодид с водяным паром; органическую фазу экстрагируют небольшими порциями эфира, сушат и идентифицируют алкилиодид в виде S-алкилизотиурониевой соли (разд. Г.2.5.5).

Способ Б. Кипятят с обратным холодильником 1 ч 0,5 г простого эфира фенола с 5 мл смеси (1:1) ледяной уксусной кислоты и 48%-ной бромистоводородной кислоты. Затем выливают реакционную смесь в 20 мл воды, доводят до слабощелочной реакции при помощи раствора едкого натра и извлекают эфиром непрореагировавший эфир фенола и, возможно, присутствующий еще алкилбромид. После подкисления разбавленной серной кислотой извлекают эфиром фенол и идентифицируют его в виде подходящего производного (разд. Д.2.13).

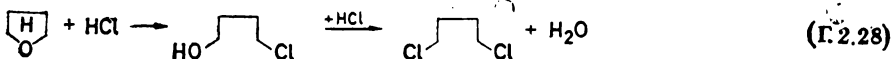
Примеры расщепления простых эфиров в препаративных целях.

1,4-Дихлорбутан из тетрагидрофурана: *Fried S., Kleene R. D. J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 2691; Reppe W., Lieb Ann., 1955, 596, 90, 118.*

1,4-Дибромбутан из тетрагидрофурана: *Fried S., Kleene R. D. J. Am. Chem. Soc., 1940, 62, 3258.*

Расщепление простых эфиров находит применение в количественном анализе для определения метоксигрупп. Образующийся при действии иодистоводородной кислоты метилиодид отгоняется и затем определяется титрованием.

В промышленности расщепление простых эфиров применяют, например, для получения 1,4-дихлорбутана из тетрагидрофурана и хлористого водорода:



1,4-Дихлорбутан служит исходным продуктом для получения найлона [уравнение (Г.2.566)].

2.5. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АЛКИЛГАЛОГЕНИДАХ, АЛКИЛСУЛЬФАТАХ И АЛКИЛСУЛЬФОНАТАХ

2.5.1. Гидролиз

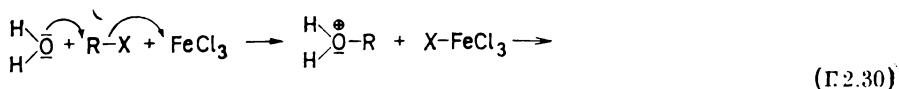
При взаимодействии с водой алкилгалогениды дают спирты и галогеноводородные кислоты (реакция, обратная образованию алкилгалогенидов):



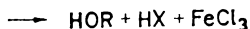
Однако вода представляет собой слабонуклеофильный реагент. Поэтому только очень реакционноспособные алкилгалогениды легко могут быть гидролизованы водой (см. ниже получение тритилового спирта).

¹⁾ Аналогично можно идентифицировать несимметричные простые эфиры, если смесь образующихся алкилгалогенидов может быть разделена перегонкой.

Поэтому надо повысить реакционную способность алкилгалогенида поляризацией связи $C-Hal$ к галогену, который хотят заместить, например, при помощи таких кислот Льюиса, как хлорное железо и др.:



(Г.2.30)



Гидролиз алкилгалогенидов можно также ускорить, добавляя щелочь. Нуклеофильность или основность гидроксил-иона гораздо выше, чем молекулы воды. Кроме этого, в щелочной среде одновременно смещается положение равновесия в сторону продуктов омыления, так как обратная реакция невозможна.

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

Спирт, образующийся при гидролизе, а также прибавляемый для гомогенизации, делает возможным протекание побочных реакций. Он находится в равновесии (которое, впрочем, сильно смещено влево) с гидроксил-ионами, так что образуются небольшие количества алкоголята, которые реагируют с алкилгалогенидом, образуя простой эфир (эту реакцию можно превратить в главную реакцию; см. синтез Вильямсона, разд. Г,2.5.2):



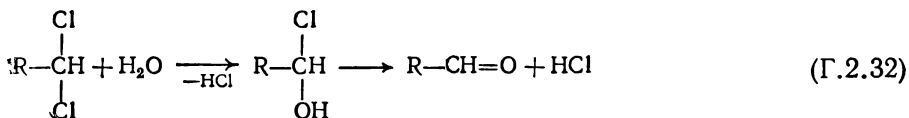
(Объясните образование простых эфиров при кислотном гидролизе алкилгалогенидов, алкилсульфатов и т. д.)

Кроме образования простых эфиров, которого приходится опасаться как побочной реакции, сильные основания часто приводят к элиминированию галогеноводородов, в результате чего образуются олефины или ацетилены (разд. Г,3).

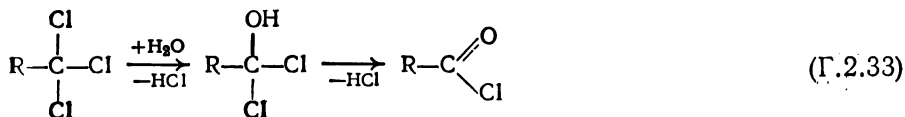
Указанных побочных реакций можно избежать, если проводить омыление алкилгалогенидов водой в присутствии влажной окиси серебра (гидроокись серебра). Реакция протекает на поверхности твердой гидроокиси серебра.

Получение трифенилкарбинола (третилового спирта). В круглодонной колбе с обратным холодильником трифенилхлорметан нагревают в водной суспензии в течение 10 мин. После охлаждения отсасывают образовавшийся трифенилкарбинол и перекристаллизовывают (из четыреххлористого углерода или спирта). Выход 95%. т. пл. 162 °С.

Дигалогениды и тригалогениды, содержащие атомы галогена при одном углеродном атоме (геминальные ди- и тригалогениды), также можно гидролизовать в кислой или щелочной среде. При гидролизе 1,1-дигалогенидов, которые представляют собой эфиры галогеноводородных кислот и гидратов альдегидов, образуются альдегиды:



Тригалогениды в качестве продуктов гидролиза дают карбоновые кислоты. В случае ароматических соединений, содержащих трихлорметильную группу, реакцию можно остановить на стадии хлорангидрида кислоты:



Для омыления геминальных дигалогенидов нельзя применять сильных оснований, так как образующиеся альдегиды чувствительны к щелочам. Поэтому омыление проводят в присутствии карбоната кальция, ацетата натрия, формиата натрия или оксалата калия. Для двух таких случаев ниже приведены методики, взятые из литературы.

Бензилиденхлориды и бензилиденбромиды во многих случаях очень гладко гидролизуются при обработке их концентрированной серной кислотой в соответствующие бензальдегиды. Электронодонорные группы в ядре (например, гидроксильные группы) облегчают гидролиз, электроноакцепторные — затрудняют его (почему?). В последнем случае надо повысить температуру реакции, однако не выше $\sim 130^\circ\text{C}$, так как $>90^\circ\text{C}$ образующиеся альдегиды частично уже заметно окисляются серной кислотой.

Общая методика гидролиза бензилиденгалогенидов в концентрированной серной кислоте (табл. 35). Соответствующий бензилиденхлорид или бензилиденбромид обрабатывают при перемешивании восьмикратным (по массе) количеством концентрированной серной кислоты в трехгорлой колбе, снабженной эффективной мешалкой, обратным холодильником и длинным капилляром, который служит газовой трубкой. Через капилляр пропускают ток азота и одновременно при помощи водоструйного насоса, соединенного с верхним концом холодильника, создают пониженное давление. В случае реакционноспособных бензилиденгалогенидов уже при 0°C начинается сильное выделение галогеноводорода. Инертные бензальгалогениды нагревают на водяной или гликолевой бане до указанных в таблице температур. Во всех случаях реакционная смесь интенсивно окрашена в красно-коричневый цвет.

Таблица 35

Получение альдегидов путем гидролиза бензилиденгалогенидов концентрированной серной кислотой

Альдегид	Бензилиденгалогенид	Температура реакции, °C	Физические константы	Выход %
Бензальдегид	Бензилиденхлорид или бензилиденбромид	0	Т. кип. 64 °C (13 мм рт. ст.); n_D^{20} 1,5446	65
<i>n</i> -Хлорбензальдегид	<i>n</i> -Хлорбензилиденхлорид или <i>n</i> -хлорбензилиденбромид	20	Т. кип. 111 °C (20 мм рт. ст.); т. пл. 48 °C (лигроин)	70
<i>o</i> -Хлорбензальдегид	<i>o</i> -Хлорбензилиденхлорид	20	Т. кип. 84 °C (10 мм рт. ст.); n_D^{20} 1,5670	70
2,4-Дихлорбензальдегид	2,4-Дихлорбензилиденхлорид или 2,4-дихлорбензилиденбромид	90 ^a	Т. пл. 71 °C (лигроин)	80
<i>n</i> -Нитробензальдегид	<i>n</i> -Нитробензилиденбромид	90 ^a	Т. пл. 106 °C (эфир+петр. эфир) ^б	85
Терефталевый альдегид	1,4-бис-(Дибромметил)-бензол	90 ^a	Т. пл. 115 °C [вода+метанол (9:1)]	80

^aРеакцию можно проводить также при 110 °C; в этом случае она заканчивается в течение нескольких минут.

^бДля очистки можно также использовать перегонку с водяным паром.

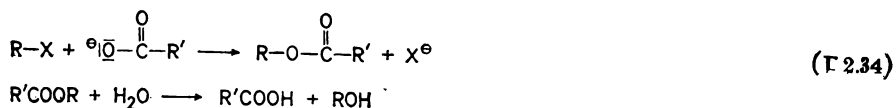
Когда выделение галогеноводорода прекратится (в указанных условиях на протекание реакции требуется ~45 мин — 2 ч), реакционную смесь выливают на лед и образовавшийся альдегид извлекают трехкратной экстракцией эфиром. Для нейтрализации эфирного экстракта его обрабатывают раствором бикарбоната натрия, затем эфирную фракцию промывают водой и сушат сульфатом магния. После упаривания эфира альдегид перегоняют в вакууме; если же альдегид имеет высокую температуру плавления, то его перекристаллизовывают. При подкислении раствора бикарбоната можно получить образовавшуюся во время реакции кислоту. Она появляется или из бензотригалогенида, который присутствует в виде примеси в недостаточно тщательно очищенном бензилиденгалогениде, или в результате окисления образующегося альдегида концентрированной серной кислотой или воздухом.

С полумикроколичествами работают под атмосферным давлением в открытой колбе Эрленмейера. От мешалки можно отказаться, так как реакционная смесь достаточно энергично перемешивается током газа.

м-Фталевый и *о*-фталевый альдегиды получают гидролизом бис-(дибромметил)-бензола в водно-спиртовом растворе в присутствии оксалата калия: Thiele J., Günter O. Lieb. Ann., 1906, 347, 106.

м-Оксибензальдегид получают гидролизом *м*-ацетоксибензилиденбромида в водно-спиртовом растворе в присутствии формиата натрия: Elieel E. L., Nelson K. W. J. Chem. Soc., 1955, 1628.

Во многих случаях для гидролиза алкилгалогенидов целесообразно использовать следующий обходный путь (разд. Г,2.5.3):



При взаимодействии алкилгалогенида с анионом кислоты не происходит, как правило, образования олефина, так как хотя анион кислоты и обладает высокой нуклеофильностью (реакционной способностью к углероду в алкилгалогениде), однако он имеет сравнительно низкую основность (реакционную способность к протону).

Подобно алкилгалогенидам, можно омылять и эфиры других неорганических кислот.

Омыление алкилхлоридов и алкилсульфатов является важнейшим промышленным методом синтеза спиртов. При этом алкилхлориды получают либо путем хлорирования углеводородов (разд. Г,1), либо путем присоединения хлора или хлорноватистой кислоты к олефинам (разд. Г,4). Кислые сульфаты вообще получают присоединением серной кислоты к олефинам (разд. Г,4). Таким путем в промышленности в больших масштабах получают амиловый и аллиловый спирты (см. табл. 24), этиленгликоль, глицерин (см. табл. 61), этиловый, изопропиловый и бутиловые спирты (см. табл. 59).

2.5.2. Синтез простых эфиров из алкоголятов или фенолятов

Простые эфиры образуются при взаимодействии алкилгалогенидов, диалкилсульфатов, эфиров толуолсульфокислот и т. д. с алкоголятами или фенолятами:

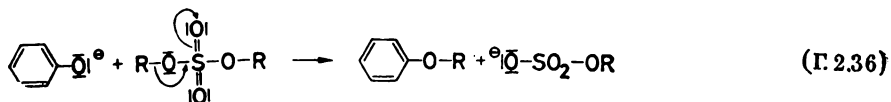


Эта реакция была уже описана как побочный процесс при щелочном гидролизе алкилгалогенидов в присутствии спирта [схема (Г.2.316)].

Поскольку фенолы обладают достаточно сильно выраженными кислыми свойствами, образование их натриевых солей происходит уже в водном растворе едкого натра, тогда как равновесие образования алкоголята в этом случае сдвинуто почти нацело в сторону свободного спирта [схема (Г.2.31а)]. (Почему фенолы гораздо более сильные кислоты, чем спирты?)

Диалкилсульфаты и толуолсульфонаты являются особенно энергичными алкилирующими агентами (почему? См. разд. Г,2.2.3).

При применении диалкилсульфатов для алкилирования в обычных условиях (водный раствор, низкая температура) используется только одна алкильная группа, например:



Особо удобным метилирующим агентом является диметилсульфат: он обладает высокой реакционной способностью и дешев. Кроме того, при необходимости работать при повышенных температурах этот реагент не требует сложного аппаратного оформления в отличие от синтезов с участием метилиодида (почему?).

Для получения простых этиловых эфиров можно аналогично использовать диэтилсульфат. Для получения простых эфиров высших спиртов наиболее удобными реагентами являются алкилбромиды и алкилиодиды.

Общая методика получения простых эфиров фенола при метилировании диметилсульфатом (табл. 36).

Внимание! Диметилсульфат — сильный яд!

При исследовании его физиологического действия на живые организмы (опыты с животными) оказалось, что он способствует заболеванию раком. Работать под тягой и только в резиновых перчатках!

Прибор состоит из трехгорлой колбы с обратным холодильником, мешалкой, термометром и капельной воронкой. Соответствующий фенол быстро обрабатывают щелочью, добавляя при энергичном перемешивании 1,25 моля 10%-ного раствора едкого натра на каждую кислотную группу. В случае полифенолов содержимое колбы тотчас приобретает довольно темную окраску в результате окисления кислородом воздуха. В этом случае прибор изолируют от кислорода воздуха с помощью клапана Бунзена¹⁾. Затем из капельной воронки добавляют по 1 молю диметилсульфата на каждую фенольную²⁾ гидроксильную группу, подлежащую метилированию; реакционную смесь при этом хорошо перемешивают. Необходимо следить, чтобы температура не поднималась выше 40 °С (охлаждение водой). Чтобы реакция прошла полностью, а также для того, чтобы разложился непрореагировавший диметилсульфат, нагревание на кипящей водяной бане продолжают еще 30 мин. Если продукты реакции — жидкости, то для их выделения после охлаждения реакционной смеси отделяют органический слой и экстрагируют водный раствор эфиром. Объединенные органические слои промывают разбавленным едким натром, а затем водой, сушат хлористым кальцием и фракционируют. Твердые продукты реакции отделяют фильтрованием, промывают водой и перекристаллизовывают. Из водных растворов после подкисления и экстракции эфиром можно выделить не вступивший в реакцию фенол.

¹⁾ Обратный холодильник закрывают пробкой, через которую проходит стеклянная трубка с коротким куском резинового шланга. Вдоль шланга лезвием бритвы делают короткий разрез, а с другого конца шланг закрывают пробкой.

²⁾ Карбоксильные группы из-за незначительной нуклеофильной силы реагируют труднее, чем фенольные гидроксилы. Поэтому удается получить ароматические алкоксикарбоновые кислоты.

Таблица 36

Простые эфиры фенолов, получаемые при метилировании диметилсульфатом

Простой эфир	Исходное вещество	Т. кип. ^а , °С	n_D^{20}	Выход, %
Фенилметилловый эфир (анизол)	Фенол	154	1,5173	85
о-Крезилметилловый эфир	о-Крезол	64(14)	1,5179	80
м-Крезилметилловый эфир	м-Крезол	65(14)	1,5130	80
п-Крезилметилловый эфир	п-Крезол	65(14)	1,512	80
β-Нафтилметилловый эфир (неролин)	β-Нафтол	72 (т. пл.; бензол)		73
Монометилловый эфир гидрохинона ^б	Гидрохинон	56 (т. пл.; petrol. эфир); 128 (12)		60
Диметилловый эфир гидрохинона ^в	»	56 (т. пл.; этанол); 109(20)		95
Монометилловый эфир резорцина	Резорцин	144(25)		50
Диметилловый эфир резорцина	»	110(20)	1,5223	85
п-Метоксибензойная кислота (анисовая кислота)	п-Оксибензойная кислота	184 (т. пл.; водн. этанол)		75
3,4,5-Триметоксибензойная кислота (триметилловый эфир галловой кислоты)	3,4,5-Триоксибензойная кислота (галловая кислота)	170 (т. пл.; водн. этанол)		70
3,4-Диметоксибензальдегид (вератровый альдегид) ^г	3-Метокси-4-оксибензальдегид (ванилин)	153(8); 46 (т. пл.; лигроин)		70
о-Нитроанизол	о-Нитрофенол	133(11)	1,5620	50

^а Цифры в скобках указывают давление (мм рт. ст.), которому соответствует данная температура кипения.

^б Не перегоняется с водяным паром; примесь диметилового эфира.

^в Перегоняется с водяным паром.

^г Ванилин и вератровый альдегид устойчивы к щелочи. Вератровый альдегид следует хранить в закрытых склянках (окисляется на воздухе). Чтобы натриевая соль ванилина не выпадала в осадок, раствор надо все время нагревать на кипящей водяной бане.

В тех случаях, когда должны получиться частично метилированные фенолы или, когда они образуются в качестве побочных продуктов (в каком случае это происходит?), реакционный раствор сначала подщелачивают и извлекают эфиром нейтральные эфиры фенола. После подкисления водного раствора концентрированной соляной кислотой выделяют частично метилированные фенолы, которые обрабатывают описанным выше способом, однако эфирный экстракт в этом случае не промывают водной щелочью (почему?).

Таким же путем выделяют простые эфиры фенолкарбоновых кислот.

При работе с полумикроколичествами компоненты встряхивают в круглодонной колбочке, закрытой пробкой, нагревают, как описано выше, с обратным холодильником на водяной бане и затем обрабатывают, как обычно. Можно обойтись без контроля температуры реакционной смеси.

Общая методика получения простых эфиров, спиртов и фенолов с помощью алкилгалогенидов, толуолсульфонатов или диметилсульфата (синтез Вильямсона) (табл. 37).

1 Внимание! Диметилсульфат — сильный яд! (стр. 267).

Для получения алифатических простых эфиров вначале в трехгорлой колбе с мешалкой и обратным холодильником готовят раствор алкоголята из 0,25 г-экв. натрия и 1,2 моля соответствующего абсолютного спирта¹⁾. Затем в колбу добавляют либо 0,2 моля алкилиодида (алкилбромиды) или *n*-алкилтолуолсульфоната, либо 0,14 моля диметилсульфата²⁾ (если применяют малоактивные алкилбромиды, то вносят немного безводного иодида калия) и нагревают при перемешивании и охлаждении³⁾ без доступа влаги 5 ч.

Для получения простых эфиров фенолов также сначала получают раствор этилата натрия из 0,25 г-экв. натрия и 300 мл абсолютного спирта. Затем к раствору добавляют фенол в небольшом количестве абсолютного этилового спирта. После добавления алкилирующего средства процесс ведут так же, как описано выше. Поскольку фенолят имеет более высокую нуклеофильность, он реагирует с алкилирующим агентом легче, чем спирт.

Обработка. Способ А. Реакционную смесь смешивают после охлаждения с пятикратным количеством воды, отделяют эфир, промывают еще раз водой, сушат хлористым кальцием и перегоняют.

Способ Б. Из реакционной смеси при перемешивании тщательно отгоняют спирт на 20-сантиметровой колонке Вигре, выливают охлажденный остаток от перегонки в 100 мл 5%-ного едкого натра, экстрагируют органическую фазу диэтиловым эфиром, промывают водой, высушивают хлористым кальцием, отгоняют растворитель, а остаток фракционируют или перекристаллизовывают.

После подкисления водного щелочного раствора и экстракции эфиром можно выделить непрореагировавший фенол.

Способ В. Продукт реакции отгоняют при перемешивании непосредственно из реакционной смеси, до тех пор пока ее температура не достигнет точки кипения соответствующего спирта. Дистиллят, состоящий из простого эфира и спирта, перегоняют на 30-сантиметровой колонке Вигре, собирая фракции в узких температурных пределах, и определяют показатель преломления каждой из них. Фракции, содержащие в основном эфир, объединяют и перегоняют над несколькими кусочками металлического натрия (масса которых составляет ~5% массы жидкости); перегонку повторяют до тех пор, пока не будет достигнут указанный в таблице показатель преломления.

Для полумикроколичеств надо подбирать условия так, чтобы можно было обработать продукт реакции согласно способам А или Б. От мешалки в этом случае можно отказаться. Для окончательной очистки продукт перегоняют на 10-сантиметровой колонке Вигре.

Примеры методик синтеза простых эфиров фенолов по Вильямсону, в которых нет стадии получения этилата натрия (реакция

¹⁾ Получение см. разд. Е. В случае низкомолекулярных спиртов (C_1-C_3) можно брать трехкратное количество, чтобы реакционную смесь было легче перемешивать.

²⁾ В этих условиях используются обе метильные группы диметилсульфата.

³⁾ При использовании легколетучих алкилирующих средств надо использовать эффективный мощный обратный холодильник.

Простые эфиры, полученные согласно методике Вильямсона

Простой эфир	Т. кип. ^а , °С	n_D^{20}	Исходный спирт	Т. кип., °С	n_D^{20}	Алкилирующий агент ^б	Метод обра- ботки	Выход, %
<i>n</i> -Бутилметилловый	71	1,3736	<i>n</i> -Бутиловый	117	1,3993	CH ₃ I, CH ₃ OTs, диметилсульфат	В	80
<i>n</i> -Бутилэтиловый	92	1,3818	Метиловый <i>n</i> -Бутиловый	117	1,3993	<i>n</i> -C ₃ H ₇ Br, <i>n</i> -C ₄ H ₉ OTs C ₂ H ₅ Br, C ₃ H ₅ OTs	А В	80 80
<i>n</i> -Амилметилловый ^а	99	1,3873	Этиловый	138	1,4099	<i>n</i> -C ₄ H ₉ Br, <i>n</i> -C ₄ H ₉ OTs	А	80
<i>n</i> -Гексилметилловый ^а	126	1,3972	<i>n</i> -Амилловый	156	1,4179	CH ₃ I, CH ₃ OTs, диметилсульфат	В	80
<i>n</i> -Гексилэтиловый ^а	142	1,4008	<i>n</i> -Гексилловый	156	1,4179	CH ₃ I, CH ₃ OTs, диметилсульфат	В	80
Фенилэтиловый (фене- тол)	57 (12)	1,5080	<i>n</i> -Гексилловый Фенол			C ₂ H ₅ Br, C ₂ H ₅ OTs C ₂ H ₅ Br, C ₂ H ₅ I, C ₂ H ₅ OTs	В Б	80 80
Фенил- <i>n</i> -пропиловый	81 (12)	1,5014	»			<i>n</i> -C ₃ H ₇ Br, <i>n</i> -C ₃ H ₇ I, <i>n</i> -C ₃ H ₇ OTs	Б	80
Фенил- <i>n</i> -бутиловый	87 (9)	1,5049	»			<i>n</i> -C ₄ H ₉ Br, <i>n</i> -C ₄ H ₉ OTs	Б	80
Фенилбензиловый	40 (т. пл.; этанол)		»			Бензилхлорид	Б	80
<i>n</i> -Нитрофенетол	60 (т. пл.; водн. этанол)		<i>n</i> -Нитрофенол			C ₂ H ₅ Br, C ₃ H ₅ I, C ₂ H ₅ OTs	Б	60

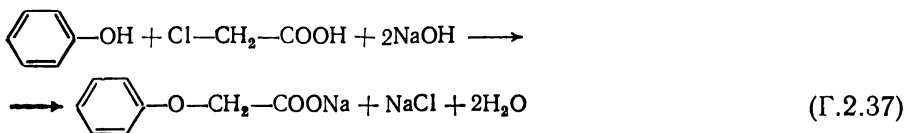
^а Цифры в скобках указывают давление (мм рт. ст.), которому соответствует данная температура кипения.
^б OTs—*n*-толуолсульфонат.

^в Хорошо получается также при обратной комбинации (т. е. спирт — этиловый, а алкилирующее средство — гексилбромид) по методу А.

в присутствии карбоната калия в ацетоне): Аллен Ч., Гейтс мл. Дж. В сб.: Синтезы органических препаратов. Сб. 3. Пер. с англ.— М.: ИЛ, 1952, с. 134. Описано получение ряда простых эфиров *o*-нитрофенола.

Путем алкилирования можно «блокировать» гидроксильные группы. Если надо, например, окислить соединение с сохранением гидроксильной группы, то ее можно защитить перед реакцией алкилированием и после проведения окисления снова расщепить простую эфирную связь. Особенно удобен для блокирования первичных гидроксильных групп трифенилметилхлорид (третилхлорид), который легко реагирует с первичными спиртами в пиридине. Простой трифенилметилловый эфир можно уже на холоду гидролизовать кислотой. Эта реакция, которую называют тритилированием, находит широкое применение прежде всего в химии сахаров.

Образование простых эфиров при реакции с диметилсульфатом и особенно с хлоруксусной кислотой используется для идентификации фенолов:



Из соответствующих хлорфенолов таким путем можно получить 2,4-дихлор- и 2,4,5-трихлорфеноксиуксусную кислоты, которые находят применение в качестве ускорителей роста растений и средств борьбы с сорняками.

По принципу синтеза Вильямсона из щелочной целлюлозы и алкилхлоридов или хлоруксусной кислоты в промышленности в крупных масштабах получают простые эфиры целлюлозы. Метил- и карбоксиметилцеллюлозы растворимы в воде и играют важную роль в производствах клеев, красящих веществ, вспомогательных текстильных материалов и моющих средств. Нерастворимые в воде этил- и бензилцеллюлозы представляют собой важный материал для производства лаков, клеев и пластмасс.

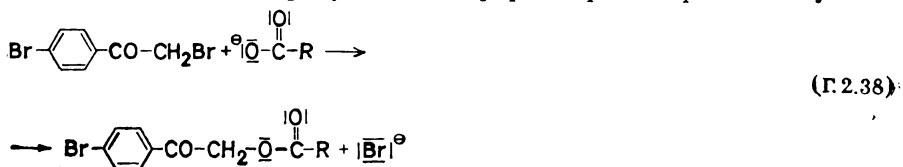
По внутримолекулярному варианту синтеза Вильямсона (из хлоргидринов, см. разд. Г.4.1.5) получают эпоксисоединения, которые находят широкое применение в промышленности.

2.5.3. Синтез эфиров карбоновых кислот

Реакции алкилгалогенидов, эфиров серной или сульфоновых кислот с анионами карбоновых кислот аналогичны их взаимодействию с анионами спиртов или фенолов с образованием связи C—O—C , которая в этом случае находится по соседству с карбонильной группой, так что образуется сложный эфир. По своему механизму эта реакция совершенно отлична от нормальной (катализируемой кислотами) этерификации карбоновой кислоты спиртом (разд. Г.7.1.5.1)¹⁾.

¹⁾ В описываемой здесь реакции кислородный атом алкокси-группы сложного эфира принадлежал ранее аниону карбоновой кислоты.

Эта этерификация имеет прежде всего аналитическое значение: она используется для идентификации карбоновых кислот. Для этой цели применяются *пара*-замещенные фенацилбромиды и *п*-нитробензилбромид, так как в указанных соединениях галоген очень подвижен и образующиеся эфиры хорошо кристаллизуются:



Поскольку названные галогениды очень легко омыляются щелочью, реакцию проводят в очень слабокислом водном растворе или в смеси триэтиламина с ацетоном. Триэтиламин способен связывать образующийся галогеноводород, не омыляя алкилгалогениды.

Получение фенациловых и *п*-нитробензиловых эфиров (общая методика для качественного анализа).

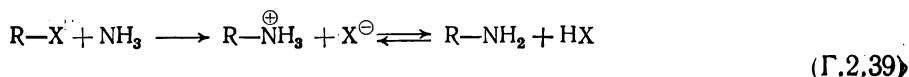
Способ А (для чистых кислот). Раствор 1 ммоль триэтиламина в 2 мл сухого ацетона¹⁾ нейтрализуют соответствующей кислотой. Полученный раствор прибавляют к раствору 0,5 ммоль соответствующего фенацилбромида (фенацилбромида, *п*-бромфенацилбромида, *п*-фенилфенацилбромида) в 3 мл сухого ацетона. Вскоре выпадает осадок бромида триэтиламмония. Выдерживают смесь 3 ч при комнатной температуре, разбавляют 10 мл воды, отсасывают выпавший эфир и тщательно промывают 5%-ным раствором бикарбоната натрия и затем водой. После этого перекристаллизовывают из водного этанола.

п-Нитробензиловые эфиры можно получать по этой же методике, однако вследствие более низкой реакционной способности *п*-нитробензилхлорида надо добавить ~10 мг иодида натрия и кипятить 2 ч с обратным холодильником. Наряду с ацетоном в качестве растворителя можно использовать спирт.

Способ Б (для водного раствора кислот). 2 мл слабокислого водного раствора, в котором содержится около 0,1 г карбоновой кислоты, смешивают с 2 мл раствора 0,2 г фенацилбромида в спирте и нагревают с обратным холодильником (продолжительность нагревания монокарбоновых кислот — 1 ч, дикарбоновых — 2 ч, трикарбоновых — 3 ч). Иногда в процессе нагревания выпадают кристаллы, которые растворяют, добавляя небольшое количество спирта. После окончания нагревания реакционную смесь охлаждают, образовавшиеся кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают.

2.5.4. Алкилирование аммиака и аминов

Алкилгалогениды, алкилсульфаты и другие алкилирующие агенты взаимодействуют с аммиаком:



¹⁾ См. разд. Е.

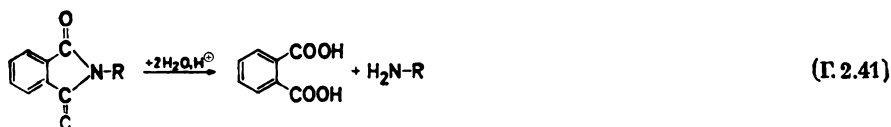
Образующийся в результате первой стадии первичный амин, будучи сильным основанием, конкурирует с аммиаком за следующую молекулу алкилгалогенида. Поэтому образуются не только первичные, но и вторичные, третичные амины, а также соли четвертичных аммониевых оснований. (Напишите уравнения этих реакций!)

Применяя большой избыток аммиака либо добавляя карбонат или хлорид аммония, можно повысить выход первичного амина.

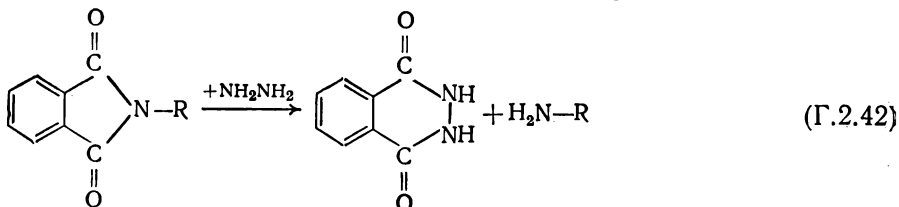
Однако, поскольку при этом образуются также высшие продукты алкилирования, для получения чистых первичных или вторичных аминов часто приходится выбирать обходные пути. При этом во всех случаях в реакцию с алкилгалогенидом вводят блокированное производное аммиака, которое содержит лишь один свободный атом водорода. Блокирующую группу отщепляют после реакции алкилирования. Для такого синтеза используют, например, фталимид (синтез Габриэля)¹⁾:



Образующийся N-алкилфталимид можно гидролизовать до фталевой кислоты и чистого первичного амина:

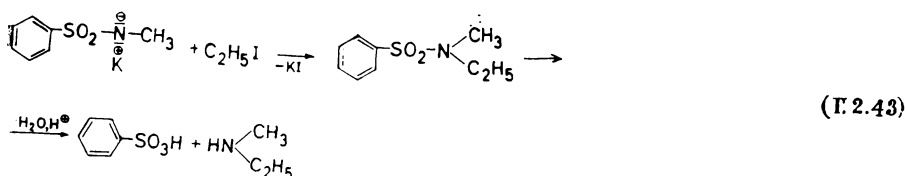


Поскольку гидролиз приходится проводить, как правило, при высоких температурах под давлением, то более удобным является гидразинолиз:

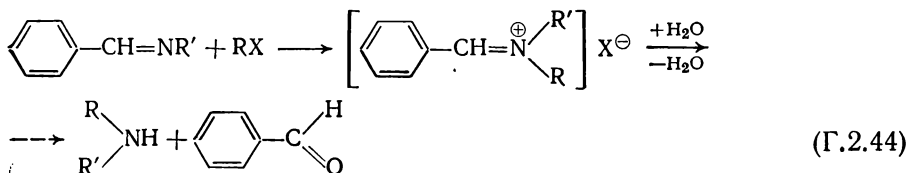


¹⁾ Аминогруппа фталимида, соответственно сульфида, вследствие оттягивания электронов обеими карбонильными группами, соответственно сульфонильной группой, не обладает достаточно выраженным основным характером, что необходимо для реакции с алкилгалогенидами. Например, она проявляет некоторые кислые свойства, поэтому со щелочами образуются соли, которые и используют в реакции.

Для синтеза вторичных аминов с разными алкильными остатками можно использовать взаимодействие алкилгалогенидов с сульфидами первичных аминов¹⁾, например:



Для этой же цели могут применяться также азометины²⁾:



Реакция уротропина³⁾ с алкилгалогенидами также дает такие соли четвертичных аммониевых оснований, которые могут быть гидролизованы разбавленными кислотами до первичных аминов (реакция Делепина). (Напишите эту реакцию.)

Получение этилдициклогексиламина. 2 моля N,N-дициклогексиламина нагревают 2 ч на кипящей водяной бане с 2 молями диэтилсульфата без доступа влаги. Реакцию проводят в трехгорлой колбе емкостью 1 л, снабженной обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой. Перемешивание продолжают еще 15 ч, поддерживая заданную температуру; затем в охлажденную смесь добавляют 2,5 моля 50%-ного раствора едкого кали, выделившийся амин отделяют, а водную фазу четырежды экстрагируют эфиром. Амин и эфирные вытяжки объединяют и сушат в течение ночи над едким кали, затем упаривают эфир и фракционируют амин в вакууме на 30-сантиметровой колонке Вигре. Т. кип. 138 °С (14 мм рт. ст.); выход 337 г (94%, считая не вошедший в реакцию амин). Первая фракция представляет собой непрореагировавший дициклогексиламин (около 15%), т. кип. 125 °С (16 мм рт. ст.). Степень чистоты полученного продукта контролируют методом газохроматографического анализа.

Этилдициклогексиламин представляет собой третичный амин, атом азота которого сильно экранирован объемистыми циклогексильными группами. Он является важным реагентом при получении олефинов (разд. Г.3.1.5).

При аммонолизе α-галогенкарбоновых кислот, протекающему аналогично аммонолизу алкилгалогенидов, образуются α-амино-

¹⁾ См. примечание на стр. 273.

²⁾ О получении и способности к гидролизу азометин и уротропина см. разд. Г.7.1.1.

³⁾ Для отделения этилдициклогексиламина от дициклогексиламина методом ГЖХ необходимы: длина колонки 1 м, неподвижная фаза — простой эфир гексаманнита и пропониотрила (10%); носитель: кизельгур; температура: 195 °С; скорость подачи водорода (газ-носитель): 4 л/ч.

кислоты. Для получения высших жирных кислот лучше применять α -бромпроизводные, так как реакция с соответствующими хлоридами очень длительна.

Таблица 38

 α -Аминокислоты из α -галогенкарбоновых кислот

Продукт реакции	Исходное вещество	Т. пл., °С	Выход, %
α -Аминоуксусная кислота (глицин)	ClCH_2COOH	232	70
α -Аминопропионовая кислота (аланин)	$\text{CH}_3\text{CHBrCOOH}$	295	60
α -Аминомасляная кислота	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCOOH}$	Разл.	60
α -Аминовалериановая кислота (норвалин)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHBrCOOH}$	303 (в запаянном капилляре)	60
α -Аминоизокапроновая кислота (лейцин)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHBrCOOH}$	292 (в запаянном капилляре)	50
α -Аминокапроновая кислота (норлейцин)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHBrCOOH}$	275	65

Общая методика получения α -аминокислот из α -галогенкарбоновых жирных кислот (табл. 38). В круглодонной колбе с обратным холодильником нагревают 8 молей карбоната аммония в 140 мл воды до 55 °С, встряхивая охлаждают до 40 °С и, поддерживая эту температуру, добавляют 6 молей концентрированного водного раствора аммиака. Смесь оставляют на 30 мин. Затем порциями прибавляют 1 моль соответствующей α -галогенкарбоновой кислоты и выдерживают при температуре 40–50 °С (в случае бромзамещенных кислот — 24 ч, а в случае хлорзамещенных — 40 ч). Аммиак и углекислоту удаляют, упаривая раствор в фарфоровой чашке на голом пламени, доводя температуру раствора до 112 °С. Содержимое чашки охлаждают до 60 °С и переносят в 3 л метилового спирта. Выпавший за ночь в холодильнике осадок отфильтровывают и промывают метиловым спиртом. Получаемая аминокислота имеет высокую степень чистоты.

Третичные амины можно перевести при помощи алкилирующих агентов в соли четвертичных аммониевых оснований и таким образом идентифицировать.

Кватернизация третичных аминов (общая методика для качественного анализа). 0,5 г соответствующего третичного амина и 1 г кватернизирующего реагента (метилюидид, метиловый эфир *n*-толуолсульфокислоты и др.) растворяют отдельно в двойных объемах нитрометана, ацетонитрила или спирта (растворители перечислены по убывающей степени их пригодности для кватернизации). Растворы объединяют, оставляют на 1 ч и затем еще нагревают 30 мин на водяной бане. Иногда соли четвертичных аммониевых оснований сразу выпадают в осадок, в других случаях раствор упаривают в вакууме и перекристаллизовывают соль из смеси сухого этилацетата с этиловым спиртом.

Соли четвертичных аммониевых оснований с более длинным алкильным остатком ($C_{12}-C_{18}$) обладают поверхностно-активными и бактерицидными свойствами. Они используются как текстильные вспомогательные материалы, как флотационные и дезинфицирующие средства.

Низшие алифатические первичные, вторичные и третичные амины получают в промышленности путем каталитического отщепления воды от аммиака и спиртов на окиси алюминия. Образующиеся реакционные смеси разделяют перегонкой. Алифатические амины находят разнообразное применение в качестве промежуточных продуктов.

2.5.5. Алкилирование серосодержащих соединений

По аналогии с щелочным гидролизом протекает взаимодействие алкилгалогенидов, алкилсульфатов и др. с гидросульфидом натрия; при этом образуются меркаптаны (тиолы):



В качестве побочных продуктов получают простые симметричные тиоэфиры, так как образующийся из меркаптана в щелочном растворе меркаптид-ион реагирует с еще не вступившим в реакцию алкилгалогенидом:



Этот процесс можно сделать основным, если вводить в реакцию с сульфидом натрия 2 моля алкилгалогенида:



или по аналогии с синтезом Вильямсона в реакцию с алкилгалогенидами вводить меркаптиды. В результате можно получить также несимметричные простые тиоэфиры.

Общая методика получения симметричных простых тиоэфиров (табл. 39).

Внимание! Многие меркаптаны и некоторые тиоэфиры обладают даже в очень малых концентрациях чрезвычайно неприятным запахом! Тяга!

В трехгорлой колбе с эффективным обратным холодильником, капельной воронкой и мешалкой растворяют 1,2 моля сульфида натрия ($Na_2S \cdot 9H_2O$) в 250 мл воды и 100 мл метилового спирта. При перемешивании добавляют 2 моля соответствующего алкилбромиды и кипятят 5 ч с обратным холодильником при очень интенсивном перемешивании. По охлаждению отделяют органический слой, а водный экстрагируют несколько раз эфиром. Объединенные органические слои промывают 10%-ным водным раствором едкого натра и водой, сушат хлористым кальцием и перегоняют. Если получены твердые вещества, их отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают.

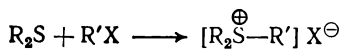
Синтезы с полумикроколичествами проводят без мешалки в круглодонной колбе с обратным холодильником.

Таблица 39

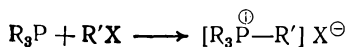
Тиоэфиры, полученные при алкилировании сульфида натрия

Тиоэфир	Алкилирующий агент	Физические константы	Выход, %
Диэтилсульфид	Этилбромид	Т. кип. 91 °С; n_D^{20} 1,4423	65
Ди- <i>n</i> -пропилсульфид	<i>n</i> -Пропилбромид	Т. кип. 142 °С; n_D^{20} 1,4473	70
Ди- <i>n</i> -бутилсульфид	<i>n</i> -Бутилбромид	Т. кип. 75 °С (10 мм рт. ст.); n_D^{20} 1,4529	70
Дибензилсульфид	Бензилхлорид	Т. пл. 49 °С (метанол)	85

Сульфиды и фосфины, так же как и третичные амины, реагируют с алкилгалогенидами, образуя третичные сульфониевые или соли четвертичных фосфониевых оснований:



(Г.2.48)



Синтез простых тиоэфиров путем алкилирования сульфидом натрия.

2,2-Диоксидиэтилсульфид (тиодигликоль) из 2-хлорэтанола (этиленхлоргидрина): Фабер Е., Миллер Дж. В сб.: Синтезы органических препаратов. Вып. 2. — М.: ИЛ, 1949. с. 453.

Общая методика получения солей алкилтрифенилфосфония (табл. 40). 0,1 моля трифенилфосфина смешивают с хорошо охлажденным раствором 0,1 моля алкилгалогенида в 150 мл абс. бензола и нагревают в автоклаве при 130 °С в

Таблица 40

Галогениды алкилтрифенилфосфония

$[Ph_3PAlk]^{\oplus}NaI^{\ominus}$	Алкилгалогенид	Т. пл., °С	Выход, %
Метилтрифенилфосфонийбромид	Метилбромид	228	90
Метилтрифенилфосфониййодид	Метилиодид	185	90
Этилтрифенилфосфонийбромид	Этилбромид	209	90
Изопропилтрифенилфосфонийбромид	Изопропилбромид	238	80
<i>n</i> -Бутилтрифенилфосфонийбромид	<i>n</i> -Бутилбромид	243	80
Бензилтрифенилфосфонийбромид	Бензилбромид	280	80

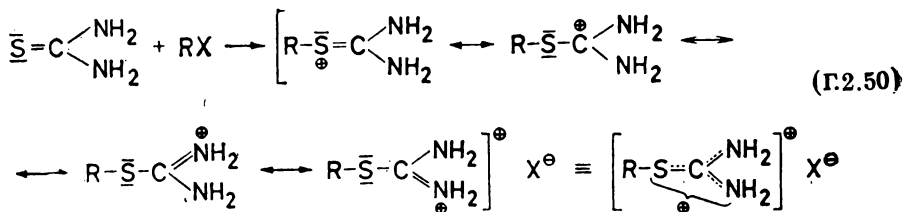
течение 20 ч. Образовавшуюся соль отсасывают, тщательно промывая горячим бензолом.

При работе с малыми количествами используют толстостенные ампулы; нагревание алкилгалогенидов, температура кипения которых выше 80 °С, с трифенилфосфином в растворе толуола можно проводить в колбе с обратным холодильником в течение 48 ч.

Сера в тиомочевине также обладает высокой нуклеофильностью, так как оба основных атома азота повышают плотность электронов у атома серы:



Поэтому при добавлении алкилгалогенидов легко образуются третичные соли — тиоурониевые соли:



Эти соли применяются для идентификации алкилгалогенидов. Обычно из таких солей получают хорошо кристаллизующиеся типичные пикраты.

Получение пикратов S-алкилтиоурония¹⁾ (общая методика для качественного анализа). К раствору 0,2 г тиомочевины в 0,6 мл воды и 0,4 мл этилового спирта прибавляют 0,2 г алкилгалогенида. Нагревают смесь на водяной бане с обратным холодильником, пока не исчезнет слой алкилгалогенида. Нагревание продолжают еще 15 мин. Затем еще горячий раствор прибавляют к 40 мл кипящего 1%-ного водного раствора пикриновой кислоты. После охлаждения отсасывают выпавшие кристаллы, промывают водой и перекристаллизовывают из водного спирта.

Определение эквивалентной массы пикратов алкилтиоурония. Точную навеску пикрата алкилтиоурония (0,3—0,35 г) растворяют в 25—50 мл ледяной уксусной кислоты и титруют 0,1 н. хлорной кислотой²⁾ в ледяной уксусной кислоте по кристаллвиолету как индикатору.

Расчет:

$$\text{Эквивалентная масса (пикрат)} = \frac{\text{Навеска} \cdot 1000}{\text{Объем HClO}_4 \cdot \text{Нормальность}},$$

Эквивалентная масса (спирт) = Эквивалентная масса (пикрат) — 288,2,
где навеска дается в граммах, объем кислоты — в миллилитрах.

¹⁾ S-алкилтиоурониевые соли могут быть также названы солями S-алкилтиомочевины.

²⁾ См. разд. Е.

Таблица 41

Меркаптаны, полученные через S-алкилтиоурониевые соли

Меркаптан	Т. кип. ^а , °С	n_D^{25}	Выход, %
n-Бутилмеркаптан	98	1,4401	90
Изобутилмеркаптан	88	1,4358	55
2-Меркаптобутан	85	1,4338	60
n-Гексилмеркаптан	151	1,4473	70
n-Додецилмеркаптан	154(20)	1,4575 ^б	70
Бензилмеркаптан	73(10)	1,5730 ^б	70
β-Фенилэтилмеркаптан (1-Меркапто-2-фенилэтан)	105(23)	1,5642 ^в	70'
1,3-Димеркаптопропан	57(12)	1,5403 ^б	70
1,6-Димеркаптогексан	119(15)		60

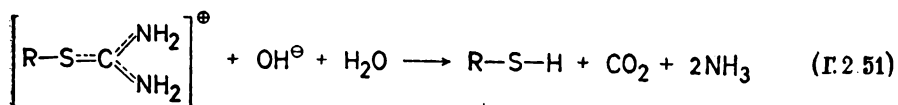
^а Цифры в скобках указывают давление (мм рт. ст.), которому соответствует данная температура кипения.

^в При 20 °С.

^б При 18 °С.

Хлорид S-бензилтиоурония образует с сульфокислотами и многими карбоновыми кислотами труднорастворимые, хорошо кристаллизующиеся S-бензилтиоурониевые соли, которые можно использовать для идентификации этих кислот.

S-Алкилтиоурониевые соли могут легко омыляться щелочами; при этом образуются меркаптаны:



Общая методика получения меркаптанов¹⁾ через S-алкилтиоурониевые соли (табл. 41).

Внимание! Меркаптаны обладают очень неприятным запахом, поэтому с ними надо работать в специальной комнате под очень хорошей тягой и при любых контактах (мытьё посуды и т. д.), надевать резиновые перчатки. Для очистки использованной посуды следует ополоснуть ее концентрированной азотной кислотой или раствором перманганата калия. Меркаптаны при этом окисляются и теряют навязчивый запах.

В 50 мл 95%-ного спирта к 1,1 моля тиомочевины в круглодонной колбе добавляют либо 1 моль алкилбромиды или алкилхлорида, либо 0,5 моля

¹⁾ При получении высших меркаптанов нельзя полностью избежать образования дисульфидов. При фракционировании они остаются в перегонной колбе.

диалкилсульфата и кипятят 6 ч с обратным холодильником. Для получения димеркаптоалканов берут двойное количество тиомочевины и спирта. При охлаждении выкристалливается S-алкилтиоуруниевая соль¹⁾. Ее отсасывают и без дальнейшей очистки омыляют в меркаптан. Для этого в двугорлую колбу помещают 1 моль тиоуруниевой соли (0,5 моля, если получают сульфат S-алкилтиоуруния) в 600 мл 5 н. раствора едкого натра и нагревают с обратным холодильником 2 ч, пропуская слабый ток азота. Чтобы предотвратить распространение неприятного запаха, азот, выходящий из реакционного сосуда и содержащий меркаптан, пропускают через раствор KMnO_4 . Охлажденную реакционную смесь подкисляют 2 н. соляной кислотой, отделяют слой меркаптана, сушат сульфатом магния. В случае получения высококипящих меркаптанов (т. кип. $> 130^\circ\text{C}$) осушитель промывают эфиром и фракционируют на колонке Вигре. Перегонку в вакууме надо проводить в атмосфере азота²⁾.

Методика пригодна для работы с полумикроколичествами.

Получение дитиогликоля (1,2-этиндитиола) из дибромэтана и тиомочевины: Специале А. В сб.: Синтезы органических препаратов. Сб. 4. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1953. с. 569.

Некоторые меркаптосоединения имеют техническое значение, например как ускорители вулканизации, антиокислители и пр.

Тиогликолевая кислота, которую получают из натриевой соли хлоруксусной кислоты и гидросульфида или тиосульфата натрия, является действующей составной частью современных средств для холодной завивки волос.

Додецилмеркаптан (из додецилхлорида и гидросульфида натрия) применяется как инициатор при полимеризации бутадиена.

2.5.6. Синтез алкилгалогенидов по реакции Финкельштейна

Галоген в алкилгалогенидах можно заменить другим галогеном (реакция Финкельштейна):



Эта реакция обычно протекает бимолекулярно (например, в ацетоне в качестве растворителя). Таким образом, замещаться может преимущественно галоген с меньшей нуклеофильностью на галоген с большей нуклеофильностью.

Реакция Финкельштейна нашла применение в основном при получении первичных алкилиодидов из соответствующих хлоридов или бромидов, так как алкилиодиды, как правило, нельзя получить из соответствующих спиртов и иодистого водорода (почему?). В случае вторичных и особенно третичных галогенидов реакция не идет. (Попытайтесь объяснить это!)

Таким путем можно ввести также фторид-ион, если проводить реакцию в диполярном апротонном растворителе (разд. Г.2.2.4). Для этой цели лучше всего использовать наиболее реакционноспо-

¹⁾ Если кристаллизация не происходит, реакционную смесь сразу омыляют.

²⁾ См. разд. А.2.3.2.2.

Таблица 42

Алкилфториды, полученные через алкилтозилаты

Алкилфторид	Т. кип. °С	n_D^{20}	Выход. %
<i>n</i> -Бутилфторид	33	1,3398	50
<i>n</i> -Амилфторид	64	1,3600	50
<i>n</i> -Гексилфторид	93	1,3750	50
<i>n</i> -Гептилфторид	120	1,3872	60
<i>n</i> -Октилфторид	142	1,3960	60

собные иодиды или тозилаты. Если же перевести реакцию в S_N1 -область, чему способствует добавление кислот Льюиса, то и любой галоген в алкилгалогенидах может быть заменен на фтор [уравнение (Г.2.53)].

Замещение остатка тозилата на бром (взаимодействие с бромидом лития в ацетоне, бромидом натрия в диметилсульфоксиде или бромидом кальция в спирте) и иод (взаимодействие с иодидом калия в ацетоне) имеет большое значение для получения таких алкилгалогенидов, которые в кислой среде склонны к перегруппировкам (разд. Г,2.4.1).

Получение *вторичных алкилбромидов* из тозилата и бромида натрия в диметилсульфоксиде: *Cason I., Correia I. S. J. Org. Chem.*, 1961, 26, 3645.

Общая методика получения алкилфторидов из алкилтозилатов (табл. 41).

!] **Внимание!** Фтористые алкилы — сильные яды!¹⁾ Работать под тягой!

В приборе для перегонки с погруженным в жидкость термометром (колба с боковым нисходящим отводом, см. рис. 4) растворяют 1,5 моля растертого в тонкий порошок сухого фторида калия в 8—10-кратном (по массе) количестве диэтиленгликоля при температуре около 50 °С. Затем прибавляют 1 моль соответствующего эфира *n*-толуолсульфокислоты и нагревают ~1 ч при температуре 110—120 °С. При этом низшие алкилфториды (с длиной цепи до ~C₅) частично отгоняются. Затем перегоняют остаток при температуре внутри колбы ~200 °С (для алкилфторидов с длиной цепи >C₇ перегонку заканчивают в слабом вакууме). Дистиллят промывают водой, сушат сульфатом натрия и фракционируют на 20-сантиметровой колонке Вигре.

В промышленности фторхлоралканы, которые являются сейчас важнейшими из алкилфторидов, получают из полихлоралканов и безводной плавиковой кислоты в присутствии кислот Льюиса, чаще всего пятихлористой сурьмы. Катализатор смещает реакцию в S_N1 -область:

¹⁾ [Pattison F. L. M., Norman I. I. J. Am. Chem. Soc., 1959, 79, 2311.]



В табл. 43 представлены наиболее важные фторхлоралканы. Они поступают в продажу под названиями фригедон, фреон, фриген.

Таблица 43

Фторхлоралканы, наиболее применяемые в промышленности

Фторхлоралкан	Исходное вещество	Применение
Дифтордихлорметан (CF ₂ Cl ₂)	Четыреххлористый углерод	Холодильный агент Средство для получения аэрозолей
Фтортрихлорметан (CFCl ₃)	То же	Холодильный агент Средство для получения аэрозолей
Дифторхлорметан (CHF ₂ Cl)	Хлороформ	Холодильный агент Средство для получения аэрозолей
1,1,2-Трифтор-1,2,2-трихлорэтан (CF ₂ Cl—CFCl ₂)	Гексахлорэтан	Холодильный агент Растворитель $\xrightarrow[\text{—HCl}]{700^\circ\text{C}} \text{CF}_2=\text{CF}_2 \rightarrow \text{Политетрафторэтилен (тефлон)}$ $\xrightarrow{\text{Zn}} \text{CF}_2=\text{CFCl} \rightarrow \text{Политрифторхлорэтилен}$

2.5.7. Получение нитроалканов путем нуклеофильного замещения¹⁾

Алкилиодиды и алкилбромиды реагируют с нитритами металлов, давая смеси нитроалканов и эфиров азотистой кислоты (так называемых изонитроалканов) [см. схему (Г.2.14а)]. При взаимодействии первичных галогенидов образуются преимущественно нитроалканы, так как реакция протекает по типичному S_N2-механизму (разд. Г.2.3). В этом случае даже при применении нитрита серебра не образуется больших количеств алкилнитрита, если работают в неполярных растворителях (эфир). Таким образом, очевидно, электрофильное действие иона серебра в этих условиях оказывается для первичных галогенидов еще недостаточным, чтобы заметно сдвинуть реакцию в S_N1-область.

¹⁾ О получении нитроалканов простым нитрованием алифатических углеводородов см. разд. Г.1.7.

В реакциях же с участием вторичных иодидов и бромидов, напротив, преобладает тенденция к образованию карбениевого иона и взаимодействие их с нитритом серебра в эфире происходит главным образом по S_N1 -механизму, в связи с чем выход нитросоединения составляет лишь ~15%. Третичные галогениды практически не образуют нитроалканов, а дают в результате элиминирования прежде всего олефины и эфиры азотистой кислоты.

При взаимодействии первичных и вторичных галогенидов с нитритом натрия, например в диметилформамиде¹⁾ (растворитель), реакция имеет S_N2 -характер²⁾, причем в случае вторичных галогенидов также образуются преимущественно нитроалканы. Реакцию с третичными галогенидами в этих условиях также не удастся сдвинуть в S_N2 -область (образуются главным образом олефины).

Нитрат серебра дает довольно хорошие выходы первичных нитроалканов (благодаря его высокой реакционной способности и образованию нерастворимого галогенида серебра). Нитрит натрия, однако, гораздо дешевле, так что можно мириться с несколько более низкими выходами.

Для реакций с участием вторичных алкилгалогенидов следует предпочесть нитрит натрия в диметилформамиде.

Общая методика получения нитроалканов (табл. 44). К смеси 0,5 моля нитрита натрия и 0,5 моля мочевины³⁾ в 600 мл сухого диметилформамида⁴⁾ быстро добавляют 0,3 моля соответствующего алкилгалогенида и перемешивают 1—6 ч (время перемешивания зависит от реакционной способности галогенида) при комнатной температуре. Затем выливают в 1,5 л смеси воды со льдом, экстрагируют эфиром, сушат хлористым кальцием и перегоняют на 30-сантиметровой колонке Вигре. Из первых фракций можно выделить кипящий при более низкой температуре эфир азотистой кислоты, который образуется как побочный продукт.

Получение *первичных нитроалканов* при взаимодействии алкилбромидов или алкилиодидов с нитритом серебра в эфире: Kornblum N., Taub B., Ungnade H. E. J. Am. Chem. Soc., 1954, **76**, 3209; Корнблум Н., Унгнаде Х. В сб.: Синтезы органических препаратов, Сб. 10. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1960, с. 58.

В лаборатории нитрометан лучше всего получать действием натриевой соли хлоруксусной кислоты на нитрит натрия в водном растворе. (Почему нельзя вводить в реакцию свободную хлоруксусную кислоту, а надо сначала нейтрализовать ее?) Получаемая

¹⁾ Очень удобен благодаря довольно хорошей способности растворять оба реакционных компонента и незначительной способности сольватировать анионы (см. разд. Г,2.2.1).

²⁾ Так, в случае оптически активных галогенидов обнаруживается вальденовское обращение.

³⁾ Мочевина добавляется для повышения растворимости нитрита в диметилформамиде.

⁴⁾ См. разд. Е.

Нитроалканы и эфиры азотистой кислоты, полученные из алкилгалогенидов

Продукт реакции	Исходное вещество	Время, ч	Т. кип. ^а , °C	²⁰ <i>n</i> _D	Выход, %	Алкилнитрит		
						Т. кип. ^а , °C	²⁰ <i>n</i> _D	Выход, %
2-Нитропропан	2-Иодпропан ^б	4	120	1,3971	26	48 ^в		
1-Нитрогексан	1-Бромгексан	4	82(15)	1,4236	52	32(15)	1,3990	23
	1-Иодгексан	1						
1-Нитрооктан	1-Бромоктан	4	111(15)	1,4323	55	85(15)	1,4301	27
2-Нитрооктан	2-Иодооктан	8	98(14)	1,4279	50	60(14)	1,4082	28
Фенилнитрометан	Бензилбромид	5 ^г	93(3)	1,5323	52	66(3)	1,5010	25

^а Цифры в скобках указывают давление (мм рт. ст.), которому соответствует данная температура кипения.

^б 2-Иодпропан необходимо сначала освободить от следов иодистого водорода. Для этого его встряхивают с охлажденным во льду раствором соды, промывают ледяной водой, высушивают несколько раз сульфатом магния; для реакции можно использовать перегнанное вещество.

^в Перегоняется с эфиром.

^г Работают при температуре от -20 до -15 °C.

нитроуксусная кислота декарбоксилируется при нагревании (напишите уравнение этой реакции!). Образующееся в некоторых случаях изонитросоединение нельзя выделить, так как оно гидролизуется в реакционном растворе.

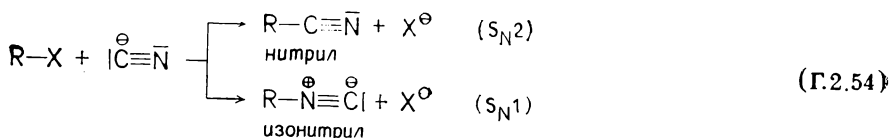
Получение нитрометана¹⁾. В большом стакане готовят раствор 1,05 моля хлоруксусной кислоты в 200 мл воды, нейтрализуют его содой и прибавляют раствор 1 моля нитрита натрия в 120 мл воды. В приборе для перегонки (емкость перегонной колбы 500 мл) нагревают 100 мл этого раствора; нагревание можно производить с помощью газовой горелки через проволочную сетку; при этом отгоняется нитрометан. Реакция сопровождается выделением углекислого газа и воды. Через капельную воронку, укрепленную на отводе для термометра, можно добавлять остаток реакционного раствора к горячему раствору в перегонную колбу так, чтобы скорость реакции можно было хорошо контролировать. Перегонку продолжают до тех пор пока в приемник поступают маслянистые капли, затем заменяют приемник и отгоняют еще 100 мл воды. Нитрометан отделяют из первой фракции, оба водных раствора объединяют, насыщают хлористым натрием и вновь отгоняют около $\frac{1}{4}$ этого раствора. При этом получают еще некоторое количество нитрометана, который также отделяют. После высушивания хлористым кальцием нитрометан перегоняют еще раз. Т. кип. 101 °C; n_D^{20} 1,3827; выход 20—24 г (33—39%).

Приблизительно с таким же выходом можно получить *нитрометан* из диметилсульфата с нитритом натрия: *Decombe M. I. Bull. Soc. Chim. France, 1953, 1038.*

Перевод алкилгалогенидов в нитросоединения можно использовать для идентификации первичных, вторичных и третичных алкилгалогенидов (или соответствующих спиртов). Метод основан на том, что образующиеся при этом первичные и вторичные нитросоединения дают с азотистой кислотой вещества, которые можно легко различить, тогда как третичные нитросоединения вообще не получаются (см. выше).

2.5.8. Получение алкилнитрилов (синтез нитрилов по Кольбе)

При взаимодействии алкилгалогенидов с цианидами металлов, так же как и при реакции с нитритами, имеются две возможности для атаки цианид-иона и обычно образуется смесь нитрилов и изонитрилов:



¹ [Steinkopf W., Kirchhoff G. Ber., 1909, 42, 3438].

Нитрилы, полученные из алкилгалогенидов

Нитрил ;]	Исходное вещество	Способ	Т. кип. ^а , °С	n_D^{25}	Выход, %
Бензилцианид	Бензилхлорид	А	109(13)	1,5211	80
4-Метоксибензилцианид	4-Метоксибензилхлорид	А	94(0,3)	1,5288	80
3,4-Диметоксибензилцианид	3,4-Диметоксибензилхлорид	А	150(1,5); 68 (т. пл.; этанол)		80
2,5-Диметоксибензилцианид	2,5-Диметоксибензилхлорид	А	162(12); 55 (т. пл.; этанол)		70
2,4-Диметилбензилцианид	2,4-Диметилбензилхлорид	А	138(11)		70
2,5-Диметилбензилцианид	2,5-Диметилбензилхлорид	А	102(1); 28 (т. пл.; этанол)		70
2,4,6-Триметилбензилцианид	2,4,6-Триметилбензилхлорид	А	163(22); 80 (т. пл.; петрол. эфир)		90 70
о-Хлорбензилцианид	о-Хлорбензилхлорид (или бро-мид)	В2.2	120(11); 24 (т. пл.)		80
м-Хлорбензилцианид	м-Хлорбензилхлорид	В2.2	136(16)		80
п-Хлорбензилцианид	п-Хлорбензилхлорид (или бро-мид)	В2.2	139(12); 32 (т. пл.)		80
о-Бромбензилцианид	о-Бромбензилбромид	В2.2	146(13)		80
м-Бромбензилцианид	м-Бромбензилбромид	В2.2	147(10)		80
п-Бромбензилцианид	п-Бромбензилбромид	В2.2	156(12)		80
α-Нафтилацетонитрил	α-Нафтилметилхлорид	А	175(11)	1,6173	80
Ацетонитрил	Диметилсульфат ^б	В2.1	81	1,3418	75
Пропионитрил	Диэтилсульфат ^б	В2.1	97	1,3656	90

<i>n</i> -Бутронитрил	1-Бромпропан	Б2.1	118	1,3815	60
<i>n</i> -Валеронитрил	1-Бромбутан, 1-хлорбутан	Б2.1	139	1,3939	80
<i>n</i> -Капронитрил	1-Бромпентан, 1-хлорпентан	Б2.2; Б1	80(50)	1,4050	80
<i>n</i> -Энантонитрил	1-Бромгексан, 1-хлоргексан	Б2.2; Б1	96(50)	1,4125	80
<i>n</i> -Октилцианид	1-Бромоктан	Б2.2	98(10)	1,4235	75
<i>n</i> -Децилцианид	1-Бромдекан	Б2.2	131(12)	1,4312	80
<i>n</i> -Ундецилцианид	1-Бромундекан	Б2.2	142(12)	1,4341	90
<i>n</i> -Додецилцианид	1-Бромдодекан, 1-хлордодекан	Б2.2; Б1	160(18)	1,4389	80
<i>n</i> -Тридецилцианид	1-Бромтридекан	Б2.2	167(10); 19 (т. пл.)	1,4392	85
Сукцинонитрил	1,2-Дибромэтан	Б1	114(2); 53 (т. пл.)		50
Глутаронитрил	1,3-Дибромпропан, 1,3-дихлорпропан	Б1	101(1,5)	1,4339	60
Адипонитрил	1,4-Дибромбутан, 1,4-дихлорбутан	Б1	115(1)	1,4369	60

^а Цифра в скобках указывает давление (мм рт. ст.), которому соответствует данная температура кипения.

^б Сульфат применяют из-за его более высокой температуры кипения. В реакцию вступают обе алкильные группы. Продукт реакции не следует промывать раствором поваренной соли.

Соотношение между выходом нитрилов и изонитрилов зависит от механизма реакции (разд. Г,2.3).

В случае алифатических первичных алкилгалогенидов и бензилгалогенидов реакция с цианидами щелочных металлов даже в хорошо сольватирующих растворителях (спиртах, водно-спиртовых смесях) протекает главным образом по S_N2 -механизму и нежелательное образование изонитрилов, которые могут быть обнаружены по чрезвычайно неприятному характерному запаху¹⁾, происходит лишь в небольшой степени. В случае замещенных бензилгалогенидов, которые имеют склонность реагировать по S_N1 -механизму (например, при наличии $+I$ - и $+M$ -заместителей типа алкил- или алкоксигрупп, см. разд. Г,2.2.), лучше работать в апротонном растворителе, чтобы достичь по возможности более полного протекания реакции по S_N2 -механизму. Таким путем, кроме того, затрудняется возможный для этих реакционноспособных галогенидов сольволиз до бензиловых спиртов и простых бензиловых эфиров.

Подобным образом можно провести реакцию с вторичными бромидами или хлоридами, хотя выходы при этом более низки, тогда как третичные галогениды совсем не реагируют в желательном направлении.

Галогенопроизводные спиртов, простых эфиров и карбоновых кислот (после нейтрализации карбоксильной группы) реагируют гладко. Вместо алкилгалогенидов можно часто использовать соответствующие сульфаты или сульфонаты.

Взаимодействие с цианидом серебра в полярных растворителях приводит, как и следует ожидать, в основном к изонитрилам.

Общая методика получения нитрилов (табл. 45).

Внимание! Цианиды щелочных металлов — сильные яды!

Особенно опасна образующаяся при подкислении синильная кислота. Необходимо хорошая тяга! При уничтожении остатков надо соблюдать максимальную осторожность. См. также разд. Е.

Способ А (для реакционноспособных алкилгалогенидов). В двугорлой колбе емкостью 2 л, снабженной обратным холодильником и мешалкой, кипятят 20 ч без доступа влаги 1 моль соответствующего галогенида с 1,5 моля растертого в тонкий порошок и высушенного при 105°C цианида натрия, 0,05 моля иодида натрия и 500 мл сухого ацетона²⁾. Затем реакционную смесь охлаждают, соль отделяют фильтрованием и промывают 200 мл ацетона. Отфильтрованный осадок уничтожают с соблюдением необходимых мер предосторожности³⁾ (в нем еще содержится цианид натрия). Из объединенных фильтратов отгоняют ацетон и остаток фракционируют в вакууме.

При работе с полумикроколичествами реакцию проводят в круглодонной колбочке без перемешивания.

¹⁾ См. разд. Д,1.2.8.1.

²⁾ См. разд. Е.

Способ Б (для инертных галогенидов).

Б1. Этот способ отличается от способа А тем, что при получении цианидов вместо ацетона используют 90%-ный спирт. При отгонке растворителя часто выпадает немного соли, которую отфильтровывают перед перегонкой продукта.

Б2. В трехгорлой колбе емкостью 1 л, снабженной мешалкой, обратным холодильником и термометром (который опущен в реакционную смесь), при хорошем перемешивании осторожно нагревают 250 мл триэтиленгликоля, 1,25 моля хорошо растертого сухого цианида натрия и 1 моль алкилбромиды или алкилхлорида. Начало сильно экзотермической реакции в случае низших алкилгалогенидов можно обнаружить по сильному вскипанию раствора. Медленно повышают температуру до 140 °С (в случае бензилгалогенидов только до 100 °С) и продолжают перемешивание при этой температуре еще 30 мин.

Дальнейшую обработку ведут в зависимости от точки кипения образовавшегося нитрила и его растворимости в воде.

Б2.1. Низшие, легко растворимые в воде и легколетучие нитрилы (длина цепи < C₅) отгоняют прямо из реакционной смеси, иногда в слабом вакууме, промывают насыщенным раствором поваренной соли, сушат хлористым кальцием и вновь перегоняют на 30-сантиметровой колонке Вигре.

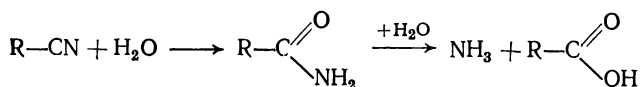
Б2.2. При получении высших нитрилов и динитрилов реакционную смесь выливают в воду (приблизительно 1 л) и экстрагируют четырьмя порциями хлороформа по 150 мл. Объединенные хлороформные экстракты промывают водой, сушат хлористым кальцием и очищают нитрил перегонкой.

При встряхивании в течение 5 мин с равным объемом 50%-ной серной кислоты (иногда при легком нагревании) можно гидролизовать и удалить небольшие количества образовавшегося изонитрила. (Нитрилы подвергаются гидролизу лишь в более жестких условиях.)

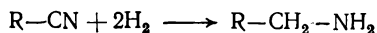
Синтезы с полумикроколичествами ведут без мешалки и термометра; контролируют температуру бани.

Алифатические нитрилы можно получать с прекрасными выходами при использовании в качестве растворителя диметилсульфоксида: *Smiley R. A., Arnold C. J. Org. Chem., 1960, 25, 257; Friedmann L., Shechter H. J. Org. Chem., 1960, 25, 877.* (Цитируемые работы содержат многочисленные примеры.)

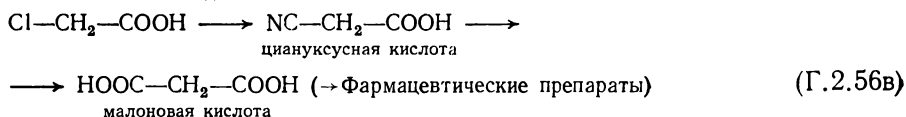
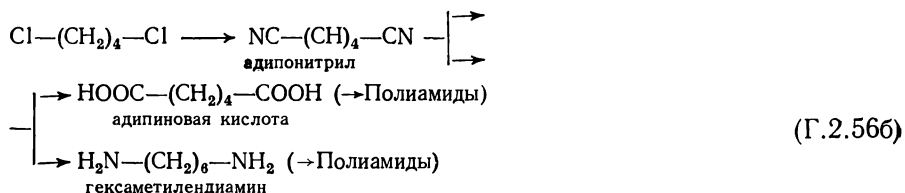
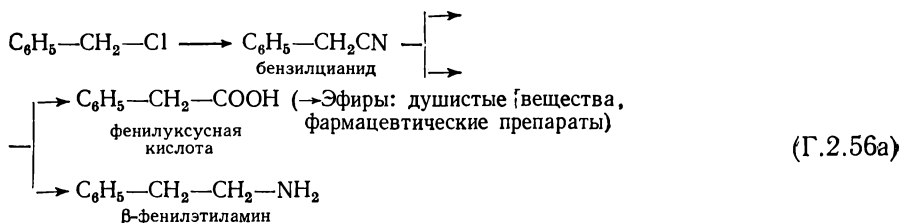
В препаративном отношении нитрилы являются очень важными соединениями, так как они легко доступны и обладают способностью вступать в разнообразные реакции, из которых следует указать две наиболее важные (разд. Г, 7.1):



(Г.2.55)



Реакции цианидов щелочных металлов с галогенсодержащими соединениями нашли применение также в промышленности, например:



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Механизм нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода

- Compper R.* Angew. Chem., 1964, **76**, 412—424.
Паркер А. И. Усп. хим., 1963, **32**, 1270—1295; 1971, **40**, 2203.
Parker A. J. Quart. Rev. (Chem. Soc., London), 1962, **16**, 163—187; Adv. Org. Chem., 1965, **5**, 1; Adv. Phys. Org. Chem., 1967, **5**, 173.
Harris J. M. Progr. Phys. Org. Chem., 1974, **11**.
Streitwieser jun. A. Solvolytic displacement reactions. — New York: McGraw Hill Book Comp., 1962; Chem. Rev., 1956, **56**, 571—752.
Bunton C. A. Nucleophilic Substitution at a Saturated Carbon Atom. Amsterdam/London/New York: Elsevier Publishing Company, 1963.
Thornton E. R. Solvolysis Mechanisms. New York: Ronald Press Comp., 1964.
Чубар Б. Усп. хим., 1965, **34**, 1227—1248.

Получение алкилгалогенидов из спиртов

- Stroh R.* in: Houben-Weyl. Bd. V/3. 1962. S. 830—838, 862—870.
Roedig A. in: Houben-Weyl. Bd. V/4. 1960. S. 361—411, 610—628.

Гидролиз геминальных дигалогенидов в альдегиды

- Bayer O.* in: Houben-Weyl. Bd. VII/1. 1954. S. 211—220.

Получение простых эфиров

- Meerwein H.* in: Houben-Weyl. Bd. VI/3. 1965. S. 10—40.

Расщепление простых эфиров

Roth H., Meerwein H. in: Houben-Weyl. Bd. II. 1953. S. 423—425.

Burwell Jr. R. L. Chem. Rev., 1954, 54, 615—685.

Meerwein H. in: Houben-Weyl. Bd. VI/3. 1965. S. 143—171.

Получение меркаптанов и простых тиоэфиров

Schöberl A., Wagner A. in: Houben-Weyl. Bd. IX. 1955. S. 7—19, 97—113.

Получение эфиров карбоновых кислот алкилированием солей карбоновых кислот

Henecka H. in: Houben-Weyl. Bd. VIII. 1952. S. 541—543.

Реакция Финкельштейна

Roedig A. in: Houben-Weyl. Bd. V/4. 1960. S. 595—605.

Получение фторидов

Forche W. E., in: Houben-Weyl. Bd. V/3. 1962. S. 1—397.

Хенне А. В сб.: Органические реакции. Сб. 2. — М.: ИЛ, 1950, с. 61—105.

Бокенюллер В. В кн.: Новые методы препаративной органической химии. Пер. с англ. — М.; ИЛ, 1950, с. 7—31.

Получение алифатических нитросоединений

Корнблум Н. В сб.: Органические реакции. Сб. 12. Пер. с англ. — М.: Мир, 1965, с. 117—173.

Padeken H. G. in: Houben-Weyl. Bd. X/1. 1971. S. 46—60.

Получение нитрилов из алкилгалогенидов, алкилсульфатов и др.

Kurtz P. in: Houben-Weyl. Bd. VIII. 1952. S. 290—311.

Mowry D. T. Chem. Rev., 1948, 42, 189—284.

Получение аминов из галогенпроизводных

Spielberger G. in: Houben-Weyl. Bd. XI/1. 1957. S. 24—108.

Получение четвертичных аммониевых соединений

Goerdeler J. in: Houben-Weyl. Bd. XI/2. 1958. S. 591—630.

3. Элиминирование с образованием кратных углерод-углеродных связей

3.1. ИОННОЕ ЭЛИМИНИРОВАНИЕ

Наиболее важные реакции ионного элиминирования приведены в табл. 46.

3.1.1. Замещение и элиминирование как конкурирующие реакции. Механизм реакций ионного элиминирования

В разд. Г,2 при обсуждении реакций нуклеофильного замещения в субстрате RX часто шла речь о том, что в качестве побочных продуктов образуются олефины. Действительно, механизм

Таблица 46

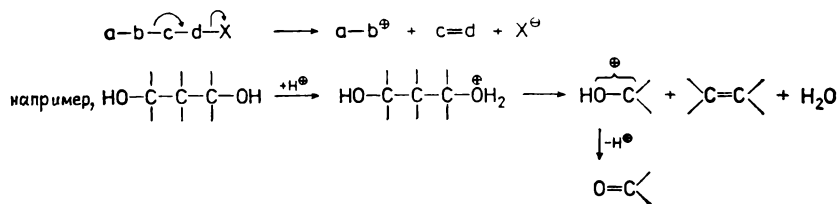
Важнейшие реакции ионного элиминирования

Уравнение реакции	Название процесса
$\begin{array}{c} \diagup \text{C}-\text{C} \diagdown \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array} \longrightarrow \diagup \text{C}=\text{C} \diagdown + \text{H}_2\text{O}$	Дегидратация спиртов
$\begin{array}{c} \diagup \text{C}-\text{C} \diagdown \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{OR} \end{array} \longrightarrow \diagup \text{C}=\text{C} \diagdown + \text{ROH}$	Образование олефинов из простых эфиров и образование простых эфиров енолов из ацеталей
$\begin{array}{c} \diagup \text{C}-\text{C} \diagdown \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{X} \end{array} \longrightarrow \diagup \text{C}=\text{C} \diagdown + \text{HX}$ <p>(X=галоген, сульфат, тозилат)</p>	Получение олефинов и ацетиленов путем дегидрогалогенирования алкилгалогенидов, а также в результате родственных реакций
$\begin{array}{c} \diagup \text{C}-\text{C} \diagdown \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{NR}_3^{\oplus} \end{array} \xrightarrow{+\text{OH}^{\ominus}} \diagup \text{C}=\text{C} \diagdown + \text{NR}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Гофмановское расщепление солей четвертичных аммониевых оснований

этих реакций элиминирования находится в очень тесном родстве с механизмом реакций нуклеофильного замещения: в обоих случаях речь идет о реакциях RX с нуклеофильным реагентом Y [см. уравнение (Г.3.1)]. При реакциях нуклеофильного замещения заместитель X вытесняется из молекулы, благодаря чему нуклеофильный реагент вступает в связь с тем же атомом углерода.

При элиминировании также вытесняется заместитель X . Однако здесь нуклеофильный реагент вырывает у субстрата протон от соседнего углеродного атома, и при этом образуется олефин¹⁾.

¹⁾ Согласно следующей схеме, кроме протона от подходящего субстрата можно отщеплять также положительно заряженные молекулярные фрагменты.



Реакции такого типа называют *реакциями фрагментирования* [Grob C. A., Schiess P. W., Angew. Chem., 1967, 79, 1]. Формально элиминирование можно рассматривать как особый случай этого типа реакций.

Точно так же как существует мономолекулярное или бимолекулярное замещение, возможно мономолекулярное (E1-механизм) или бимолекулярное (E2-механизм) элиминирование.

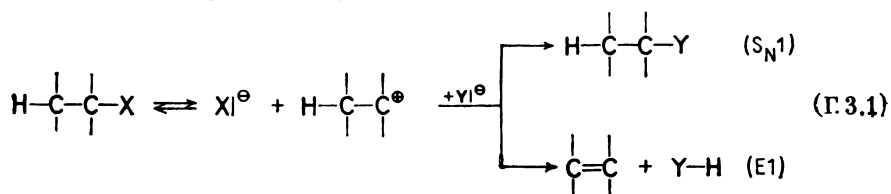
Теперь легко объясняется факт параллельного протекания замещения или элиминирования практически в любых случаях, хотя соотношения между ними могут быть различными.

Соотношение между реакциями замещения и элиминирования зависит главным образом от следующих факторов:

- а) температуры [повышение температуры всегда благоприятствует элиминированию, см. схему (Г.3.2)];
- б) молекулярности реакции;
- в) пространственного строения субстрата RX и природы уходящей группы X;
- г) основности и пространственного строения реагента;
- д) типа растворителя.

3.1.1.1. Мономолекулярное элиминирование

Стадией, определяющей скорость реакции, здесь, как и для S_N1-реакции, является образование иона карбеня. Он может или насыщаться основанием Y и давать конечный продукт реакции замещения, или отдавать ион водорода от соседнего углерода акцептору протонов Y, благодаря чему вследствие «внутреннего» насыщения иона карбеня образуется олефин:

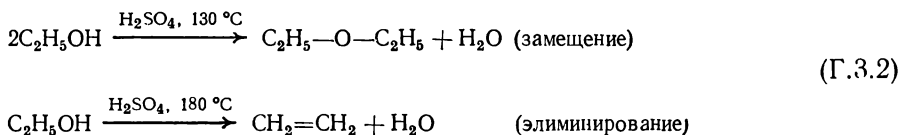


От заместителя X не зависит соотношение образующихся из иона карбеня олефина и соответственно продукта замещения, так как этот заместитель оказывает влияние только на образование иона карбеня. Совершенно аналогичные соотношения существуют между процессами замещения и элиминирования при мономолекулярных реакциях, причем они практически не зависят от растворителя и природы основания Y.

Наряду с температурой проведения реакции решающим фактором, определяющим соотношение количества образующихся олефина и продукта замещения, является строение радикала R в субстрате. Так, при проведении кислотной дегидратации спиртов соотношение между олефином и продуктом замещения (простым эфиром) возрастает в ряду спиртов: первичный < вторичный < третичный. Как уже упоминалось в разд. Г.2.2.2, в олефинах по сравне-

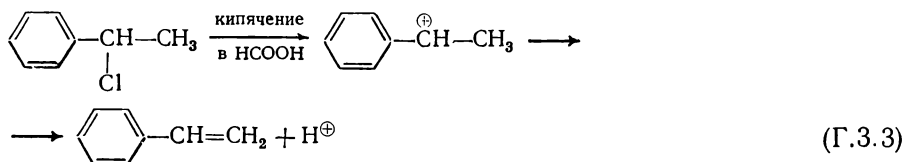
нию с исходными соединениями уменьшаются пространственные затруднения для объемистых заместителей. Поэтому элиминирование является тем более выгодным, чем больший объем занимают окружающие карбониевый углерод остатки. Так, например, при сольволизе *трет*-амилхлорида образуется 34% олефина, а при сольволизе 4-хлор-2,2,4-триметилпентана и 4-хлор-2,2,4,6,6-пентаметилгептана выходы олефинов составляют соответственно 65 и даже 100%. (Напишите уравнения этих реакций!)

Влияние температуры видно из следующих примеров:

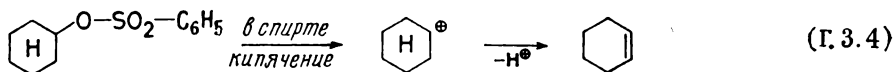


Аналогичные выводы действительны и для дегидратации этанола на окиси алюминия в газовой фазе, где при 260°C образуется преимущественно эфир, а при 350°C — этилен.

Поскольку на стадии, определяющей скорость реакции, E1-элиминирование протекает по такому же механизму, как S_N1-реакция, то все факторы, которые способствуют S_N1-реакциям, благоприятствуют протеканию элиминирования по E1-механизму (разд. Г,2.2). Наряду с электронными и пространственными свойствами субстрата протеканию элиминирования прежде всего способствуют условия, при которых происходит сольволиз: например, нагревание алкилгалогенидов или эфиров толуолсульфокислоты в слабоосновных, но хорошо сольватирующих растворителях (спирты, карбоновые кислоты, вода). Так, по E1-механизму протекает, например, сольволитическое дегидрогалогенирование вторичных и третичных алкилгалогенидов:

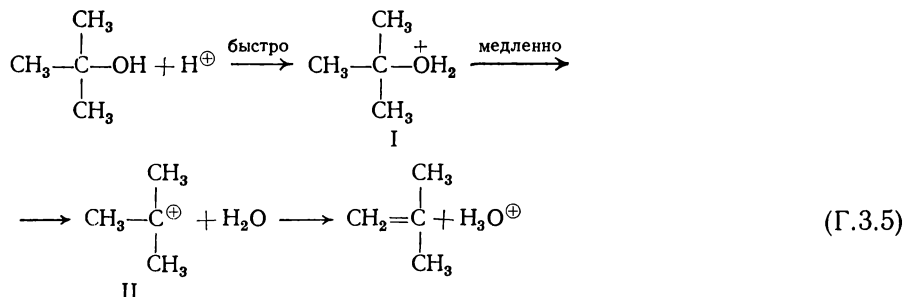


и сольволиз эфиров серной и соответственно сульфоновой кислот:



(Какие побочные продукты образуются при проведении этой реакции?)

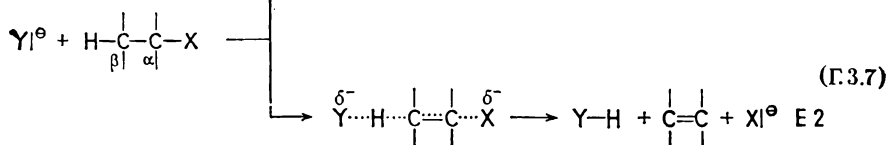
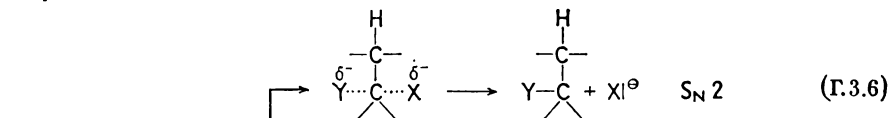
Особенно благоприятно образование катиона карбеня, т. е. протекание реакции по E1-механизму при уже упоминавшейся дегидратации вторичных и третичных спиртов, катализируемой кислотами, например:



Стадии, определяющей скорость реакции, предшествует быстро протекающая реакция протонирования, в которой образующийся вначале оксониевый ион I распадается мономолекулярно на ион карбеня II и бедную энергией молекулу воды. На молекулярность реакций элиминирования уходящая группа оказывает точно такое же влияние, как и при реакциях нуклеофильного замещения (разд Г,2.2.3).

3.1.1.2. Бимолекулярное элиминирование

При бимолекулярном элиминировании основание, которое принимает участие в переходном состоянии, атакует атом Н при β-углероде:



Основание отрывает водород в виде протона, и в то же время из молекулы одновременно вытесняется заместитель X.

Для реакций бимолекулярного элиминирования применяют обычно следующие основания: R_3N , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\ominus$, HO^\ominus , RO^\ominus , $\text{H}_2\text{N}^\ominus$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^\ominus$, RCOO^\ominus . К бимолекулярному элиминированию имеют склонность следующие заместители: $-\text{NR}_3^\oplus$, $-\text{PR}_3^\oplus$, $-\text{SR}_3^\oplus$ (гофмановское элиминирование гидроокисей аммония, фосфония и сульфония).

Аналогично реакциям нуклеофильного замещения реакции элиминирования для многих соединений относятся к промежуточному типу (пограничный случай) (разд. Г,2,2). Применяя сильные основания и (или) повышая их концентрацию, часто сдвигают равновесие реакции в направлении чистого E2-элиминирования. Так, при действии сильных оснований в реакцию E2-элиминирования вступают и другие уходящие группы (помимо уже названных положительно заряженных), а именно, например, при дегидрогалогенировании алкилгалогенидов — анионы Cl^- , Br^- , I^- , при образовании олефинов из эфиров сульфоновых и серных кислот — OSO_2R . (Приведите несколько примеров!)

При бимолекулярном элиминировании соотношение продуктов элиминирования и замещения зависит уже не только от структуры субстрата, как это было в случае E1-реакции. Кроме очень важных пространственных факторов (подробное обсуждение см. ниже), особенно большое влияние оказывает соотношение основности и нуклеофильности реагента. При бимолекулярном ходе процесса на скорость нуклеофильного замещения решающее влияние оказывает нуклеофильность реагента (реакционная способность относительно атома углерода, несущего частичный положительный заряд); для элиминирования, напротив, решающей является основность (реакционная способность относительно протона, см. разд. Г,2,2.4).

Исходя из этого, становится понятным влияние растворителей на протекание реакции элиминирования. В протонных растворителях, например в спиртах, благодаря образованию водородных мостиковых связей основность реагента ослабляется, в то время как в апротонно-дипольных растворителях, таких, как диметилформамид или диметилсульфоксид, их основность проявляется в полной мере (разд. Г,2,2.4). Поэтому бимолекулярное элиминирование протекает наиболее полно и быстро в диметилсульфоксиде.

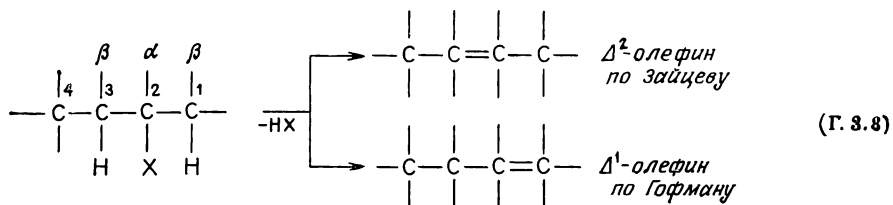
В связи с этим правилом можно добиться преимущественного по сравнению с замещением протекания элиминирования, если применять более сильные основания. Кроме того, использование объемного основания, для которого доступен только водородный атом на периферии молекулы и, наоборот, пространственно затруднен подход к центральному атому углерода, еще больше благоприятствует преобладанию элиминирования над замещением. К наиболее сильным основаниям, которые являются и наиболее объемными, относятся, например, третичные бутилаты щелочных металлов и этилдициклогексилламин. Так, из *n*-октилбромида и этилдициклогексилламина образуется 99% октена-1, а замещение (в данном случае кватернизация) практически не имеет места.

Пространственные затруднения $\text{S}_\text{N}2$ -реакции, обусловленные строением субстрата, также могут способствовать бимолекулярному элиминированию. Так, третичные галогениды при действии сильных оснований реагируют исключительно с отщеплением галогеноводорода, поскольку атака реагента происходит на периферии

молекулы, что делает невозможным протекание S_N2 -реакции по центральному атому углерода. Замещение в случае таких субстратов может происходить исключительно в условиях сольволиза.

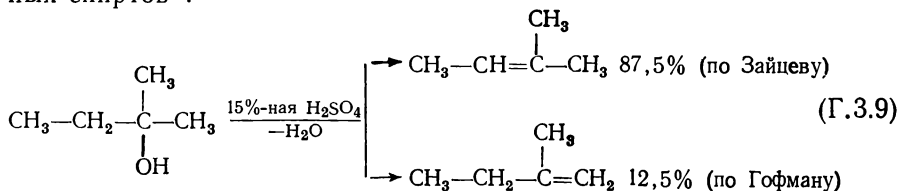
3.1.2. Влияние молекулярности и общих пространственных соотношений на направление элиминирования

Для вторичных и третичных исходных соединений элиминирование может идти в двух направлениях и приводить к олефинам с различным положением двойных связей:



Если образуется олефин с наибольшим числом алкильных групп при двойной связи, то говорят об элиминировании (или ориентации) по Зайцеву. Ион водорода отщепляется здесь от того β -углеродного атома, который несет больше всего алкильных групп. Элиминирование (или ориентация) по Гофману имеет место, когда образуется олефин с меньшим числом алкильных групп при двойной связи. В этом случае протон отщепляется от β -углеродного атома с наименьшим числом алкильных групп. В общем олефины, образующиеся по Зайцеву, термодинамически более стабильны, чем получающиеся по Гофману.

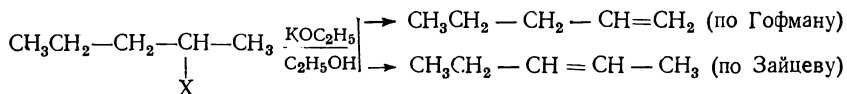
В большинстве случаев мономолекулярное элиминирование даст преимущественно соединения по Зайцеву, например сольволитическое дегидрогалогенирование вторичных и третичных алкилгалогенидов и тозилатов, а также дегидратации вторичных и третичных спиртов¹⁾.



¹⁾ Надо отметить, что на результат элиминирования оказывает влияние еще статистический фактор: для элиминирования в гофмановский Δ^1 -олефин в распоряжении имеется 6 атомов водорода по сравнению с всего двумя атомами водорода при элиминировании по Зайцеву. Таким образом, чисто статистически гофмановская ориентация должна быть в три раза более вероятной, чем образование Δ^2 -олефина (обратите внимание на статистическое влияние и в других случаях при объяснении направления элиминирования!).

Таблица 47

Влияние заместителя (легкость его отщепления) на направление элиминирования в соответствии со схемой



X	Выход олефина, %	
	по Зайцеву	по Гофману
F	17	83
Cl	64	36
Br	75	25
I	80	20

При бимолекулярном элиминировании результат определяется в общем не термодинамической устойчивостью олефина, а характером заместителя в α - и β -положениях, природой отщепляющейся группы X, растворителем и силой основания. Общепринято считать, что более легко отщепляющиеся группы (разд. Г.2.2.3) способствуют ориентацию по Зайцеву; это соответствует примерам, указанным в табл. 47.

Положительно заряженные группы, например группа триалкиламмония, дают по E2-реакции, главным образом олефины в соответствии с правилом Гофмана. Эта реакция (термическое разложение гидроокиси триалкиламмония) представляет собой в узком (историческом) смысле элиминирование по Гофману.

Большое влияние на направление элиминирования оказывают стерические факторы (разд. Г.3.1.3).

Если учесть общие пространственные соотношения, то следует ожидать, что образование олефина по Гофману будет тем более предпочтительней, чем более затруднен доступ основания, отщепляющего протон, к «внутреннему» водороду, который подлежит удалению при элиминировании по Зайцеву. Влияние этого пространственного фактора может быть обусловлено строением как реагента, так и субстрата.

Так, при дегидратации 2,4,4-триметилпентанола-2 образуется преимущественно олефин по Гофману [путь А, (Г.3.10)].

Это основано на том, что основание, необходимое для удаления протона (здесь вода), лишь с трудом может подойти к водороду при С₃ (путь Б), так как он экранирован объемистыми метильными группами, приблизительные радиусы действия которых обозначены в схеме (Г.3.10) кружочками. Этот пример относится к довольно редкому случаю, когда E1-элиминирование идет с образованием олефина по Гофману, тогда как обычно основание, отщепляющее протон, без затруднения взаимодействует с ионом карбения.

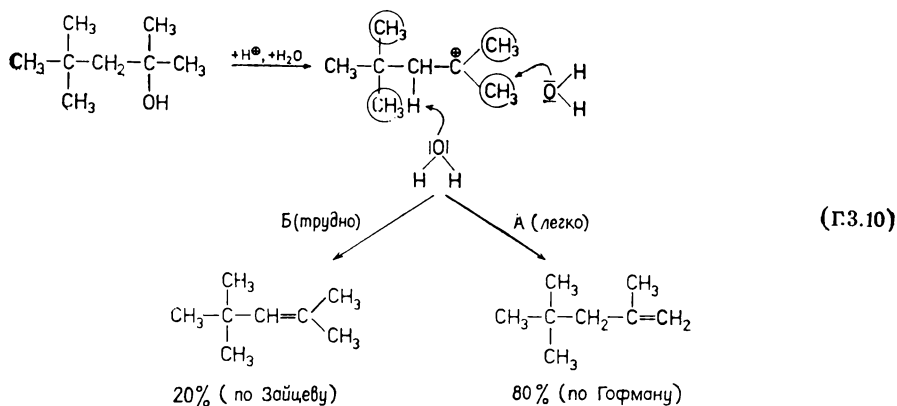
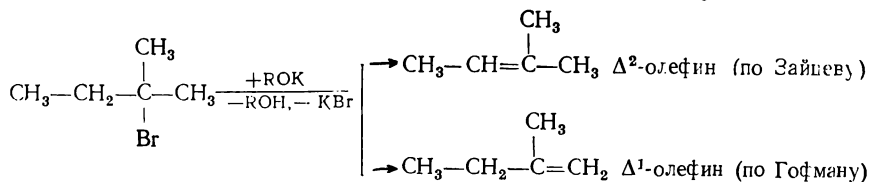


Таблица 48

Влияние основания (алкоголятов калия; объемный фактор) на выход олефина по Гофману при дегидробромировании 2-бром-2-метилбутана



Основание	Выход Δ^1 -олефина, %
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OK}$	38
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OK} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	73
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OK} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	78
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OK} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	89

Отчетливое влияние вспомогательного основания на направление элиминирования наблюдается в E2-реакциях. Несколько примеров, иллюстрирующих такое влияние, приведено в табл. 48.

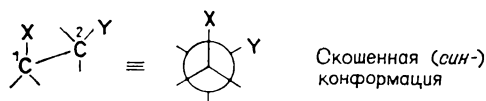
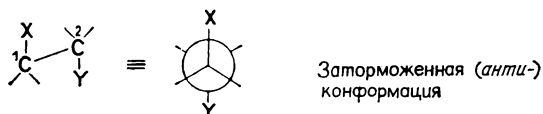
Известно, что в присутствии не очень объемного этилата калия еще идет элиминирование по Зайцеву, тогда как разветвленные вспомогательные основания обуславливают преимущественно отщепление по Гофману.

3.1.3. Пространственно-электронные соотношения и направление элиминирования. Пространственное протекание элиминирования

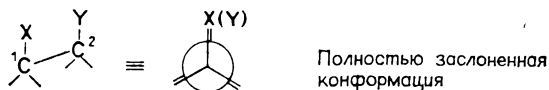
Кроме рассмотренных ранее общих пространственных соотношений, необходимо обсудить еще и другое влияние на реакции элиминирования, которое основано на известных стерических особенностях электронов связи и поэтому называется пространственно-электронным влиянием. Здесь следует ввести понятие *конформации*.

Конформационный анализ, который изучает причины и последствия затрудненного вращения вокруг простой C—C-связи, позволяет проникнуть в тонкое строение молекулы и дает в то же время более глубокое понимание пространственного протекания органических реакций.

Хотя простая C—C-связь в нормальных условиях может свободно вращаться, однако по энергетическим причинам существуют определенные предпочтительные положения заместителей, связанных с двумя соседними атомами углерода: как правило, эти положения соответствуют заторможенной конформации, так как взаимное влияние заместителей здесь ничтожно [I и II в схеме (Г.3.11)]:



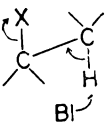
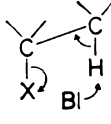
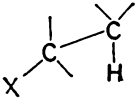
(Г.3.11)



Самые крупные, наиболее объемные заместители (X и Y) находятся при этом предпочтительно в *анти*-положении I, тогда как, например, две гидроксильные группы вследствие возможного образования водородной связи нередко занимают *син*-положение II. Заслоненная форма является пространственно самой невыгодной и обладает наибольшей энергией. Это особенно справедливо для полностью заслоненной формы III, в которой оба крупных заместителя расположены друг против друга.

Таблица 49

Пространственное протекание бимолекулярного элиминирования НХ

Преимущественное элиминирование	Возможное элиминирование	Затрудненное элиминирование
		

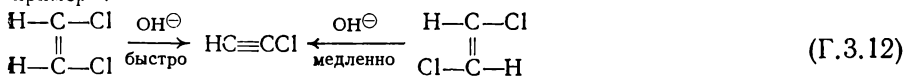
Различие в энергиях отдельных конформаций невелико: например, у бутана различие между заторможенной *анти*-конформацией [I, схема (Г.3.11)] и заслоненной составляет около 3 ккал/моль, между скошенной и заслоненной — менее 1 ккал/моль. Такая незначительная разность энергий делает понятным, почему в соединениях с открытой цепью отдельные конформации очень легко переходят одна в другую и конформационные изомеры для таких соединений обычно нельзя выделить.

Правило Ингольда гласит, что бимолекулярное элиминирование протекает гладко, когда отщепляющиеся заместители находятся относительно друг друга в *транс*-положении¹⁾, т. е. в заторможенной конформации. При этом четыре центра (X, C, C, Y), принимающие участие в реакции, расположены в одной плоскости. Поэтому также говорят об *антикопланарном элиминировании*. Условия копланарности выполняются также в случае полностью заслоненной *син*-конформации [III, схема (Г.3.11)]. Поэтому в исключительных случаях возможно также протекание E2-элиминирования из этой конформации (так называемое *синкопланарное элиминирование*). Однако в силу того, что такая конформация энергетически невыгодна (см. выше), E2-реакции протекают в общем стереоспецифично как антикопланарное элиминирование (табл. 49).

Напротив, мономолекулярное элиминирование благодаря плоскому иону карбеня, который является промежуточной ступенью, может осуществляться как из *цис*-, так и из *транс*-положений. Обычно оно не стереоспецифично.

В случае простых соединений с открытой цепью конформационные отношения не оказывают заметного влияния на ход элиминирования, так как необходимое *транс*-положение в общем легко осуществляется, поскольку энергетический барьер между отдельными конформациями незначителен.

Иначе обстоит дело, например, у ненасыщенных соединений, где соответствующие заместители находятся в фиксированном положении, поскольку наличие двойной связи уже обуславливает отсутствие свободного вращения, например²⁾:



¹⁾ Это не означает, что должен образоваться *транс*-олефин. *Транс*-элиминирование относится к *транс*-положению заместителей, остающихся в молекуле, т. е. имеющихся у олефина. Оба пространственные определения не имеют ничего общего друг с другом. (Выясните это на модели!)

²⁾ Течение процесса справа налево с образованием хлорацетилена вообще вероятно только после промежуточной перегруппировки из *транс*- в *цис*-соединение.

Влияние конформации приобретает большое значение прежде всего для алициклических соединений, так как здесь относительное положение заместителей закрепляется в результате образования цикла. Ниже сделана попытка пояснить это на примере системы циклогексана. В системе циклогексана плоское расположение атомов углерода не представляется возможным вследствие напряжения цикла (правило Саксе — Мора), и поэтому молекула образует конформацию в так называемой *форме кресла* или *форме ванны*:



Форма кресла беднее энергией, чем форма ванны, так как она отвечает только заторможенным конформациям. Поэтому расположение атомов в форме

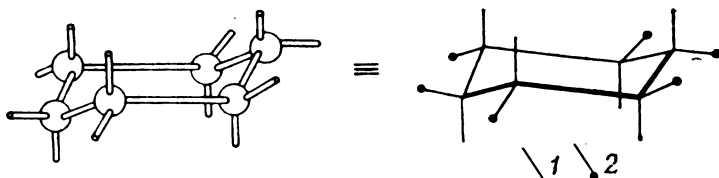


Рис. 112. Форма кресла для молекулы циклогексана.

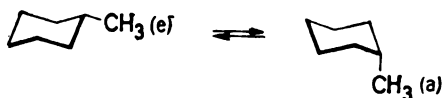
1 — аксиальный; 2 — экваториальный атом водорода.

кресла более предпочтительно и сам циклогексан существует только в форме кресла.

Связь между углеродным атомом цикла и заместителем может быть аксиальной (а), т. е. расположенной параллельно оси симметрии цикла, или экваториальной (е)¹⁾, т. е. лежащей приблизительно в плоскости цикла (рис. 112). Экваториальное положение заместителя по пространственным соображениям тем более предпочтительно, чем больше заместитель.

Как правило, циклические соединения стремятся занять такую конформацию, чтобы возможно большее число крупных заместителей было связано экваториально.

Разность энергий двух изомеров, образующихся при «вывертывании» одной формы кресла в другую, часто настолько мала, что образуется равновесная смесь. Для метилциклогексана, например, это равновесие сильно сдвинуто влево из-за стремления метильной группы занять более бедное энергетически экваториальное положение:



В большинстве случаев при химических реакциях выделяется гораздо больше энергии, чем необходимо для такого превращения, так что, например, в условиях реакции элиминирования надо считаться с «выворачиванием» цикла²⁾.

¹⁾ Equatorial (англ.) — экваториальный.

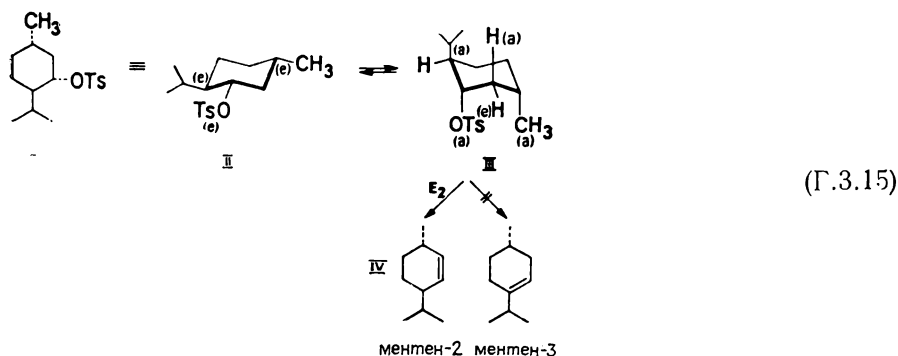
²⁾ Если особые структурные факторы делают молекулу жесткой, то такое превращение становится невозможным, например в конденсированных циклических системах, таких, как *транс*-декалин.

Приложение правила Ингольда к таким алициклическим системам приводит, согласно Бартону, к приводимой ниже формулировке.

Бимолекулярное элиминирование в ряду циклогексана протекает гладко лишь в том случае, если оба отщепляющихся заместителя занимают аксиальное (*транс*-) положение (полностью заторможенная конформация). Бимолекулярное отщепление двух заместителей из диэкваториального (*транс*-) положения, как правило, невозможно. *цис*-Соединения (один заместитель в положении *e*, другой в положении *a*) реагируют с большим трудом или вообще не реагируют.

Впрочем, *ee*-конформация подлежащих элиминированию заместителей может, согласно приведенному объяснению, легко переходить в необходимую для бимолекулярного элиминирования *aa*-конформацию [см. также схему (Г.3.15)]. Следует, однако, отчетливо представлять себе, что путем «выворачивания» цикла *цис*-заместители в конформациях *ae* или *ea* никогда не могут занять *транс*-положение (конформация *aa* или *ee*).

Следствия, которые вытекают из этих закономерностей, для направления бимолекулярного элиминирования можно пояснить на конкретном примере — отщепление *n*-толуолсульфокислоты от ментилтозилата с помощью алкоголята:



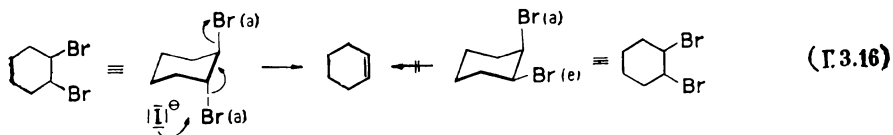
В ментилтозилате I тозилная группа находится в экваториальной конформации II, так же как и соседняя изопропильная группа (см. выше). Поэтому они могут вступать в реакцию бимолекулярного элиминирования только после «выворачивания» цикла (II→III). В этой конформации в распоряжении имеется лишь один аксиальный *транс*-водородный атом, способный к элиминированию, и образуется исключительно ментен-2Δ(IV)¹⁾. Другие реакции бимолекулярного элиминирования, например превращения 1,2-дибромсоединений в

¹⁾ Для скелета углеводорода ментена общепринятой является следующая нумерация атомов углерода:

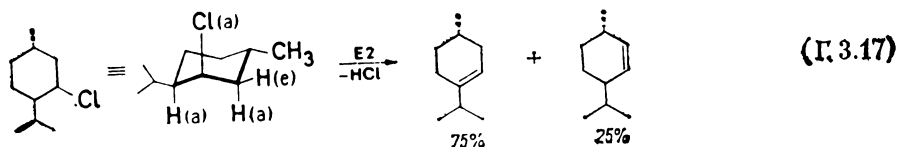


Связи, изображенные пунктиром, лежат за плоскостью рисунка.

олефины с иодидом калия в ацетоне, в случае алициклических соединений также предполагают наличие диаксиального *транс*-положения атомов брома, например:



Другие, ранее рассмотренные факторы — влияние замещения, строения и основности основания и т.д. — сохраняют и здесь свое значение, но в случае циклических соединений они подчиняются пространственно-электронным факторам. Однако если по конформационным причинам нельзя ожидать предпочтительного направления элиминирования, то эти факторы могут стать решающими и для циклических соединений. Это видно из реакции элиминирования хлористого водорода из неоментилхлорида с помощью этилата натрия. Здесь хлор и изопропильная группа занимают *цис*-положение, т.е. и при C_2 , и при C_4 для водорода имеются в распоряжении стоящие в *транс*-положении (аксиальные) атомы водорода. Поэтому в соответствии с термодинамическими соотношениями образуется смесь 75% ментена- Δ^3 и 25% ментена- Δ^2 (предпочтительное образование изомера по Зайцеву):



3.1.4. Отщепление воды (дегидратация) от спиртов и отщепление спиртов от простых эфиров

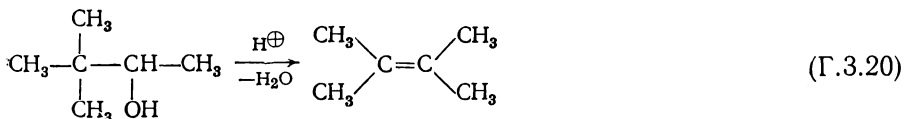
В присутствии сильных кислот часто можно очень гладко отщепить воду от спиртов в жидкой фазе. Легкость элиминирования возрастает при переходе от первичного спирта к третичному, так как дегидратация происходит главным образом по $E1$ -механизму. Эта дегидратация приводит к ориентации по Зайцеву. (Напишите уравнение реакции!)

Чтобы соотношение между реакциями замещения (например, образование сложных или простых эфиров) и элиминирования существенно сдвинуть в сторону элиминирования, надо использовать для первичных спиртов высокие температуры (180—200 °C) (см. также разд. Г.3.1.1.1), а для того, чтобы повысить скорость реакции, следует создать высокую концентрацию сильной кислоты (серной, фосфорной).

При таких жестких условиях образуются значительные количества побочных продуктов (см. ниже), и поэтому катализируемая кислотами дегидратация первичных спиртов применяется реже, чем каталитическая дегидратация на окиси алюминия.

Вторичные спирты, напротив, реагируют очень гладко при температуре около 140 °C в присутствии фосфорной кислоты. В случае

перегруппировки углеродного скелета. Так, при дегидратации метил-*трет*-бутилкарбинола образуется тетраметилэтилен, а не *трет*-бутилэтилен, как этого можно было бы ожидать:



При дегидратации спиртов в присутствии кислот в качестве дальнейшей побочной реакции может легко протекать полимеризация олефина (см. разд. Г.4.1.9).

Чтобы сместить равновесие дегидратации в желательном направлении, если возможно, сразу отгоняют образовавшийся олефин (и таким образом одновременно защищают его от последующих реакций, таких, как изомеризация, полимеризация) или в случае высококипящих олефинов удаляют из реакционной смеси воду путем азеотропной отгонки с бензолом, толуолом и др.

Дегидратацию спиртов удается также гладко осуществить в газовой фазе при температурах 300—400 °С на окиси алюминия, фосфате алюминия, окиси тория, двуокиси титана и т. д. При этом (также и в случае первичных спиртов) образуются менее значительные количества побочных продуктов. Оказывается, что при использовании окиси алюминия можно почти совершенно подавить перегруппировки, если частично отравить катализатор пиперидином или другими основаниями (см. методику).

Общая методика дегидратации вторичных и третичных спиртов и продуктов альдольной конденсации в присутствии кислот в жидкой фазе (табл. 50). Вторичные спирты смешивают с 85%-ной фосфорной кислотой, взятой в количестве 50% от массы спирта, третичные спирты — с безводной щавелевой кислотой, взятой в количестве 20% от массы спирта, или с 85%-ной фосфорной кислотой, взятой в количестве 5% от массы спирта; к β-оксикетонам или β-оксинальдегидам прибавляют 1% мола.

Эту смесь нагревают в приборе для перегонки на масляной или металлической бане до температуры 120—160 °С, чтобы образующийся олефин постоянно отгонялся. Необходимо следить за тем, чтобы перегонялся только олефин. В случае низкокипящих олефинов надо применять 20-сантиметровую колонку Вигре, а приемник дополнительно охлаждать ледяной водой.

Дистиллят отделяют от водной фазы в делительной воронке, сушат сульфатом натрия и перегоняют. При этом к малоустойчивым соединениям (диены, α,β-ненасыщенные карбонильные соединения) бывает полезно добавить ингибитор полимеризации (например, гидрохинон) и, кроме того, перегонять при возможно более низкой температуре.

В приведенной форме метод можно использовать для работы с полумикроколичествами.

Получение некоторых *стиролов дегидратацией α-оксизтилбензолов*: Overberger C. G., Saunders J. H. Org. Syntheses, Coll. Vol. III, 1955, 204. [Имеется перевод 1-го издания: Овербергер К.,

Дегидратация спиртов кислотами

Олефин	Исходное соединение	Т. кип. ^а , °С	n_D^{20}	Выход, %	Примечания
Пентен-2	Пентанол-2 (втор-амиловый спирт)	37	1,3830	70	б
2-Метилбутен-2	2-Метилбутанол-2 (трет-амиловый спирт)	38	1,3859	90	в
1,1-Дифенилэтен	1,1-Дифенилэтанол	134 (10)	1,6085	70	
Тетраметилэтен	2,3-Диметилбутанол-2	73 ^г	1,4115	80	
Циклогексен	Циклогексанол	83	1,4464	80	
Циклопентен	Циклопентанол	45	1,4223	80	
2-Метилбутен-1-он-3	2-Метилбутанол-1-он-3	96; 36(100)	1,4432	85	Перегоняют в вакууме, стабилизируют добавками по 0,5% ледяной уксусной кислоты и гидрохинона
2-Метилпентен-2-он-4 (окись мезитила)	2-Метилпентанол-2-он-4 (диациетоновый спирт)	131	1,4425	90	Содержит около 10% Δ ¹ -изомера
3-Метилпентен-2-он-4	3-Метилпентанол-2-он-4	63(50)	1,4489	80	При перегонке стабилизируют добавками по 0,5% ледяной уксусной кислоты и гидрохинона
Бутен-2-аль (кротоновый альдегид)	3-Оксибутаналь (ацетальдоль)	102	1,4366	80	То же

^а Цифры в скобках указывают давление (мм рт. ст.), которому соответствует данная температура кипения.

^б Из полученного экспериментально ИК-спектра олефина после отнесения соответствующих полос установите, ли наряду с пентен-2 также и пентен-1, и найдите ли пентен-2. В *дис* или *транс*-форме!

(Пентен-1: 912, 994, 1642, 3083 см⁻¹; *транс*-пентен-2: 964, 1670, 3027 см⁻¹; *дис*-пентен-2: 933, 964, 1406, 1658, 3018 см⁻¹.)

В Исследуйте смесь изомеров (2-метилбутен-1, 2-метилбутен-2 и 3-метилбутен-1) с помощью ГЖХ и оцените их количественное соотношение! Для разделения изомеров необходимы следующие условия: длина колонки 1 м; носитель — кизельгур; фаза — парафиновое масло; температура 20 °С; таз-носитель — водород, 5 л/ч. Относительные времена удерживания (по эфиру): 2-метилбутена-1 1,0; 2 — метилбутена-2 1,45; 3-метилбутена-1 0,55.

^г В качестве предгона получают немного 2,3-диметилбутена-1; т. кип. 55 °С.

Таблица 51

Дегидратация спиртов в газовой фазе

Олефин	Спирт	Т. кип., °С	n_D^{20}	Примечания
Этилен	Этанол	—104		
Пропилен	Пропанол-1	—47		
Изобутилен	Изобутанол	—6		
Бутен-1	Бутанол-1	—5		
Бутен-2	Бутанол-2	2		Добавляют пиперидин
				Добавляют пиперидин; получают смесь ~40% <i>цис</i> -изомера + 60% <i>транс</i> -изомера
Пентен-1	Пентанол-1	29	1,3758	Добавляют пиперидин
Пентен-2	Пентанол-2	37	1,3808	Добавляют пиперидин ^а
2-Метилбутен-2	2-Метилбутанол-2 (<i>трет</i> -амиловый спирт)	38	1,3859	Добавляют пиперидин ^б
Циклогексен	Циклогексанол	83	1,4464	
Циклопентен	Циклопентанол	45	1,4223	
2,3-Диметилбутадие-1,3	2,3-Диметилбутандиол-2,3 (пинакон) ^в	70	1,4390	

^а См. примечание „б“ к табл. 60. ИК-спектр измеряют в тех же условиях, проводят отнесение полос и сравнивают оба продукта для определения соотношения изомеров.

^б См. примечание „в“ к табл. 50. Ср. результаты, приведенные в настоящей таблице, с данными по получению олефинов путем дегидратации в присутствии кислот и обсудите зависимость изомеризации от условий реакции!

^в Получен из гексагидрата путем азеотропной отгонки воды с трехкратным количеством толуола, т. кип. 174 °С (см. разд. А, 2.3.5).

Саундерс Дж. В сб.: Синтезы органических препаратов. Сб. 4 — М.: ИЛ, 1953, с. 540.]

Общая методика каталитической дегидратации спиртов (дегидратация в газовой фазе; табл. 51).

Аппаратура для дегидратации. Общая схема аппаратуры для дегидратации дана на рис. 113, а. Контактная трубка 3 из жаростойкого стекла (длина 80—100 см, диаметр 3 см) или, еще лучше, из меди имеет на верхнем конце капельную воронку 1 с краном 2 и трубкой 4 для выравнивания давления. Нижний конец контактной трубки соединен с хорошо действующим нисходящим холодильником 5 (например, змеевиковым холодильником; см. рис. 3, е). При применении медной контактной трубки медный холодильник можно припаять непосредственно к контактной трубке. Приемник для жидкости 6 с краном 7 служит для отделения жидких продуктов реакции (вода, непрореагировавший спирт и в данном случае жидкий oleфин). Если должны быть получены низкокипящие жидкие oleфины, приемник необходимо дополнительно охлаждать льдом. В этом случае за основным приемником присоединяют еще один приемник, охлаждаемый смесью льда с поваренной солью, а еще лучше использовать приемник, изображенный на рис. 113, в.

В качестве приемника 6 можно использовать трехгорлую колбу, в одном из горл которой укреплен сифонная трубка с краном. В случае газообразных oleфинов содержимое колбы передавливается при открывании крана во время

работы аппаратуры имеющимся здесь избыточным давлением и может быть проанализировано или использовано для дальнейшей работы. Для получения газообразных олефинов к приемнику для сбора жидкости присоединяют счетчик пузырьков δ^1 (рис. 113, б), затем осушительную колонку 9, наполненную хлористым кальцием, и, наконец, приемник продукта 10. Для легко конденсирующихся газов применяют приемник, изображенный на рис. 113, в, который охлаждают в сосуде Дьюара ацетоном с твердой углекислотой. Этилен и пропилен конденсируются с трудом, их собирают в газометр.

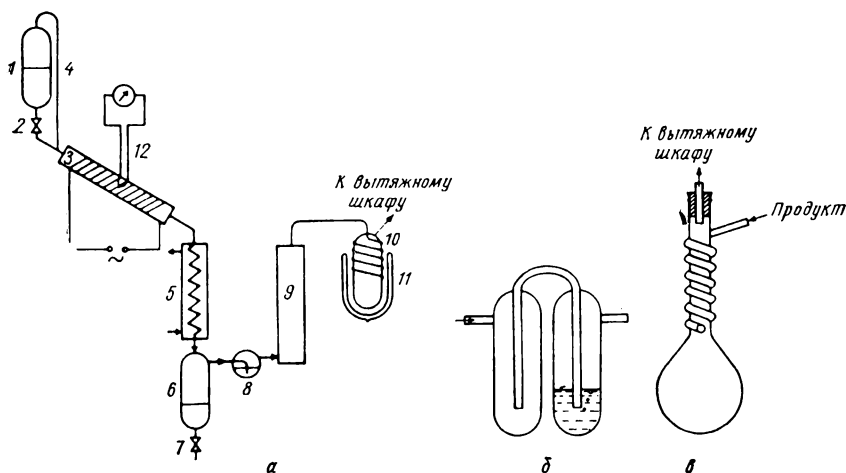


Рис. 113. Прибор для каталитической дегидратации.

а — общая схема; б — счетчик пузырьков газа; в — охлаждаемый приемник.

Контактную трубку набивают таблетками хорошего алюмосиликатного промышленного катализатора, например контактной массой Leupa-5780. Лучше всего применять электрический нагрев. На наружной стороне контактной трубки приблизительно посередине укрепляют термопару 12. Ток нагрева можно устанавливать при помощи регулировочного трансформатора, однако еще лучше регулировать нагрев автоматически при помощи термопары и терморегулятора.

Проведение дегидратации. Сначала включают холодильник 5, затем нагревают контактную печь до температуры 350—400 °С и добавляют из капельной воронки соответствующий спирт²⁾. Описанная аппаратура с названным выше катализатором позволяет пропускать от 5 до 10 молей спирта в 1 ч. Если продукты реакции — газообразные вещества, необходимо постоянно следить за счетчиком пузырьков, чтобы сразу обнаружить нарушение хода процесса.

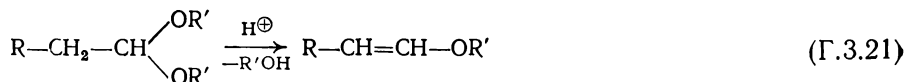
Жидкие олефины собираются в приемнике для жидкостей б¹ (в смеси с водой и непрореагировавшим спиртом), а также в присоединенном за ним охлаждаемом приемнике. Содержимое обоих приемников объединяют, воду отделяют и органическую фазу сушат сульфатом магния. Затем фракционируют на 20-сантиметровой колонке Вигре.

¹⁾ В него наливают немного диэтилфталата.

²⁾ В тех случаях, когда миграция двойной связи может привести к нежелательному побочному продукту, к спирту добавляют 5—10 об.% пиперидина.

В каждом случае надо определять количество не вошедшего в реакцию спирта, чтобы иметь возможность рассчитать выход. Из водной фазы спирт выделяют перегонкой или путем насыщения ее карбонатом калия (высаливание).

Принцип элиминирования спиртов из простых эфиров аналогичен принципу отщепления воды из спиртов. Как правило, этот метод не обладает по сравнению с дегидратацией никакими преимуществами. Однако из ацеталей можно получить таким образом простые эфиры енолов:



Эта реакция катализируется уже $\sim 0,5\%$ добавками фосфорной кислоты, поскольку в качестве промежуточного продукта образуется относительно бедный энергией ион карбения (почему?). Отщепившийся спирт отгоняют из реакционной смеси. Это связано с трудностями, когда элиминируемый спирт и образующийся простой эфир енола обладают близкими температурами кипения (низшие члены гомологических рядов). В таких случаях приходится работать с эффективной ректификационной колонкой.

Надо отметить, что ацетали также можно расщеплять на спирты и простые эфиры енолов в газовой фазе на окиси алюминия.

Общая методика получения простых эфиров енолов из ацеталей путем элиминирования спиртов (табл. 52). В соответствующий ацеталь вводят добавки 85%-ной фосфорной кислоты (0,5%) и пиридина (1,2%), после чего смесь нагревают до кипения в круглодонной колбе с насадкой Хана (см. рис. 59) и нисходящим холодильником. В качестве охлаждающей жидкости для насадки Хана используется тот же спирт, который отщепляется от ацетала. Медленно

Таблица 52

Простые эфиры енолов, полученные из ацеталей

Простой эфир енола	Исходное соединение	Т. кип. ^а , °C	n_D^{20}	Выход, %
2-Этоксигексен	Диэтилкеталь метил- <i>n</i> -бутилкетона	135	1,4180	90
α -Этоксистирил	Диэтилкеталь ацетофенона	89(11)	1,5292	95
β -Метоксистирил	Диметилкеталь бензил-ацетальдегида	99(13)	1,5620	90
1-Этоксциклогексен	Диэтилкеталь циклогексанона	160	1,4580	95

^а Цифры в скобках указывают давление (мм рт. ст.), которому соответствует данная температура кипения.

образующийся во время реакции спирт отгоняется и собирается в мерный цилиндр, поэтому можно легко следить за ходом реакции.

После окончания отщепления спирта содержимое колбы перегоняют.

Аналогичным путем можно получить 3-этоксипутадиен-1,3 из метилвинилкетона через 1,3,3-триэтоксипутан (напишите уравнения реакций!): *Dijkstra H. B. J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 57, 2255.

Другие примеры: *Назаров И. Н., Макин С. М., Крупцов Б. К., ЖОХ*, 1959, 29, 3692.

Дегидратация окиссоединений имеет промышленное значение для получения олефинов и производных акриловой кислоты, которые являются важными промежуточными продуктами и мономерами для производства синтетических материалов и искусственных волокон (табл. 53). Однако основное количество промышленно важных олефинов получают при дегидрировании и пиролизе углеводородов нефти (см. разд. Г,6.6).

Таблица 53

Технически важные ненасыщенные соединения, получаемые путем дегидратации, и их применение

Конечный продукт	Исходное соединение	Применение
Этилен ^а	Этанол ^б	→ Полиэтилен → Окись этилена → Этиленгликоль (см. табл. 63) → Этанол → Стирол → Полистирол, Буна S → Дихлорэтан → Винилхлорид → Трихлорэтилен → Этилхлорид (см. табл. 24)
Изобутилен ^а	Изобутанол	→ Компоненты бензина, получаемые димеризацией и алкилированием (см. разд. Г,4) → Полиизобутилен → Бутилкаучук
Бутадиена	Бутандиол-1,3 Бутандиол-1,4	→ Дивинильный каучук (по Лебедеву)
Акрилонитрил ^в	Этиленциангидрин	→ Полиакрилонитрил (синтетическая шерсть, орлон) → Бутадиен-нитрильный каучук
Метиловый эфир метакриловой кислоты	Ацетонциангидрин [см. уравнение (Г.7.108)]	→ Полиметилметакрилат (пиакрил, плексиглас)

^а Для промышленного получения низших олефинов большее значение имеют процессы пиролиза и дегидрирования, исходным сырьем для которых служат углеводороды нефти.

^б Метод имеет значение только в том случае, если есть крупномасштабное производство дешевого спирта брожением углеводов.

^в Другой технически важной возможностью синтеза является присоединение синильной кислоты к ацетилену (см. табл. 59).

Примером аналитического применения кислотной дегидратации может служить количественное определение третичных спиртов в смеси с первичными и вторичными. При этом смесь кипятят с кислотом в присутствии небольшого количества хлорида цинка или йода. Прибор снабжен обратным холодильником и водоотделителем. В этих условиях дегидратируется только третичный спирт. Его содержание в смеси рассчитывают по количеству выделившейся воды.

3.1.5. Отщепление галогеноводородов от алкилгалогенидов (дегидрогалогенирование)

Хотя для получения олефинов из спиртов простейшим способом является прямая дегидратация, часто выбирают более длительный путь: дегидрогалогенирование соответствующих алкилгалогенидов или детоцилирование эфиров *n*-толуолсульфокислоты. Прежде всего этот путь наиболее приемлем, когда дегидратация, протекающая по E1-механизму, может привести к смеси олефинов или к продуктам перегруппировки. При использовании высоких концентраций сильных оснований названная реакция почти всегда протекает по бимолекулярному механизму.

В качестве оснований прежде всего применяют гидроокиси щелочных металлов в спиртах или в диполярно-апротонных растворителях, алкоголяты в соответствующих спиртах или диметилсульфоксиде, амиды щелочных металлов в инертном растворителе и третичные органические основания, такие, как пиридин, хинолин, диметиланилин, этилдициклогексиламин.

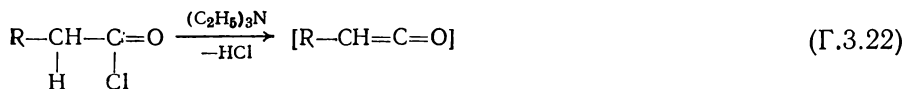
Природа основания и растворителя, а также температура реакции должны быть подобраны соответственно субстрату и строению получаемого олефина. Так, например, первичные алкилгалогениды склонны к реакциям замещения, и при действии гидроокисей щелочных металлов или алкоголятов образуются главным образом соответствующие эфиры (см. разд Г.2.5.2). Поэтому для получения олефинов применяют «пространственно-затрудненные» основания, например этилдициклогексиламин, или основания, обладающие высоким значением pK_b , как, например, *трет*-бутилат калия (отщепление проводят при высокой температуре и при известных обстоятельствах в присутствии подходящих растворителей). Дегидрогалогенирование вторичных и третичных алкилгалогенидов протекает в более мягких условиях.

Электроноакцепторные группы, находящиеся рядом с отщепляемым атомом водорода, ускоряют элиминирование, так как они повышают кислотность связи C—H и тем самым облегчают отщепление протона. Конкурирующая реакция нуклеофильного замещения при этом подавляется. β -Хлорпропионовая кислота реагирует уже с разбавленной щелочью, давая акриловую кислоту, а из β -хлор-

этилметилкетона и диэтиланилина образуется метилвинилкетон. (Напишите уравнения этих реакций!)

Легко подвергаются элиминированию заместители (в общем не являющиеся типичными уходящими группами), если они находятся в β -положении к электроноакцепторным группам. (В качестве примера напишите уравнение реакции расщепления β -пиперидин-пропиофенона, катализируемое основаниями, приводящее к фенилвинилкетону и пиперидину!)

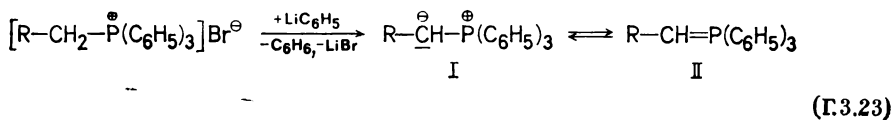
Галогенангидриды карбоновых кислот (с атомом водорода в α -положении) уже при температуре $< 0^\circ\text{C}$ реагируют с триэтил-амином с образованием кетенов:



Большинство образующихся кетенов неустойчиво в условиях проведения реакции, так как амин катализирует их димеризацию. Однако образование кетенов подтверждается вторичными реакциями [см. уравнение (Г.7.77)]. Из хлорангидрида дифенилуксусной кислоты и диэтиламина получают устойчивый дифенилкетен. (Напишите уравнение реакции!)

Аналогично из хлорангидридов алифатических сульфоновых кислот образуются сульфены $\text{R}_2\text{C}=\text{S}=\text{O}$, которые нельзя выделить в свободном виде.

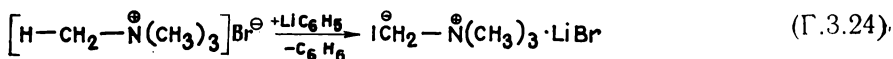
При действии оснований на соли фосфония можно отщепить α -водородный атом (в виде протона, вторая уходящая группа представляет собой анион, например Br^-). При этом образуются устойчивые, важные в препаративном отношении фосфиналкилены или илidy фосфора¹⁾:



О получении и применении фосфиналкиленов см. разд. Г.7.1.4. Аналогично взаимодействуют с основаниями (например, с фе-

¹⁾ Под илидами понимают соединения, в которых атом углерода с отрицательным зарядом непосредственно связан с гетероатомом, несущим положительный заряд. Формулу илида выражают таким образом, что гетероатом и углерод соединены атомной или ионной связью. Илidy азота могут быть изображены только одной формулой [см. уравнение (Г. 3.24)], в то время как для аналогичных соединений фосфора возможно «расширение» до октета (участие d -орбиталей). Поэтому последние наряду с «илидной» формой I могут быть изображены в «иленовой» форме II (другая граничная структура) [уравнение (Г.3.23)].

ниллитием) некоторые соли четвертичных аммонийных оснований, давая неустойчивые илidy азота:



Дегидрогалогенирование находит применение в промышленности прежде всего для получения галогенированных олефинов:

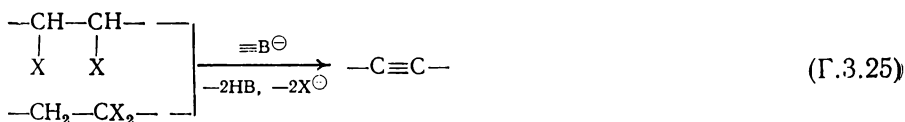
Дихлорэтан \rightarrow Винилхлорид (\rightarrow Поливинилхлорид)

1,1,2,2-Тетрахлорэтан \rightarrow Трихлорэтилен (растворитель) \rightarrow Хлоруксусная кислота

Хлорированные циклопентаны \rightarrow Гексахлорциклопентадиен [\rightarrow Инсектициды, см. уравнение (Г.4.59)]

Гексахлорциклогексан \rightarrow 1,2,4-Трихлорбензол \rightarrow (2,4-Дихлорфенол \rightarrow 2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота, см. разд. Г.2.5.2).

Дегидрогалогенированием 1,1- или 1,2-дигалогенидов могут быть получены ацетилены (алкины) (точно таким же способом, как олефины):



Отщепление двух молекул галогеноводородов требует в общем жестких условий проведения реакции; в большинстве случаев применяют суспензии амидов щелочных металлов в неполярных растворителях или их растворы в жидком аммиаке, а также спиртовой раствор едкого кали или алкоголят щелочного металла.

Под влиянием сильной щелочи и повышенных температур тройная углерод-углеродная связь имеет склонность перемещаться

в середину молекулы или изомеризоваться в аллен $\text{—}\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C—}}$. Поэтому для получения алкинов с концевой тройной связью рекомендуется применять амид натрия в жидком аммиаке (необходимые для проведения этой реакции температуры лежат, как правило, ниже -30°C) или неполярные растворители, как, например, лигроин. В этой среде не растворимы натриевые соли алкинов-1, и, таким образом, удастся избежать протекания дальнейших побочных реакций¹⁾. Более простым препаративным способом является дегидрогалогенирование с едким кали в триэтиленгликоле (тригликоле)²⁾, которое, правда, не может быть применено для соединений, содержащих не индифферентные к щелочам группы. В этом случае опасность изомеризации связи $\text{—C}\equiv\text{C—}$ све-

¹⁾ Напротив, амид натрия вызывает изомеризацию алкинов, имеющих неконцевую тройную связь, в алкин-1.

²⁾ $\text{HO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$.

дена к минимуму, так как образующийся алкин тотчас же отгоняется из сферы реакции.

Общая методика дегидрогалогенирования алкилгалогенидов с этилдициклогексиламином¹⁾ (табл. 54). В трехгорлой колбе емкостью 250 мл, снабженной либо насадкой для перегонки и нисходящим холодильником (*метод А*), либо термометром, мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой (*метод Б*), нагревают 0,1 моля алкилгалогенида и 0,15 моля этилдициклогексилamina до температуры 180 °С при сильном перемешивании. В случае низкокипящих алкилгалогенидов температуру поддерживают на 20 °С выше температуры кипения алкилгалогенида. Поскольку алкилбромиды имеют более высокую температуру кипения, они удобнее для применения, чем соответствующие алкилхлориды. (Какие преимущества дает более высокая температура кипения?)

Олефины, кипящие при температуре ниже 130 °С, отгоняются непосредственно из реакционной смеси (*метод А*). Если к концу реакции перегналось лишь небольшое количество олефина, то температуру колбы повышают до 230 °С. После окончания реакции, которая продолжается около 15—20 ч, отогнанный олефин сушат хлоридом кальция и ректифицируют.

В случае олефинов, кипящих при температуре выше 130 °С (*метод Б*), реакционную смесь нагревают при перемешивании 20 ч с обратным холодильником, дают охладиться и отсасывают выпавшую этилдициклогексиламмониевую соль. Осадок промывают на фильтре петролейным эфиром. Из объединенных фильтратов отгоняют петролейный эфир и остаток фракционируют в вакууме на 20-сантиметровой колонке Вигре.

В любом случае этилдициклогексиламин можно регенерировать: в методе Б к содержащему в основном амин остатку после фракционирования олефина прибавляют разбавленную соляную кислоту до кислой реакции. Водный раствор обрабатывают эфиром для удаления непрореагировавшего алкилбромида и остатков олефина, объединяют с отфильтрованным бромидом этилдициклогексиламмония и выделяют свободный амин действием избытка 50%-ного едкого кали. Дальнейшую обработку см. в методике на стр. 274.

В методе А с остатком, содержащимся в колбе после реакции элиминирования, поступают аналогично: растворяют в соляной кислоте (контроль на кис-

Таблица 54

Дегидрогалогенирование алкилбромидов этилдициклогексиламином

Олефин	Алкилбромид (т. кип., °С)	Метод	Т. кип. ^а олефина, °С	n_D^{20}	Выход, %
Гексен-1	1-Бромгексан (156)	А	63	1,3877	80
Гептен-1	1-Бромгептан (178)	А	93	1,3998	90
Октен-1	1-Бромоктан (200)	А	122	1,4091	95
Децен-1	1-Бромдекан	Б	52(11)	1,4215	80
Додесен-1	1-Бромдодекан	Б	96(15)	1,4308	90

^а Цифры в скобках указывают давление (мм рт. ст.), которому соответствует данная температура кипения.

¹⁾ Можно также применять метилдициклогексиламин.

лую реакцию!), обрабатывают эфиром, подщелачивают едким кали, отделяют амин и т. д.

Общая методика дегидрогалогенирования (детоцилирования) с едким кали в триглицоле (табл. 55). Реакцию проводят в приборе, состоящем из двугорлой колбы с мешалкой, насадкой для перегонки и нисходящим холодильником. При нагревании на металлической бане до температуры примерно 100 °С растворяют 0,25 моля едкого кали на каждые 0,1 моля отщепляющегося галогеноводорода в 60 мл триглицоля (коричневое окрашивание)¹⁾. Охлаждают немного раствор, добавляют соответствующий алкилгалогенид или алкилтозилат и затем медленно поднимают температуру бани до 200 °С; при этом отгоняется продукт элиминирования. Применять внутренний термометр не следует, так как стекло термометра очень легко раздается горячим раствором едкого кали! Реакция может начаться неожиданно, со вспениванием, поэтому нагревание надо проводить осторожно. В большинстве случаев реакция заканчивается приблизительно за 30 мин.

Продукт реакции отделяют от воды (которая имела в растворителе и образовалась в результате побочных реакций), водный слой экстрагируют эфиром и объединенные органические фазы сушат сульфатом натрия. После отгонки эфира продукт элиминирования фракционируют.

Методики можно использовать и для работы с полумикроколичествами веществ. В этом случае обходятся без мешалки; синтез проводят в простом приборе для перегонки.

Другие примеры дегидрогалогенирования.

Диэтилацеталь кетена из диэтилацетала бромацетальдегида: Mc Elvain S. M., Kundiger D. Org. Syntheses. Coll. Vol. III. 1955, 506. [Имеется перевод: Мак-Эльвен С., Кундигер Д. В сб.: Синтезы органических препаратов. Сб. 3. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1952. с. 244.]

Диэтилацеталь акролеина из ацетала β-хлорпропионового альдегида: Witzemann E. I., Evans W. L., Hass H., Schroeder E. F. Org. Syntheses, Coll. Vol. II. [Имеется перевод: Витцман Е., Эванс В., Хасс Г., Шредер Е. В сб.: Синтезы органических препаратов. Сб. 2. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1949. с. 64.]

2-Винилтиофен из 2-(1-хлорэтил)-тиофена: Ennerson W. F., Patrick I. M. Org. Syntheses, Coll. Vol. IV, 1963, 980. [Имеется перевод: Эмерсон У., Патрик Т. мл. В сб.: Синтезы органических препаратов. Сб. 10. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1960. с. 16.]

Примеры синтезов алкинов по реакции дегидробромирования в спиртовых растворах щелочей.

Ацетилендикарбоновая кислота из мезодибромянтарной кислоты: Аббот Т., Арно Р., Томпсон Р. В сб.: Синтезы органических препаратов. Сб. 2. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1949. с. 71.]

Фенилпропионовая кислота из этилового эфира α,β-дибромкоричной кислоты: Аббот Т. В сб.: Синтезы органических препаратов. Сб. 2. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1949, с. 520.

¹⁾ Объем колбы должен быть по крайней мере в два раза больше объема реакционной смеси.

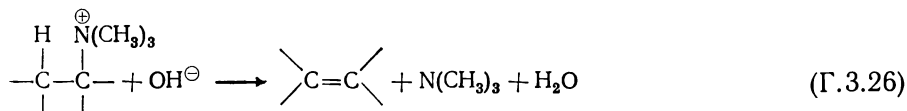
Дегидрогалогенирование (детоцилирование) едким кали в триглицоле

Продукт элиминирования	Исходное соединение	Т. кип. ^а , °С	n_D^{25}	Выход, %	Примечания
Гексин-1	1,2-Дибромгексан	71	1,3960	60	
Октин-1	1,2-Дибромоктан	127	1,4134	60	
Децин-1	1,2-Дибромдекан	69(10)	1,4242	80	
Додецин-1	1,2-Дибромдодекан	95(15)	1,4351	80	
Фенилацетилен	1,2-Дибромэтилбензол (стирол-дибромид)	143	1,5460	90	
Циклогексен	Бромциклогексан	83	1,4438	90	Не экстрагировать эфиром! Органический слой отделяют, сушат, перегоняют
Циклогексадиен-1,3 ^б	1,2-Дибромциклогексан	80	1,4730	65	
(+)-Ментен-Δ ² ^в	(-)-Ментилтозилат	56(15)	1,4506	85	Повторно перегоняют над натрием

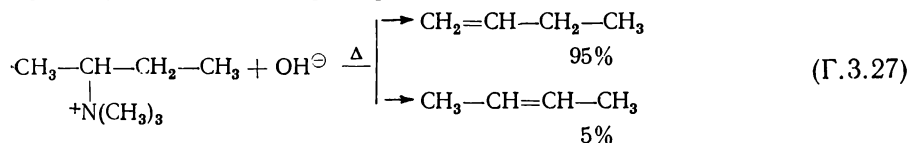
^а Цифры в скобках указывают давление (мм рт. ст.), которому соответствует данная температура кипения.^б Продукт содержит 10—15% циклогексадиена-1,4.^в Содержание ментена-Δ² определите поляриметрически (ср. разд. А.3.5): ментен-Δ²: [α_D²⁰] + 132°; ментен-Δ³: [α_D²⁰] + 110° (для образца вещества).

3.1.6. Элиминирование триалкиламина из четвертичных аммониевых оснований (гофмановский распад)¹⁾

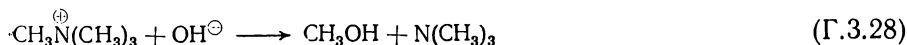
При алкилировании аминов избытком алкилгалогенида чаще всего применяют метилиодид или диметилсульфат (получают соли четвертичных аммониевых оснований, которые при помощи гидроксида серебра можно перевести в четвертичное аммониевое основание). Последнее распадается при простом нагревании или выпаривании водного раствора, давая олефин, третичный амин и воду:



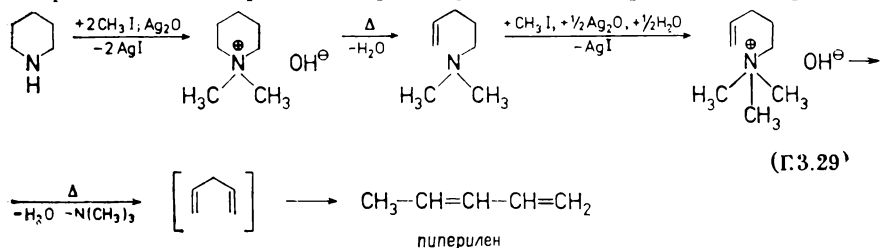
При наличии нескольких β-водородных атомов в молекуле это бимолекулярное элиминирование протекает во многих случаях по правилу Гофмана, например:



Если в β-положении не имеется ни одного атома водорода и поэтому реакция элиминирования невозможна, то происходит замещение, например:



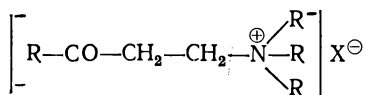
Гофмановское расщепление имеет большое значение для установления строения азотсодержащих природных соединений (алкалоидов). Сущность метода заключается в том, что исследуют соответствующий амин, кватернизованный избытком метилиодида (исчерпывающее метилирование), и образующийся при пиролизе олефин. Таким образом Гофман установил строение пиперидина:



¹⁾ Не надо пугаться с гофмановской перегруппировкой амидов кислот (см. разд. Г.9).

Классические работы Вильштеттера (распада псевдопеллетерина до циклооктатетраена) цитируются в учебниках по органической химии.

В настоящее время гофмановский распад иногда применяют в лаборатории, если надо получить определенный олефин (например, с концевой двойной связью) в относительно мягких условиях. Во многих случаях при этом необязательно переводить четвертичную аммониевую соль в свободное аммониевое основание. Так, соли оснований Манниха строения



(см. разд. Г, 7.2.5) можно легко перевести в соответствующие винилкетоны при нагревании их до температуры 100—150 °С. Часто удается также осуществить расщепление при помощи перегонки с водяным паром. Легкость элиминирования объясняется тем, что может образоваться энергетически выгодная сопряженная система электронов. (Напишите уравнение для приведенного ниже примера.)

Получение метилвинилкетона.

Осторожно! Метилвинилкетон ядовит и обладает — особенно в сухом состоянии — сильным слезоточивым действием. Тяга!

Растворяют 1 моль хлоргидрата 1-диметиламинобутанона-3 или хлоргидрата 1-диэтиламинобутанона-3¹⁾ в минимальном количестве воды и добавляют 1 г гидрохинона и 1 мл ледяной уксусной кислоты. Этот раствор прибавляют по каплям при перемешивании в течение 1—2 ч к 250 мл диэтилфталата (служит в качестве «внутреннего» теплоносителя); последний находится в трехгорлой колбе емкостью 1 л, снабженной эффективной мешалкой, капельной воронкой, внутренним термометром и насадкой для перегонки с нисходящим холодильником, и нагрет до 160 °С. Образующийся метилвинилкетон отгоняется вместе с реакционной водой. Приемник, присоединенный к холодильнику через вакуумный форштос, дополнительно охлаждают в ледяной воде. Для повышения устойчивости метилвинилкетона в него добавляют 0,5 г гидрохинона и 0,5 мл ледяной уксусной кислоты.

После окончания реакции дистиллят насыщают поташом, метилвинилкетон отделяют, сушат сульфатом натрия и перегоняют в слабом вакууме²⁾, причем как в перегонную колбу, так и в приемники добавляют 0,5 г гидрохинона и 0,5 мл ледяной уксусной кислоты. Приемники охлаждают смесью льда с солью; т. кип. 33 °С (100 мм рт. ст.), выход 80%.

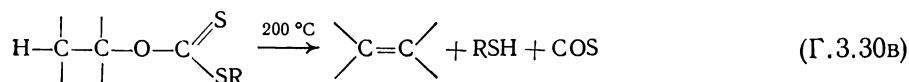
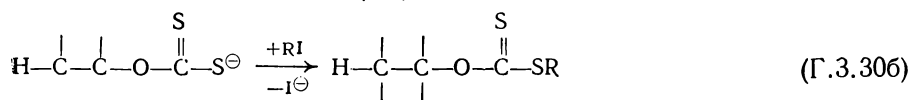
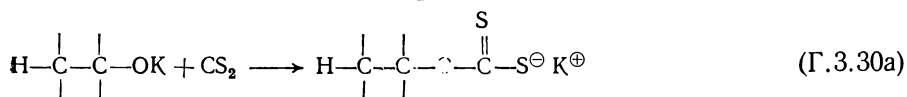
¹⁾ Хлоргидрат, полученный по реакции Манниха, можно применять непосредственно без очистки. При использовании свободного основания Манниха его нейтрализуют эквимолярным количеством концентрированной соляной кислоты при охлаждении льдом.

²⁾ Перегонку надо выполнять при возможно более низкой температуре. Однако при полном вакууме, создаваемом водоструйным насосом, температура кипения метилвинилкетона уже ниже комнатной температуры.

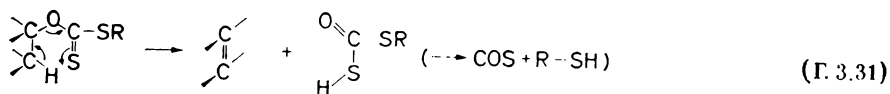
Получение *гексена-1* через *гофмановский распад* из *н-гексил-амин*: Коуп А., Трумбулл Э. В сб.: Органические реакции. Сб. 11, Пер. с англ. — М.: Мир, 1965, с. 327.

3.2. ТЕРМИЧЕСКОЕ *цис*-ЭЛИМИНИРОВАНИЕ

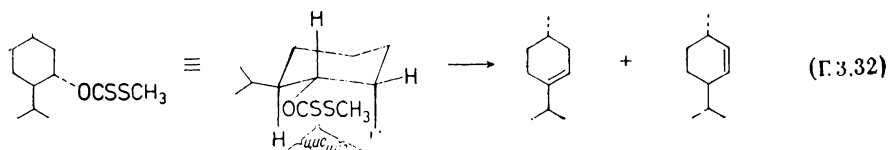
Принцип такого элиминирования лучше всего разобрать на примере классической реакции Чугаева. При взаимодействии алкоголята калия с сероуглеродом вначале готовят соответствующий ксантогенат калия [уравнение (Г.3.30а)], алкилированием которого (чаще всего с помощью метилиодида) получают алкиловый эфир ксантогеновой кислоты [уравнение (Г.3.30б)], который пиролизуется, распадаясь на олефин, алкилмеркаптан и сероокись углерода [уравнение (Г.3.30в)].



В данном случае пиролиз представляет собой мономолекулярную реакцию, которая, однако, в отличие от E1-реакций протекает не через свободные ионы, а через циклическое переходное состояние, в котором разрыв и образование связей протекают одновременно. В то же время в связи с циклической структурой переходного состояния реакция приобретает характер *цис*-элиминирования:

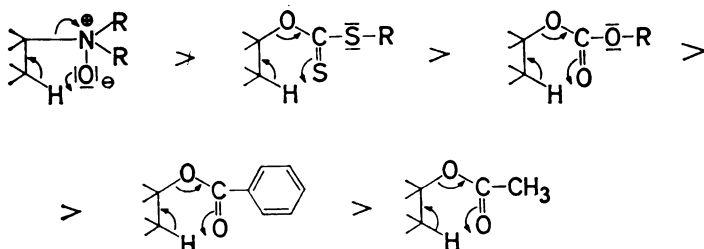


Так, при элиминировании по Чугаеву из (—)-ментола образуется 66% ментена- Δ^3 (и 34% ментена- Δ^2), из чего можно сделать вывод о *цис*-элиминировании, поскольку в положении C₄ нет *транс*-водородного атома:



[Сравните полученные результаты с результатами элиминирования (—)-ментола в случае его метилтозилата (разд. F.3.1.3).]

Подобным образом при пиролизе распадаются и другие эфиры, например уретаны, эфиры угольной и карбоновых кислот, а также окиси аминов (элиминирование по Коупу), причем склонность данных соединений к пиролизу уменьшается в такой последовательности:



Так, например, для пиролиза эфиров уксусной кислоты необходима температура 400—500 °С, тогда как ксантогенаты претерпевают пиролитический распад уже при нагревании до 120—200 °С, а окиси аминов — при нагревании до 80—160 °С. (Напишите уравнения пиролиза каждого вышеприведенного эфира.)

Направление отщепления при таких пиролитических реакциях элиминирования, как правило, неоднозначно. В случае соединений с открытой цепью влияние пространственно-затрудненных (конформационных) и термодинамических факторов часто компенсируется, так что направление отщепления определяется главным образом статистически (см. примечание на стр. 297). Например, при пиролизе 2-бутилацетата получают 51% бутена-1 и 49% бутена-2.

Для циклических соединений конформация может иметь решающее значение. Если конформация дает возможность элиминирования в двух направлениях, то преимущественно образуется термодинамически более устойчивый продукт. Например, элиминирование 1-метилциклогексилацетата приводит к 75% 1-метилциклогексена-1 и 25% метиленициклогексана.

Хотя для превращения эфира уксусной кислоты в олефин надо применять довольно жесткие условия пиролиза, тем не менее ацетаты часто используются в качестве исходных соединений, поскольку они являются легкодоступными эфирами. Кроме того, их пиролиз не сопровождается значительными побочными реакциями или изомеризацией двойной связи, несмотря на то что во многих случаях необходимы высокие температуры. Так, из *n*-алкилацетатов получают довольно чистые 1-олефины. Даже ацетат *трет*-бутилэтилкарбинола дает наряду с 77% нормального продукта элиминирования (2,2-диметилпентена-3) всего около 7% изомеризованного олефина, тогда как при кислотном дегидратировании проис-

ходит глубокая изомеризация углеродного скелета [см. также схему (Г.3.20)]. Нитрильные группы, метокси- и нитрогруппы или различные сложноэфирные группы в общем случае не препятствуют реакции, поэтому становится возможным получение α,β -ненасыщенных нитрилов, нитросоединений и эфиров из α - или β -ацил-оксисоединений. Можно получить гладко и сопряженные диены. Ацетаты вторичных и третичных спиртов реагируют при температурах от 400 до 500 °С практически полностью, тогда как ацетаты первичных спиртов при таком температурном режиме часто остаются непрореагировавшими в значительных количествах.

Общая методика пиролиза ацетатов (табл. 56). Пиролиз проводят в приборе, аналогичном изображенному на рис. 113. В трубку для пиролиза помещают специальный наполнитель или фарфоровые черепки. Трубка 4 для выравнивания давления имеет отвод, через который во время реакции пропускают слабый ток азота или двуокиси углерода. В качестве приемника для сбора жидкости 6 используют сосуд, изображенный на рис. 113, б; его охлаждают смесью льда с поваренной солью. Трубку для пиролиза нагревают до температуры 400—500 °С. При этом можно не соблюдать особой точности; для ацетатов первичных спиртов температуру стараются поддерживать ближе к верхней границе, для вторичных — ближе к нижней. Затем вытесняют из прибора воздух током азота или углекислого газа и по каплям прибавляют в трубку для пиролиза ацетат в токе инертного газа со скоростью приблизительно 2—5 мл/мин. Продукт, собравшийся в приемнике для жидкости, дважды промывают водой, нейтрализуют разбавленным раствором соды и еще раз промывают водой. После высушивания сульфатом магния или натрия олефин отгоняют на 20-сантиметровой колонке Вигре. Остаток в колбе состоит в основном из непрореагировавшего ацетата, который также перегоняют (в случае необходимости в вакууме; температуру кипения см. табл. 100). Олефины, не содержащие лабильных групп (они приведены в табл. 56), нагревают с обратным холодильником 2 ч с несколькими кусочками металлического натрия. В заключение всегда необходимо тщательно фракционировать продукт элиминирования. Выход рассчитывают относительно вошедшего в реакцию ацетата.

Таблица 56

Олефины, полученные пиролизом ацетатов

Олефин	Исходное соединение	Т. кип., °С	n_D^{20}	Выход, %
Гексен-1	<i>n</i> -Гексилацетат	63	1,3877	66
Гептен-1	<i>n</i> -Гептилацетат	93	1,3998	72
Октен-1	<i>n</i> -Октилацетат	122	1,4091	77
Ментена	(—)-Ментилацетат	67(26 мм рт. ст.)	1,4596	88

^a Смесью изомеров из (+)-ментена- Δ^3 и (+)-ментена- Δ^2 . Определите поляриметрически (см. разд. А.3.5) состав смеси и объясните его. Величины удельного вращения чистых компонентов см. второе примечание к табл. 55.

Таким же методом можно получить перечисленные ниже соединения.

Акрилонитрил, эфир акриловой кислоты: Burns H., Jones D. T., Ritchie P. D. J. Chem. Soc. (London), 1935, 400.

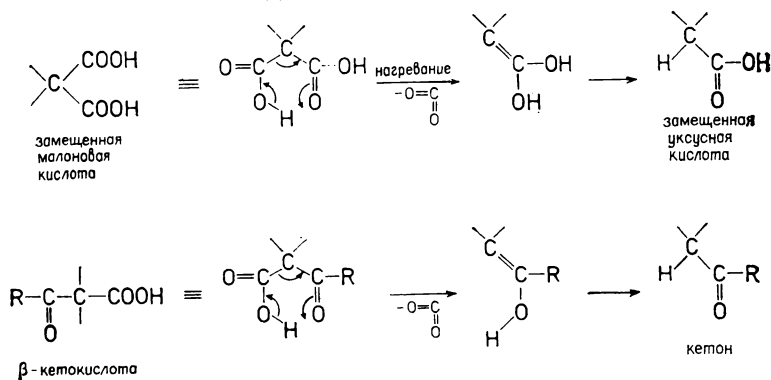
1-Цианбутadiен-1,3: Gudgeon H., Hill R., Isaacs E. J. Chem. Soc. (London), 1951, 1926.

α , β -Ненасыщенные кетоны из α -ацетоксикетонов: Colonge J., Dubin J. C. Bull. Soc. chim. France, 1960, 1180.

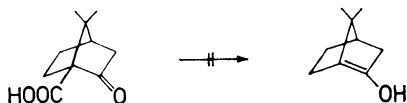
Примеры элиминирования эфиров ксантогеновой кислоты в случае сильно разветвленных вторичных спиртов типа метил-трет-бутилкарбинолов: Нэс Г. Р. В сб.: Органические реакции. Сб. 12. Пер. с англ. — М.: Мир, 1965.

Получение метиленциклогексана элиминированием по Коупу: Коуп А., Сигенек Е. В сб. Синтезы органических препаратов. Сб. 11. Пер. с англ. — М.: Мир, 1961, с. 36.

По циклическому механизму, аналогичному механизму уже упоминавшихся реакций пиролиза сложных эфиров, протекают и некоторые другие реакции, из которых здесь следует упомянуть декарбоксилирование малоновых кислот и β -кетокислот. При этом также речь идет в основном о пиролитическом образовании олефина, который, однако, в данном случае представляет собой енол и сразу же переходит в более бедную энергией кетоформу. По этой причине β -кетокислоты совершенно стабильны лишь в том случае, если они не могут давать енол, как, например, камфоркарбоновая кислота, где правило Бредта¹⁾ не допускает образования бициклической двойной связи:



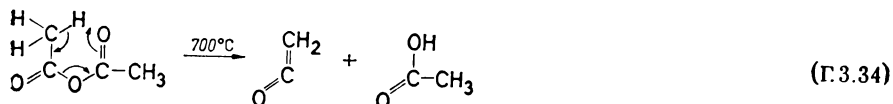
(Г.3.33)



¹⁾ Правило Бредта: в сочлененных бициклических соединениях двойная связь не может находиться в месте сочленения, так как это привело бы к очень большому напряжению.

Так как двуокись углерода, отщепляющаяся при декарбоксилировании, представляет собой особенно бедное энергией соединение, эти реакции элиминирования протекают уже при низких температурах (малоновые кислоты декарбоксилируются при температурах 140—160 °С, β-кетокислоты — <100 °С). О практическом проведении этих реакций см. разд. Г,7.1.5.3.

Аналогично протекает пиролиз уксусного ангидрида в кетен:



Кетен можно также получить путем термического расщепления ацетона:



Оба метода осуществляются в промышленности. О некоторых реакциях кетена см. разд. Г,7.1.5.5 и Г,7.1.7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Механизм реакций элиминирования

- Banthorpe D. V.* Elimination Reaktionen. — Amsterdam/New York/Sydney: Elsevier Publ. Comp., 1964.
Bunnett J. F. Angew. Chem., 1962, **74**, 731—741.
Ingold C. Proc. chem. Soc. [London], **1962**, 265—274.
Saunders jr. W. H. in: Patai S.: The Chemistry of Alkenes. London/New York/Sydney: Interscience Publishers, 1964.
Sicher J. Angew. Chem., 1972, **84**, 177.

Синтезы олефинов

- Левина Р. Я., Скварченко В. Р.* Усп. хим., 1949, **18**, с. 515—545.
Houben-Weyl. Bd. V/1b. — Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1972.

Элиминирование по Гофману и Коупу

- Коуп А., Трумбулл Э.* В сб.: Органические реакции. Сб. 11. Пер. с англ. — М.: Мир, 1965, с. 327.

Пиролитическое *цис*-элиминирование

- Нес Г.* В сб.: Органические реакции. Сб. 12. Пер. с англ. — М.: Мир, 1965, с. 71.

Синтезы ацетиленов

- Джекобс Т.* В сб.: Органические реакции. Сб. 5. Пер. с англ. — М.: Мир, 1951, с. 7—92.

- Левина Р. Я., Викторова Е. А. Реакции и методы исследования органических соединений. 7. М.: Госхимиздат, 1951, с. 7—98.
Franke W., u. a. Angew. Chem., 1960, 72, 391—400; in: Neuere Methoden. Bd. 3. 1961. S. 261—279.
Kobrich G. Angew. Chem., 1965, 77, 75.

Получение кетенов

- Хенфорд В., Зауер Дж. В сб.: Органические реакции. Сб. 3. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1951, с. 110—139.

Список дополнительной литературы

- Якубович А. Я. Усп. хим., 1945, 14, с. 301—329.
Лейси Р. Н. В кн.: Успехи органической химии. 2. Пер. с англ. — М.: Мир, 1964, с. 204—254.

О стереохимии алициклических соединений

- Илиел Э. Стереохимия соединений углерода. Пер. с англ. — М.: Мир, 1965.
Barton D. H. R. J. Chem. Soc. [London], 1953, 1027—1040.
Назаров И. Н., Бергельсон Л. Д. Усп. хим., 1957, 26, с. 3—44.
Lau H. N. Angew. Chem., 1961, 73, 423—432.

Список дополнительной литературы

- Орлов Г. В сб.: Стереохимия производных циклогексана. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1958, с. 9—134.

4. Присоединение к неактивированным кратным углерод-углеродным связям

Двойные и тройные углерод-углеродные связи представляют собой структурные элементы с более высокой энергией, чем простые углерод-углеродные связи, и обладают поэтому повышенной реакционной способностью. Поскольку π -связь обладает большой поляризуемостью, то кратные углерод-углеродные связи легко реагируют с электрофильными агентами и, следовательно, проявляют нуклеофильные свойства. Однако наряду с этим наличие связей $C=C$ и $C\equiv C$ обуславливает —I-эффект¹⁾. Поэтому кратные связи подвергаются также воздействию нуклеофильных агентов.

У неконъюгированных двойных связей в олефинах преобладает способность к взаимодействию с электрофильными агентами, в то время как ацетилены реагируют преимущественно с нуклеофильными соединениями. Однако в отдельных случаях возможна

¹⁾ Ср. заместители в ряду (В.33). — I-эффект тройной углерод-углеродной связи придает также кислотный характер атомам водорода ацетиленов, которые, как известно, могут образовывать соли.

атака олефиновых двойных связей нуклеофильными, а ацетиленов — электрофильными реагентами.

Кроме того, и двойные, и тройные связи способны вступать в реакции, протекающие по радикальному механизму.

Большинство названных процессов протекают как *реакции присоединения*. В связи с этим различают:

- а) электрофильное присоединение (символ Ad_E);
- б) нуклеофильное присоединение (символ Ad_N);
- в) радикальное присоединение (символ Ad_R).

—*М*-Заместители, такие, как карбонильная, нитрильная и нитрогруппы, уменьшают электронную плотность на двойных связях $C=C$ (олефины с пониженной электронной плотностью), +*М*-заместители ($-NR_2$, $-OR$ и $-OH$) повышают электронную плотность двойных связей $C=C$ (олефины с повышенной электронной плотностью). В обоих случаях полярность двойных связей увеличивается. —*М*-Заместители повышают реакционную способность двойных связей с нуклеофильными реагентами и способствуют протеканию реакций, обсуждаемых в разд. Г,7.4 (реакции винилогов карбонильных соединений). +*М*-Заместители, напротив способствуют реакциям двойных связей с электрофильными реагентами, чаще всего протекающих с замещением у второго углеродного атома двойной связи (реакции енаминов, см. разд. Г,7.1.5.5; альдольная конденсация, катализируемая кислотами, см. разд. Г,7.2).

У олефинов с повышенной электронной плотностью тенденция к отдаче электронов настолько велика, что они выступают в качестве «переносчиков» электронов и являются отличными восстановителями, растворимыми в органических растворителях (прежде всего это относится к *N*-алкилированным тетрааминоэтиленам). Напротив, олефины с пониженной электронной плотностью, например тетрацианэтилен, являются окислителями.

4.1. ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ К ОЛЕФИНАМ И АЦЕТИЛЕНАМ

4.1.1. Электрофильное присоединение как кислотно-основное взаимодействие

Электрофильное присоединение к олефинам можно рассматривать как кислотно-основное взаимодействие, в котором олефин ведет себя как основание, а реагент — как кислота. Целый ряд протонных кислот и кислот Льюиса способен, таким образом, присоединяться к олефинам, например: галогеноводороды, серная и азотная кислоты, H_3O^+ , галогены, смешанные галогены¹⁾, кислородсодержащие кислоты галогенов в низших степенях окисления и др.

Свободные галогены являются потенциальными кислотами Льюиса, поскольку они могут быть поляризованы электрофильными растворителями или катализаторами (см. разд. Г,4.1.2).

¹⁾ ICl , $BrCl$ и т. д.

**Наиболее важные реакции электрофильного присоединения
по двойной связи C=C**

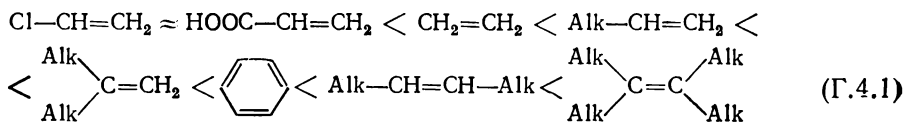
Реакция	Примечания
$\text{>C=C<} + \text{HX} \longrightarrow \text{H}-\underset{ }{\text{C}}-\underset{ }{\text{C}}-\text{X}$	Присоединение HCl, HBr, HI, H ₂ SO ₄ с образованием алкилгалогенидов
$\text{>C=C<} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}-\underset{ }{\text{C}}-\underset{ }{\text{C}}-\text{OSO}_3\text{H}$	Присоединение H ₂ SO ₄ с образованием кислых сульфатов
$\text{>C=C<} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{H}-\underset{ }{\text{C}}-\underset{ }{\text{C}}-\text{OH}$	Кислотная гидратация
$\text{>C=C<} + \text{ROH} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{H}-\underset{ }{\text{C}}-\underset{ }{\text{C}}-\text{OR}$	Присоединение спиртов
$\text{>C=C<} + \text{X}_2 \longrightarrow \text{X}-\underset{ }{\text{C}}-\underset{ }{\text{C}}-\text{X}$	Присоединение галогенов и смешанных галогенов
$\text{>C=C<} + \text{ICl} \longrightarrow \text{I}-\underset{ }{\text{C}}-\underset{ }{\text{C}}-\text{Cl}$	
$\text{>C=C<} + \text{HOCl} \longrightarrow \text{HO}-\underset{ }{\text{C}}-\underset{ }{\text{C}}-\text{Cl}$	
$\text{>C=C<} + \text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OOH}}{\text{C}}} \xrightarrow{\text{O}-\text{RC}} \text{--}\underset{ }{\text{C}}-\underset{ }{\text{C}}\text{--} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{HO}-\underset{ }{\text{C}}-\underset{ }{\text{C}}-\text{OH}$	Эпоксидирование и гидроксилирование
$\text{>C=C<} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{--}\underset{ }{\text{C}}-\underset{ }{\text{C}}\text{--}$	Озонирование
$\text{>C=C<} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{--}\underset{ }{\text{C}}\text{--}$	

Продолжение табл. 57

Реакция	Примечания
$\text{>C=C<} + \text{CR}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$	Образование циклопропанов путем присоединения карбенов (см. разд. Г.8.4.5)
$\text{>C=C<} + \text{>C=C<}_M \longrightarrow \text{>C=C<}_M$ <p>$M = \text{CO, OR, COOH, CN}$ и т. д.</p>	Диеновый синтез по Дильсу — Альдеру
$n \text{ >C=C<} \xrightarrow{\text{H}^+} \left(\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \end{array} \right)_{n-1} - \text{C}=\text{C}-$	Катионная полимеризация

Важнейшие реакции электрофильного присоединения к двойной связи $\text{C}=\text{C}$ приведены в табл. 57.

В соответствии с приведенным выше определением электрофильные реакции присоединения протекают тем лучше, чем более кислотный характер имеет реагент, точнее чем он электрофильнее, и чем более основные (более нуклеофильные) свойства олефина. Поэтому $+M$ - и $+I$ -заместители повышают реакционную способность олефина (см. разд. В.4), так как они увеличивают электронную плотность двойной связи. $-M$ - и $-I$ -заместители уменьшают основность двойной связи и вместе с этим ее реакционную способность. На основании экспериментальных данных олефины можно расположить в следующий ряд по возрастающей основности:



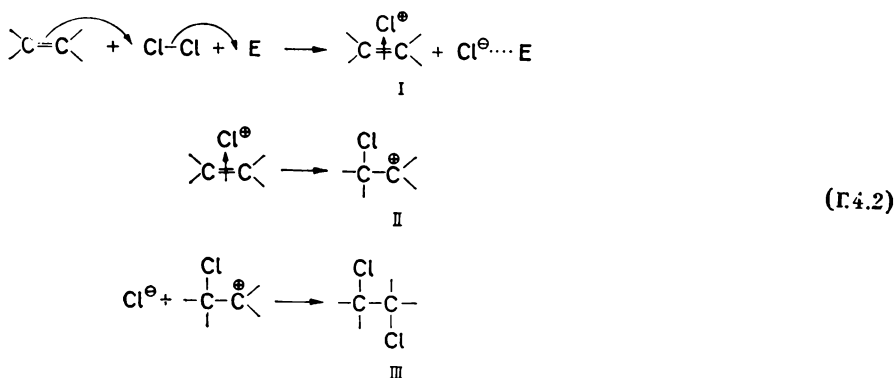
Наряду с этим следует учитывать, что реакционная способность присоединяемых реагентов увеличивается с повышением кислотности и электрофильности, например, у галогеноводородных кислот в ряду $\text{HF} \ll \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$, у галогенов в ряду $\text{I}_2 < \text{Br}_2 < \text{Cl}_2$. Реакционная способность повышается в присутствии электрофильных катализаторов, таких, как AlCl_3 , ZnCl_2 и BF_3 [см. схему (Г.4.2)].

4.1.2. Механизм электрофильного присоединения

По всей вероятности, электрофильные реакции начинаются с того, что атакующая кислота образует с π -системой слабую связь

[схема (Г.4.2)]¹, приводящая к π -комплексу I. Возникновение таких π -комплексов или комплексов с переносом заряда возможно также и в ароматическом ряду (см. разд. Г.5.1.1), доказательством чего служат, например, характеристические полосы поглощения в УФ-области. Образование π -комплексов наглядно видно по углублению окраски растворов иода или AlCl_3 в ароматических углеводородах.

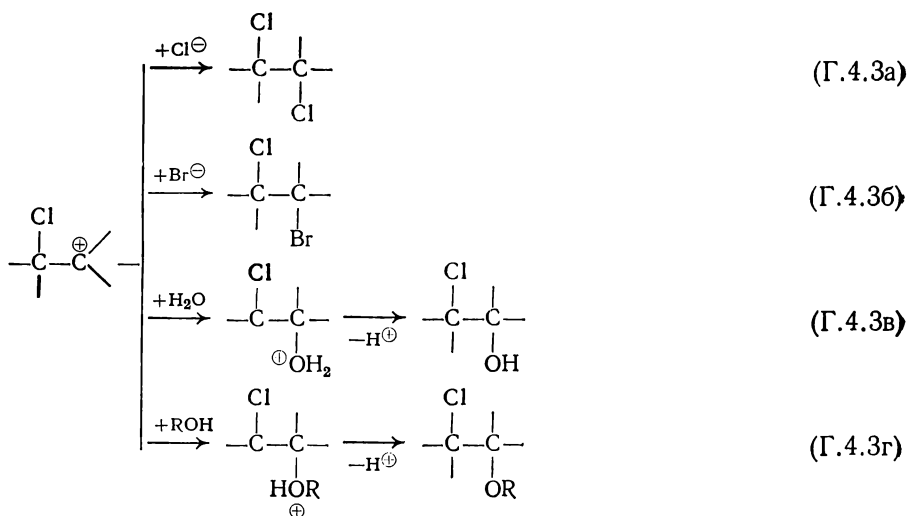
π -Комплекс перегруппировывается затем в карбокатион. Далее быстро протекает следующая стадия реакции, когда нуклеофильный агент, присутствующий в реакционной смеси, присоединяется к карбокатиону, образуя конечный продукт реакции III. Согласно изложенному, присоединение хлора можно трактовать следующим образом (E — электрофильный агент, поляризующий молекулу хлора, т. е. растворитель или катализатор, как AlCl_3 или BF_3):



Электрофильное хлорирование ароматических соединений, включая стадию образования иона II, протекает аналогично. Поэтому представления о кислотно-основном взаимодействии могут быть применены и для электрофильного замещения в ароматическом ряду.

Двухступенчатый механизм электрофильного присоединения доказывается тем, что во второй ступени реакции (взаимодействие с карбокатионом) могут конкурировать другие нуклеофильные агенты, например при взаимодействии хлора с олефинами в присутствии бромида натрия, воды или спирта¹⁾:

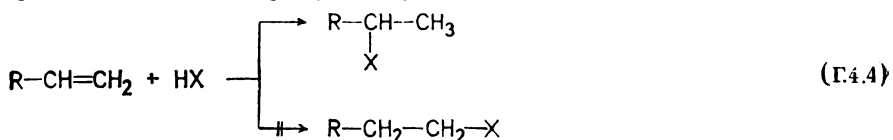
¹⁾ Схема (Г.4.3в) соответствует присоединению кислородсодержащих кислот галогенов в низших степенях окисления.



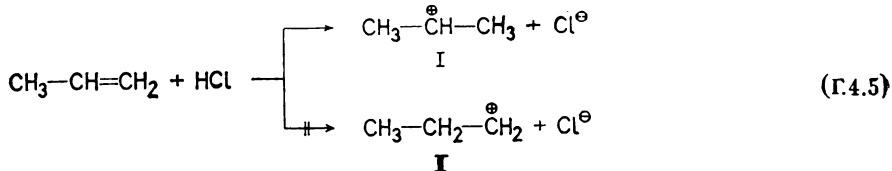
Степень протекания отдельных конкурирующих реакций определяется реакционной способностью и концентрацией каждого из нуклеофильных агентов и может быть изменена выбором условий (например, концентраций).

Также в виде двухстадийного процесса может быть изображено присоединение других электрофильных реагентов, приведенных в табл. 57.

Если несимметричный реагент (например, $\text{H}-\text{Cl}$, $\text{H}-\text{OH}$) присоединяется к несимметрично замещенному олефину, то можно предположить два продукта присоединения:



При присоединении, например, хлористого водорода к пропилену на первой стадии (образование карбокатиона) возможны следующие конкурирующие реакции:



Вследствие $+I$ -эффекта двух метильных групп преимущественно образуется более устойчивый катион I и в качестве конечного

продукта получают изопропилхлорид. Таким образом, электрофильное присоединение протонных кислот к олефинам протекает через образование наиболее стабильного катиона, т. е.

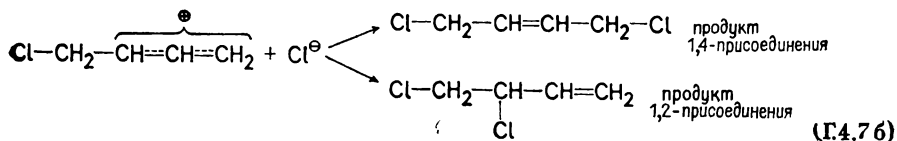
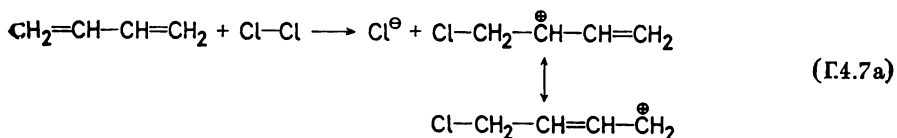
при электрофильном присоединении протонных кислот к несимметрично замещенным олефинам атом водорода присоединяется к углеродному атому двойной связи с наибольшим числом водородных атомов (правило Марковникова).

Это правило можно распространить и на кислородсодержащие кислоты галогенов в низших степенях окисления, а также на смешанные галогены, однако здесь встречаются отклонения, которые в настоящее время еще не нашли объяснения:



Для реакций нуклеофильного и радикального присоединения правило Марковникова теряет силу!

При взаимодействии электрофильных реагентов с конъюгированными диенами на первой стадии присоединения образуется карбкатион с делокализованным зарядом, который на второй стадии может присоединять нуклеофильный реагент как к атому С₂, так и к атому С₄, например:



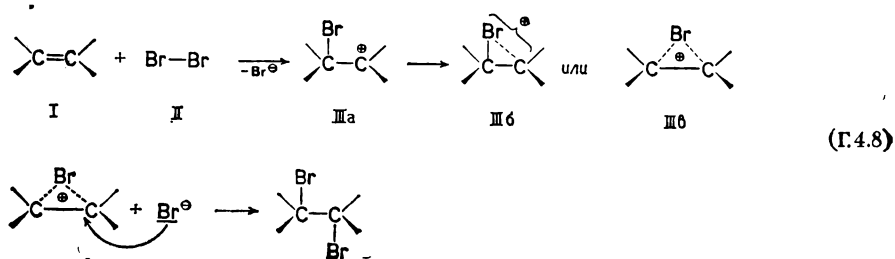
Поэтому получают смесь продуктов 1,2- и 1,4-присоединения. Термодинамически более устойчивым является продукт 1,4-присоединения, который и образуется, как правило, в больших количествах.

4.1.3. О пространственном протекании электрофильного присоединения

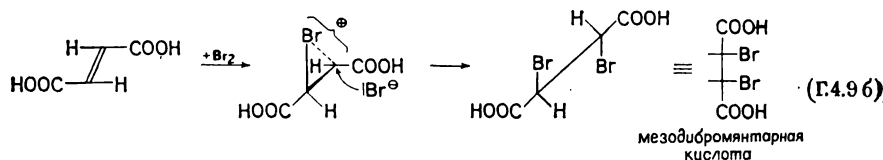
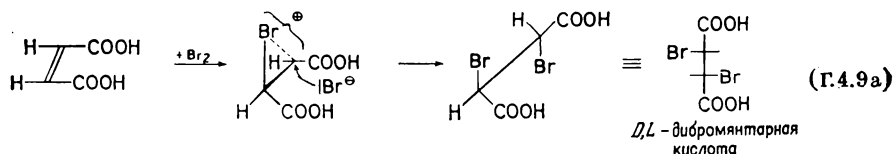
Хотя в качестве промежуточного продукта присоединения выступает карбкатион, реакции которого, как следовало бы ожидать, при нуклеофильном замещении не должны быть стереоспецифич-

ными, все же электрофильное присоединение протекает в большинстве случаев исключительно как *транс*-присоединение¹⁾.

Переход карбкатиона в плоскую тригональную форму, которая вела бы к нестереоспецифичной реакции (ср. также разд. Г.2.1.1), затруднен, поскольку в образующемся на первой стадии реакции катионе [IIIa, схема (Г.4.8)] имеет место внутримолекулярное нуклеофильное замещение. Реакция протекает через пространственно-фиксированное переходное состояние (IIIб или IIIв), и конфигурация исходного соединения поэтому сохраняется. Стабилизация конфигурации тем сильнее, чем больше поляризуемость соответствующего агента: $H \ll Cl < Br < I$. В заключительной стадии процесса анион должен в большей или меньшей степени (по сравнению с нормальной S_N2 -реакцией) присоединяться с «тыльной» стороны:

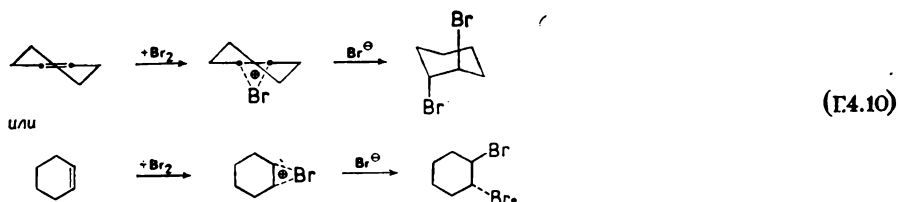


Так, малеиновая кислота присоединяет бром, образуя с 80%-ным выходом рацемическую дибромянтарную кислоту. Фумаровая кислота дает при этой реакции мезодибромянтарную кислоту:



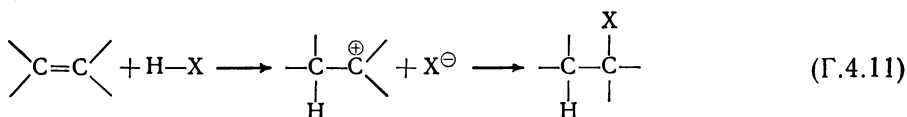
¹⁾ Для строения возникающего соединения это имеет значение только в том случае, если при этом образуются два асимметрических углеродных атома, или в циклических соединениях, где исключено свободное вращение вокруг углерод-углеродной связи. Известно, однако, несколько реакций электрофильного *цис*-присоединения, которые описаны в разд. Г.4.1.6; ср. также: Dewar M. I. S., Fahay R. C. Angew. Chem., 1964, 76, 320.

У циклогексена из двух возможных *транс*-форм получают обычно только *бис*-аксиальную (ср. рис. 112):



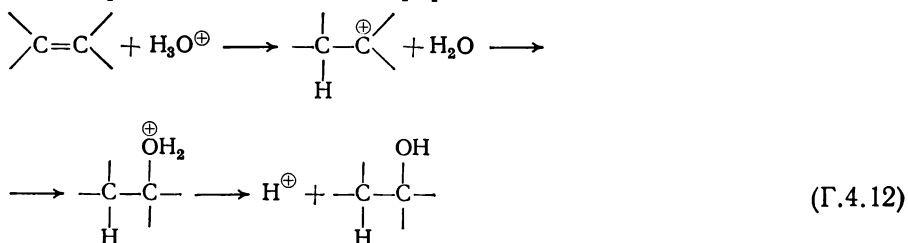
4.1.4. Присоединение протонных кислот и воды к олефинам и ацетиленам

Присоединение сильных кислот (галогеноводородных, серной и т. д.) к олефинам протекает в соответствии с механизмом, описанным в разд. Г.4.1.2 как двухстадийный процесс, на первой стадии которого присоединяется протон, в то время как анион реагирует лишь на второй стадии:



При присоединении галогеноводородных кислот по этому механизму получают алкилгалогениды, а взаимодействие с серной кислотой приводит к моноалкилсульфатам.

Вода не может непосредственно присоединяться к олефинам, поскольку ее кислотные свойства очень слабо выражены (концентрация $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ очень мала). Но это присоединение легко идет в присутствии таких сильных кислот, как серная, азотная и др. Оно представляет собой прямой процесс и протекает без промежуточного образования сложного эфира:

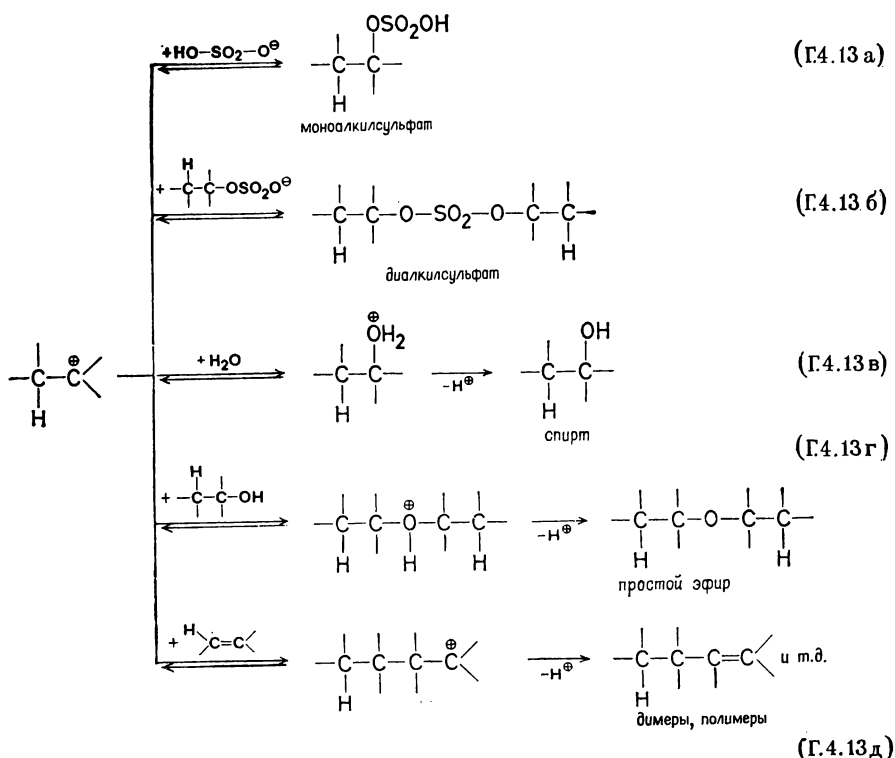


Аналогично воде с образованием промежуточного карбокатиона могут реагировать и другие нуклеофильные реагенты, содержащиеся в реакционной смеси, например анион кислоты, применяемой в

качестве катализатора [ср. схему (Г.4.11)], вступает в реакцию с уже образовавшимся спиртом и еще не замещенным олефином. Так, при взаимодействии олефина с водной серной кислотой протекают конкурирующие реакции, показанные на схемах (Г.4.13а) — (Г.4.13д).

С безводными или очень концентрированными кислотами практически может проходить только образование сложных эфиров и полимеризация, причем большие количества кислоты способствуют образованию сложного эфира, а высокая основность олефина — полимеризации. В присутствии разбавленных кислот все большую роль играет прямая гидратация, при которой всегда в качестве побочных продуктов появляются простые эфиры.

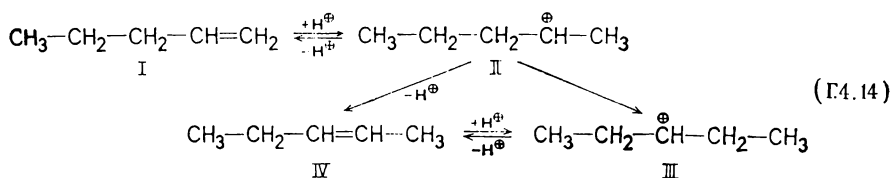
Реакционная способность олефинов и кислот обсуждается в разд. Г.4.1.1. Чем более инертны (меньше реакционная способность) олефины, тем сильнее или концентрированное должна быть применяемая кислота. Так, например, этилен не взаимодействует с концентрированной соляной кислотой, но реагирует с бромистоводородной и иодистоводородной кислотами. Напротив, изобутилен



легко реагирует с хлористым водородом, который взаимодействует с этиленом только в присутствии кислотных катализаторов, например хлорида алюминия. Изобутилен и другие третичные олефины легко реагируют с серной кислотой уже при 0 °С, для чего достаточны 65%-ные растворы. Для пропилена и *n*-бутиленов нужно применять 85%-ную кислоту, а этилен быстро взаимодействует лишь с 98%-ной серной кислотой при нагревании. Поэтому можно, например, из С₄-фракции крекинг-газа легко «вымыть» изобутилен 60—65%-ной серной кислотой.

При высоких концентрациях серной кислоты, которые применяются при крупномасштабных промышленных синтезах, наряду с гидратацией образование моноалкилсульфатов является основной реакцией. Кроме того, в реакционной смеси, которую путем кислотного гидролиза или алкоголиза перерабатывают в спирт или простой эфир, обнаруживают также диалкилсульфаты (ср. разд. Г.2.4.2 и табл. 59).

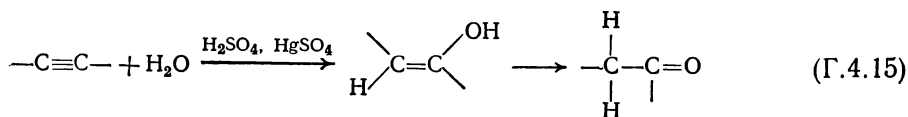
При присоединении кислот и воды к олефинам получают не только однозначные, ожидаемые по правилу Марковникова продукты присоединения, а смеси продуктов. Карбокатион II [схема (Г.4.14)], возникший после присоединения протона к двойной связи олефина I, может перегруппировываться в ион III, более бедный энергией. При обратном отщеплении протона образуется олефин IV [см. также схему (Г.3.18)]:



Так, например, концентрированная серная кислота при —10 °С присоединяется к додецену-1, давая смесь изомерных додецилсульфатов. По этим же причинам под действием кислот двойная связь в олефинах легко мигрирует. Если реакция происходит достаточно длительно, получаются различные олефины в количествах, соответствующих термодинамической устойчивости.

Электрофильное присоединение воды, спиртов и кислот к ацетиленам протекает только в присутствии специальных катализаторов (ртутных и медных солей), так как ацетиленовая связь недостаточно реакционноспособна при взаимодействии с электрофильными агентами (см. разд. Г.4, введение). Механизм этого присоединения выяснен еще не полностью.

Енолы, образующиеся при присоединении воды к ацетиленам, тотчас же перегруппировываются в карбонильные соединения:



Из самого ацетилена образуется ацетальдегид, а из замещенных ацетиленов получают кетоны. Из соответствующих ацетиленов можно получить α, β -ненасыщенные кетоны и α -оксикетоны. Олефиновые кратные связи в условиях гидратации ацетиленов, как правило, не реагируют.

Общая методика гидратации ацетиленовых производных (табл. 58). В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 8 мл концентрированной серной кислоты, 5 г сульфата ртути(II) и 200 мл воды, нагревают до 60 °С и в течение 1 ч при хорошем перемешивании по каплям добавляют 0,5 моля соответствующего алкина. Перемешивание продолжают еще 3 ч при 60 °С, затем охлаждают в бане со льдом и экстрагируют пятью порциями эфира (по 40 мл). Объединенные эфирные вытяжки промывают насыщенным раствором поваренной соли до нейтральной реакции и сушат сульфатом натрия. После удаления эфира перегоняют кетон. Для кетонов с большой молекулярной массой можно повысить температуру реакции до 80 °С.

При полумикроколичествах можно использовать видоизмененную методику. Предварительно из 100 мг красной окиси ртути, 10 мг трихлоруксусной кислоты, 0,25 мл метилового спирта и 0,15 мл эфирата трехфтористого бора получают катализатор, для чего смесь в пробирке нагревают в течение 1 мин при 50—60 °С. Растворяют 1 г соответствующего ацетилена в 3 мл метилового спирта, смешивают с раствором катализатора и нагревают 30 мин при 50—60 °С. При присоединении двух молей спирта получается кеталь, причем образуется серый осадок. Добавляют 2—3 мл воды и омыляют кеталь до кетона; к воде для связывания кислоты прибавляют 10% поташа. Экстракцию эфиром и дальнейшую обработку выполняют по описанной выше методике.

Таблица 58

Кетоны, полученные гидратацией ацетиленовых производных

Продукт реакции	Алкин	Т. кип. ^а , °С	n_D^{25}	Выход, %
Гексанон-2	Гексин-1	126	1,3985	78
Гептанон-2	Гептин-1	148	1,4066	85
Октанон-2	Октин-1	168	1,4134	90
1-Ацетилциклогексанол	1-Этинилциклогексанол	93(15)	1,4670	65
1-Ацетилциклопентанол	1-Этинилциклопентанол	77(10)	1,4619	65
3-Метил-3-оксипентанон-2	Метилэтилэтинилкарбинол	72(50)	1,4200	60

^а Цифры в скобках указывают давление (мм рт. ст.), которому соответствует данная температура кипения.

Последняя методика пригодна для аналитической идентификации ацетиленов, которая достигается при перевождении кетонов (сырых продуктов) в подходящие производные.

Примеры гидратации ацетиленовых производных: Купин Б. С., Петров А. А. ЖОХ, 1961, 31, 2963.

Гидратация этилкарбинолов при одновременной дегидратации третичного спирта до α,β -ненасыщенных кетонов в присутствии ионообменников: Newman M. S. J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 4740.

Присоединение неорганических кислот и воды к олефинам не имеет препаративного значения. Обычно простые галогениды легче получить другим путем, например из спиртов, и часто, напротив, сами галогениды служат для получения олефинов.

В промышленности же присоединение хлористого водорода, серной кислоты и воды к олефинам, а также присоединение воды, хлористого водорода, синильной и уксусной кислот к ацетиленам¹⁾ нашло очень широкое применение. Важнейшие продукты перечислены в табл. 59.

Для присоединения воды к олефинам наряду с уже описанным прямым процессом с применением серной кислоты [схема (Г.4.12)] используют еще другой метод, при котором олефин в смеси с водяным паром при повышенной температуре и давлении ($\sim 300^\circ\text{C}$, 70 атм) пропускают над кислотными катализаторами (например, фосфорная кислота на кизельгуре).

4.1.5. Присоединение галогенов и кислородсодержащих кислот галогенов низших степеней окисления к олефинам и ацетиленам

Присоединение хлора и брома является характерной реакцией на двойные углерод-углеродные связи; реакция протекает легко и во многих случаях количественно. Влияние реакционной способности (основности) олефинов на скорость присоединения брома видно из ряда (Г.4.1). Отдельные олефины либо из-за малой плотности электронов у двойной связи $\text{C}=\text{C}$, либо из-за пространственных затруднений совсем не присоединяют бром или присоединяют его с трудом (например, тетрацианэтилен, тетрафенилэтилен, α,β -ненасыщенные кислоты и кетоны).

Присоединение йода, как правило, не удается осуществить из-за пониженной активности этого галогена (ср. разд. Г.4.1.1). Оно протекает удовлетворительно только в случае очень реакционноспособных олефинов (например, для стирола, аллилового спирта и др.). Напротив, взаимодействие фтора с двойными углерод-углеродными связями происходит так энергично, что олефин распадается на осколки с меньшим числом углеродных атомов.

У олефинов, имеющих разветвление при двойной углерод-углеродной связи (изобутилен, триметилэтилен), при действии хлора

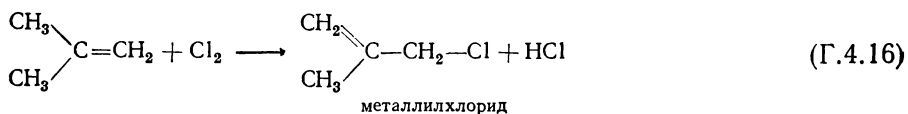
¹⁾ Другие технически важные продукты винилирования см. разд. Г.4.2.2.

Таблица 59

**Промышленное значение присоединения неорганических кислот и воды
к олефинам и ацетиленам**

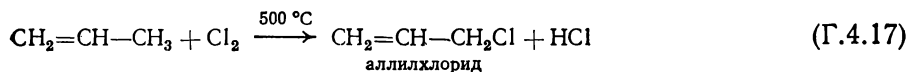
Продукт	Применение
Этилхлорид (см. табл. 24)	→Этилцеллюлоза (см. разд. Г, 2.5.2) →Тетраэтилсвинец (антидетонатор) и т. д.
Этиловый спирт	Растворитель →Ацетальдегид→Уксусная кислота ↓ →Бутадиен (см. табл. 53) →Диэтиловый эфир (см. табл. 34) →Сложные эфиры (растворители) →Хлораль→ДДТ (см. разд. Г, 5.1.7.5)
Изопропиловый спирт	Растворитель →Ацетон →Сложные эфиры (растворители) →Диизопропиловый эфир (см. табл. 34)
втор-Бутиловый спирт	→Метилэтилкетон (растворитель)
трет-Бутиловый спирт	Алкилирующее средство (→трет-Бутилфенол и др.)
Моноалкилсульфаты (C ₁₂ —C ₁₆)	Моющее средство (типоль)
Винилхлорид	→Поливинилхлорид (см. табл. 53)
Акрилонитрил (см. табл. 53)	→Полиакрилонитрил (орлон, синтетическая шерсть, дракон, ПАН) →Нитрильный каучук (буна N, пербунан)
Винилацетат	→Поливинилацетат (→Поливиниловый спирт) →Сополимеры (например, с винилхлоридом)
Ацетальдегид	→Этиловый спирт →Уксусная кислота, уксусный ангидрид →Этилацетат (реакция Кляйзена—Тищенко, см. разд. Г, 7.3.2) →Альдолъ ↗ Кротоновый альдегид (см. табл. 68) ↘ Бутадиен (см. табл. 53) →Акролеин →Пентаэритрит →Хлораль→ДДТ (см. разд. Г, 5.1.7.5)

происходит замещение атома водорода с сохранением двойной C=C-связи:

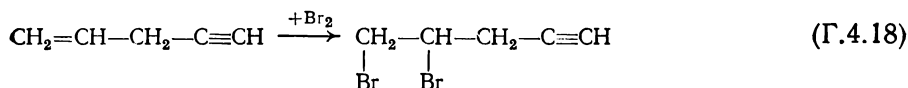


При этом также вначале происходит присоединение катиона хлора, но получившийся карбокатион отщепляет протон с образованием олефингалогенида.

При более высоких температурах (400—500 °С, «горячее» хлорирование) *n*-олефины хлорируются с замещением по радикальному типу в аллильное положение (ср. также разд. Г,1.5.1):



В реакциях с галогенами тройная связь менее реакционноспособна, чем двойная (разд. Г,4, введение). Это подтверждает, например, следующая реакция:



Если присоединение галогенов к олефинам проводят в водном растворе, то получают *галогенгидрины* [ср. схему (Г.4.3в)]. Чтобы поддерживать малую концентрацию хлорид-иона и тем самым подавлять присоединение галогена, постоянно протекающее побочно, процесс останавливают после того, как взаимодействие пройдет лишь на несколько процентов. Поэтому более выгодно препаративное получение хлоргидринов путем прямого присоединения хлорноватистой кислоты (например, из хлорамина Т, *трет*-бутилгипохлорита).

Присоединение галогенов является основным препаративным методом получения вицинальных дигалогенидов, которые имеют значение при синтезе ацетиленов и диенов [см. схему (Г.3.25)]. Присоединение брома можно также использовать для очистки олефинов, отщепляя галоген из легче очищаемых дибромидов под действием цинковой пыли или иодида калия в ацетоне [ср. уравнение (Г.3.16)]:

Общая методика присоединения брома к олефинам (табл. 60).

! При работе с бромом необходимо соблюдать осторожность! (разд. Е)

В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, капельной воронкой и внутренним термометром, готовят раствор олефина в двух-, трехкратном количестве четыреххлористого углерода или хлороформа при охлаждении до 0 °С. При температуре 0—5 °С при хорошем перемешивании прибавляют по каплям раствор эквимольного количества брома (примерно в двойном объеме того же растворителя, что и для приготовления раствора олефина). Температура должна поддерживаться в заданных границах. Концентрация непрореагировавшего брома в реакционной смеси не должна превышать (наблюдается по окраске!). Выпадающий в осадок продукт присоединения отсасывают; в некоторых случаях отгоняют растворитель и остаток очищают перегонкой или перекристаллизацией.

Реакция хорошо проходит с полумикроколичествами веществ. В этом случае отказываются от мешалки и внутреннего термометра, а при добавлении брома реакционную смесь хорошо встряхивают.

Присоединение брома к олефинам

Продукт присоединения	Исходное соединение	Т. кип. ^а , °С	n_D^{20}	Выход, %	Примечания
1,2-Дибромгексан	Гексен-1	90 (18)	1,5010	90	Для работы берут бром в недостаточном количестве (на ~10%), так как в противном случае заметно происходит реакция замещения, что сильно понижает выход
1,2-Дибромгептан	Гептен-1	103 (12)	1,5015	90	
1,2-Дибромоктан	Октен-1	117 (14)	1,4956	90	
1,2-Дибромдекан	Децен-1	160 (18)	1,5010	90	
1,2-Дибромдодекан	Додецен-1	174 (25)		90	
транс-1,2-Дибромцикло-гексан ^б	Циклогексен	96 (11)	1,5540	95	
1,2-Дибром-1-фенилэтан (стиролдибромид)	Стирол	133 (19); 74 (т. пл.; водн. этанол)		95	Применять свежеперегнанный стирол! Продукт разбавляет кожу (резиновые перчатки!)
Мезодибромянтарная кислота	Фумаровая кислота	256 (т. пл.)		80	Готовят суспензию фумаровой кислоты в двукратном объеме кипящей воды, при температуре, соответствующей температуре кипения, по каплям добавляют бром (без растворителя). Продукт присоединения выпадает при охлаждении до —10 °С и отмывается от брома водой
1,2,3-Трибромпропан транс-1,2-Дибромстильбен (α-толандибромид)	Аллилбромид Толан	100 (18) 211 (т. пл.; этанол или бензол)	1,5868	90 60	Работать в эфире, который легко растворяет одновременно получающийся β-толандибромид (т. пл. 64 °С)
1,2-Дибромстирол	Фенилацетилен	133 (15) 74 (т. пл.; этанол)		78	

^а Цифры в скобках указывают давление (мм рт. ст.), которому соответствует данная температура кипения.

^б 1,2-Дибромциклогексан при стоянии окрашивается в темный цвет, если его дополнительно не очищают. Для очистки продукт реакции встряхивают 5 мин с 20%-ным спиртовым раствором едкого кали (в количестве 1/3 объема очищаемого продукта), разбавляют равным объемом воды, отмывают от щелочи, сушат сульфатом натрия и перегоняют. При очистке теряется 10% продукта.

Реакция присоединения брома служит для *качественного определения двойной связи* $C=C$. Ниже приведена методика.

Разбавленный раствор брома в хлороформе или четыреххлористом углероде медленно по каплям прибавляют к раствору олефина в том же растворителе. Если бром тотчас обесцвечивается, то очень возможно присутствие соединения с двойной связью. Если обесцвечивание происходит медленно или если одновременно выделяется бромистый водород в виде тумана, то эта методика для данного соединения является малопригодной, так как насыщенные соединения, как, например, некоторые спирты, кетоны, амины и ароматические соединения, также взаимодействуют с бромом (замещение, окисление). Кроме того, как уже упоминалось, некоторые олефины не реагируют с бромом вообще или реагируют медленно.

Реакция присоединения галогена пригодна также для *количественного определения двойной связи* $C=C$. Однако при определении так называемого иодного числа, которое является очень рас-

Таблица 61

Технически важные продукты, получаемые присоединением галогенов и кислот типа хлорноватистой

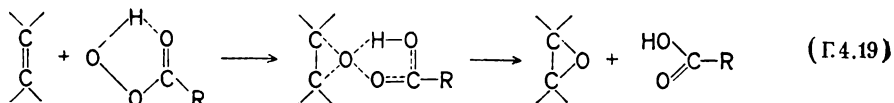
Продукт присоединения	Исходные вещества	Применение
Этиленхлорид (1,2-дихлорэтан)	Этилен + Хлор	Добавка к тетраэтилсвинцу Растворитель → Винилхлорид (см. табл. 59, разд. Г,3.1.5) → Трихлорэтан → Винилиденхлорид → Тетрахлорэтан → Трихлорэтилен → Этилендиамин
Этиленбромид (1,2-дибромэтан)	Этилен + Бром	Антидетонатор (этиловая жидкость)
1,4-Дихлорбутен-2	Бутадиен + Хлор	→ 1,4-Дицианбутен → Адипонитрил (см. табл. 45)
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	Ацетилен + Хлор	→ Трихлорэтилен (растворитель) → Монохлоруксусная кислота
Этиленхлоргидрин (2-хлорэтанол)	Этилен + Хлор + Вода	→ Окись этилена (применение см. разд. Г,4.1.6) → Этиленциангидрин (→ Акрилонитрил, см. табл. 53)
2,3-Дихлорпропанол-1 (1,2-дихлоргидрин)	Аллилхлорид + Хлорноватистая кислота	→ Эпихлоргидрин → Эпоксидные смолы ↓ → Глицерин (см. разд. Г,4.1.6)
3-Хлорпропандиол-1,2 (1-хлоргидрин)	Аллиловый спирт + Хлор + Вода	→ Глицерин (см. разд. Г,4.1.6)

пространственным, всегда выполняют глухой опыт. (Не забывайте об этом!)

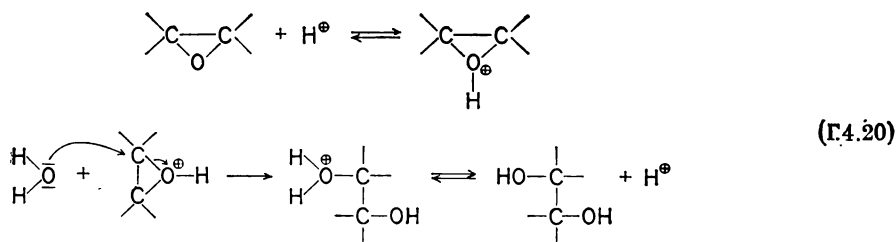
В промышленности присоединение хлора к олефинам и ацетиленам и получение хлоргидринов проводят в очень больших масштабах. Важнейшие продукты указаны в табл. 61.

4.1.6. Эпоксидирование и гидроксилирование

Кислород присоединяется к олефинам, давая эпоксиды (окисаны). В качестве электрофильного агента может служить молекулярный или химически связанный кислород в надкислотах (например, в надбензойной, надмуравьиной, надуксусной, мононадфталевой, надвольфрамовой кислотах), гидроперекисях и в перекиси водорода¹⁾:



Во многих случаях эпоксиды можно выделить, если работать в индифферентных растворителях, например с надбензойной кислотой в эфире или хлороформе (реакция Прилежаева). В иных случаях эпоксид в реакционном растворе подвергается гидролизу или сольволизу до соответствующих гликолей или их сложных эфиров. Раскрытие эпоксидного кольца в разбавленных кислотах или щелочах представляет собой S_N2 -реакцию, протекающую через образование пространственно-фиксированных систем, что приводит к получению *транс*-гликолей:



(Напишите схему щелочного гидролиза эпокисоединений!)

Гидроксилирование олефинов перекисью водорода в присутствии каталитических количеств окисей металлов протекает через стадию образования эпокисоединений, что также приводит к *транс*-

¹⁾ Эпоксидирование олефинов надкислотами можно представить как 1,3-диполярное присоединение, ср. также: Kwart H., Hoffman D. M. J. Org. Chem., 1966, 31, 419.

Таблица 62

Эпоксиды, полученные из олефинов

Эпоксид	Исходное вещество	Физические константы (t , кип., °C)	Выход, %
1,2-Эпоксидциклогексан	Циклогексен	132; n_D^{20} 1,4519	80
1,2-Эпоксидциклопентан	Циклопентен	100; n_D^{25} 1,4350	30
1,2-Эпоксэтилбензол	Стирол	77 (11 мм рт. ст.); n_D^{20} 1,5361	70

диолам. При проведении реакций в муравьиной и уксусной кислотах в качестве промежуточных соединений образуются надмуравьиная или надуксусная кислоты; продуктами этих реакций могут быть эфиры *транс*-диолов муравьиной или уксусной кислоты.

Для эпоксидирования в индифферентном растворителе или гидроксирования в кислой среде необходимо использовать олефин со сравнительно сильно выраженными основными свойствами (этилен, замещенный алкильными или арильными группами). α,β -Ненасыщенные кетоны или альдегиды в этих условиях не реагируют, но могут быть эпоксидированы перекисью водорода в слабощелочной среде.

Общая методика эпоксидирования олефинов (табл. 62).

Внимание! Эпоксидирование и гидроксирование могут протекать очень энергично, поэтому реакция должна проводиться всегда за защитным экраном. При работе с неизвестными веществами надо ставить предварительные опыты с малыми количествами. Продукты реакции можно подвергать перегонке только тогда, когда они уже не дают реакцию на перекиси (см. ниже)!

К раствору 0,30 моля надбензойной кислоты в 500 мл эфира осторожно при 0°C прибавляют 0,29 моля соответствующего олефина. Раствор при сильном перемешивании оставляют на 24 ч при 0°C. Можно следить за ходом реакции, отбирая время от времени по 2 мл раствора, который прибавляют к смеси 15 мл хлороформа, 10 мл ледяной уксусной кислоты и 2 мл насыщенного водного раствора иодида калия и оставляют на 5 мин. После добавления 75 мл воды выделившийся иод титруют 0,1 н. тиосульфатом. По окончании эпоксидирования реакционный раствор несколько раз промывают 10%-ным едким натром, затем водой, сушат сульфатом магния и фракционируют.

Получение *транс*-1,2-циклогександиола (*транс*-гидроксирование смесью муравьиной кислоты и перекиси водорода). Прибор состоит из трехгорлой колбы на 250 мл, мешалки, обратного холодильника и капельной воронки. К смеси 100 мл 98%-ной муравьиной кислоты¹⁾ и 0,12 моля 30%-ной перекиси водорода (пергидроль) в течение 5 мин прибавляют по каплям 0,1 моля циклогексена. При этом

¹⁾ Можно заменить соответствующим количеством 88%-ной кислоты.

реакционный раствор нагревается до 65—70 °С и становится однородным¹⁾. Затем смесь оставляют на 2 ч при данной температуре, которую поддерживают при помощи водяной бани; взятая после этого проба не должна больше выделять иода из раствора иодида калия, в противном случае нагревание надо продолжить. Основные количества муравьиной кислоты и воды отгоняют в вакууме, для омыления формата остаток нагревают 45 мин на паровой бане с 50 мл 20%-ного едкого натра. Реакционной смеси дают охладиться, нейтрализуют ее разбавленной соляной кислотой и отгоняют растворитель на водяной бане в вакууме. Остаток многократно экстрагируют горячим этилацетатом, удаляют растворитель, перекристаллизовывают или перегоняют. Т. кип. 123 °С (4 мм рт. ст.); т. пл. 103 °С (этиловый спирт); выход 70%.

Реакцию можно проводить также с полумикроколичествами. Смесь при этом встряхивают, пока она не станет гомогенной, и затем обрабатывают, как описано выше.

Аналогично из стирола можно получить фенилгликоль [т. пл. 67 °С (лигроин); выход 40%].

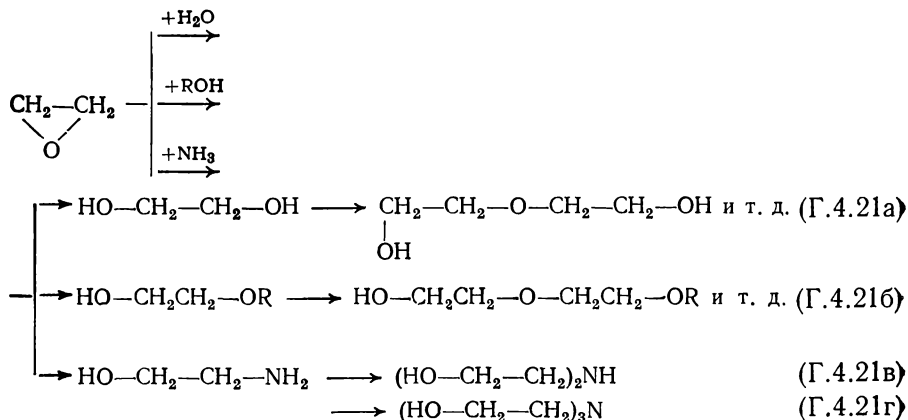
Получение глицерина из аллилового спирта (гидроксирование смесью надвольфрамовой кислоты и перекиси водорода). В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, нагревают до 70 °С 9%-ный водный раствор аллилового спирта и при хорошем перемешивании добавляют по каплям пергидроль (10%-ный избыток), в котором перед приливанием была растворена трехокись вольфрама (3%-ный избыток относительно аллилового спирта). Нагревание при 70 °С продолжают до тех пор, пока проба на перекись с подкисленным раствором иодида калия не станет отрицательной (около 3 ч). Затем перегоняют в вакууме. Т. кип. 180 °С (13 мм рт. ст.); выход 90%.

Приведенная выше методика повторяет в лабораторных условиях современный промышленный (нефтехимический) метод получения *глицерина*. Относительно других методов см. табл. 24 и 61. Глицерин является важнейшим продуктом химической промышленности: он применяется в больших количествах для получения алкидных смол (с фталевым ангидридом) и нитроглицерина (см. разд. Г.2.4.1), для смачивания табака, в качестве пластификатора для целлофана и для многих других целей.

Традиционные промышленные способы получения эпоксидов (через хлоргидрин или путем окисления надкислотами) все больше вытесняются каталитическим окислением олефинов молекулярным кислородом или гидроперекисями. Особое значение приобретают окисление этилена до окиси этилена на серебряном катализаторе и реакция пропилена с гидроперекисями в присутствии металлов V и IV побочных подгрупп. Другие олефины также могут эпоксидироваться в относительно мягких условиях гидроперекисями (такими, как *трет*-бутилгидроперекись, *трет*-амилгидроперекись, гидроперекись кумола), особенно при катализе этой реакции соединениями молибдена и ванадия. В качестве побочных продуктов образуются спирты. Эпоксиды очень реакционноспособны; кроме воды и кислот [уравнение (Г.4.20)] они присоединяют в присутствии кислотных и щелочных катализаторов также и другие нуклео-

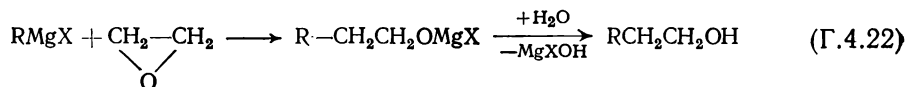
¹⁾ Если загрузки больше, чем указаны здесь, то при работе по описанной методике температура может превысить указанное значение и реакция выйдет из-под контроля. Для таких количеств следует изменить методику [Робэк А., Адикинс Г. В сб.: Синтезы органических препаратов. Сб. 4. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1953, с. 559].

фильные реагенты, например спирты, меркаптаны, амины, магнийорганические соединения. В промышленности такие реакции проводят в больших масштабах, исходным соединением является окись этилена. Соединения, получающиеся в процессе синтеза, могут сами присоединяться к окиси этилена, в результате чего при взаимодействии с водой кроме этиленгликоля получают ди-, три- и полиэтиленгликоли, при взаимодействии со спиртами — моно- и полиэфиры гликоля, а при взаимодействии с аммиаком — моно-, ди- и триэтаноламины:



При избытке окиси этилена, согласно закону действия масс, получают в основном высокомолекулярные продукты присоединения.

Присоединение синильной кислоты к окиси этилена дает этиленциангидрин, в то время как магнийорганические соединения (см. разд. Г.7.3.6) дают первичные спирты, причем алкильный остаток реактива Гриньяра удлиняется на два атома углерода:



Применение веществ, получаемых в промышленности из окиси этилена, видно из табл. 63.

При действии кислот Льюиса (например, трифторида бора) эпоксиды перегруппировываются в альдегиды или кетоны [см. уравнение (Г.9.10)]. Эта реакция может быть применена для идентификации олефинов.

Метод эпоксидирования пригоден для количественного определения двойной связи $\text{C}=\text{C}$. Реактивом является надбензойная или мононафталевая кислота в безводном растворителе. Число двойных связей, имеющих в ненасыщенной системе, устанавливают

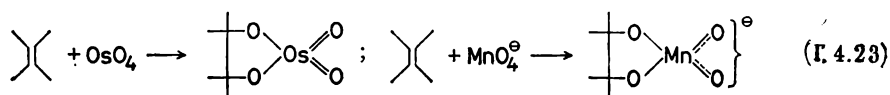
Таблица 63

Продукты, получаемые в промышленности из окиси этилена

Продукт	Применение
Этиленгликоль	Антифриз (глизантин) Пластификатор для целлофана → Полиэфир терефталевой кислоты (искусственные волокна: гризутен, терилен, тревира, диолен) → Динитрат (взрывчатое вещество, разд. Г,2.4.1)
Ди- и тригликоли	→ Динитраты (взрывчатые вещества, разд. Г,2.4.1) → Полиэфиры, например полиэфиры малеиновой кислоты (твердые полиэфирные смолы) Пластификаторы для целлофана Тормозные жидкости
Полиэтиленгликоли	→ Полиуретаны (реакция с диизоцианатами; см. разд. Г,7.1.7).
Этиленгликольмоноалкиловые эфиры низших спиртов (C ₁ —C ₄)	Растворители лаков и др. (целлозолвы)
Диэтиленгликольмоноалкиловые эфиры (C ₁ —C ₄)	Растворители лаков и др. (карбитолы)
Полигликольмоноалкиловые и полигликольмоноарилловые эфиры высших спиртов (C ₁₂) и алкилфенолов (C ₁₂ , C ₁₅)	Неионогенные, устойчивые к жесткости моющие средства; вспомогательные материалы для текстильной промышленности
Этаноламины	Адсорбционные жидкости для промывания газа (H ₂ S, CO ₂)
Этиленциангидрин	Эмульгаторы для минеральных масел → Акрилонитрил (см. табл. 53 и 61)

иодометрическим титрованием надкислоты, не вступившей в реакцию.

В отличие от гидроксирования через эпокиси, которое приводит к *транс*-гликолям [уравнение (Г.4.20)], при гидроксировании перманганатом калия в щелочной среде или четырехокисью осмия получают *цис*-гликоли:



Омыление промежуточно образующихся циклических эфиров идет с разрывом связи атомом металла, поэтому *цис*-гликолевая структура сохраняется.

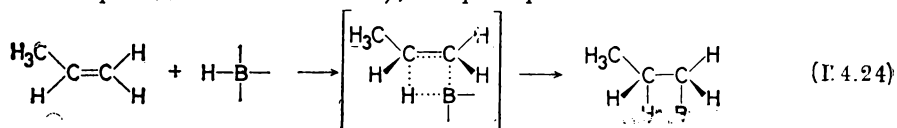
Четырехокись осмия дает очень хорошие выходы и однозначное протекание реакции, однако ее высокая цена не позволяет широко применять этот реагент.

Окисление перманганатом калия легко ведет к разрыву углерод-углеродных связей (см. разд. Г,6.5).

Получение *изобутиленгликоля* из *изобутена* при нормальном давлении (в качестве катализатора применяют четырехокись осмия): *Milas N. A., Sussman S. J. J. Am. Chem. Soc., 1936, 58, 1302.*

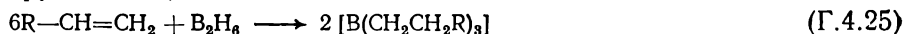
4.1.7. Гидроборирование

Под гидроборированием понимают реакцию присоединения боранов к системе двойных связей. Лучше всего исследована реакция с олефинами, протекающая против правила Марковникова как *цис*-присоединение (*цис*-ориентация обусловлена четырехцентровым переходным состоянием), например:

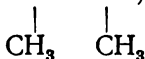


Ориентация против правила Марковникова объясняется направлением поляризации связи В—Н. В отличие от протона (см. разд. Г,4.1.2) атом водорода в этом случае имеет гидридный характер и присоединяется к положительно заряженному атому углерода двойной связи.

Обычно с дибораном работают в среде простого эфира [диэтилового эфира, тетрагидрофурана, диглима (диметилового эфира диэтиленгликоля)]. Согласно наиболее простому способу, диборан *in situ* получают прибавлением по каплям раствора боргидрида натрия NaBH_4 в диглиме к эфирату трифторида бора. Один моль диборана при низкой температуре быстро вступает в реакцию с шестью молями олефина (в том случае, если участвующий в реакции гидроборирования олефин не является пространственно-затрудненным):



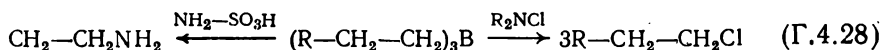
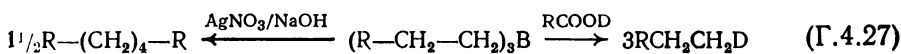
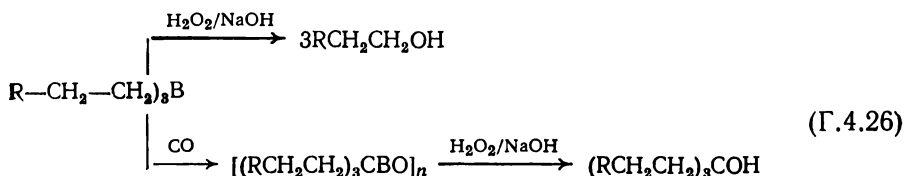
Тетраалкилдибораны с объемными заместителями являются ценными селективными реагентами для реакций гидроборирования. Так, дисиамилборан $[(\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2)_2\text{B}_2\text{H}_2]$, получаемый путем



присоединения диборана к 2-метилбутену-2, взаимодействует с двумя молями *транс*-4-метилпентена-2 таким образом, что гидро-

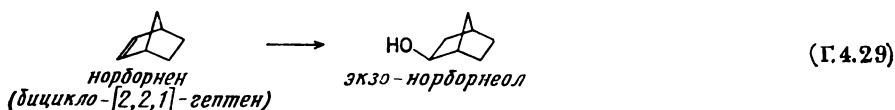
борирование на 95% протекает по пространственно менее экранированному второму атому углерода. (Напишите уравнение этой реакции!) По тому же принципу с помощью реакции гидроборирования возможен также асимметрический синтез (см. ниже).

В последнее время гидроборирование как метод синтеза становится важнейшим методом препаративной органической химии. Обычно органобораны подлежат дальнейшей обработке без выделения. Важнейшими конечными продуктами при этом являются спирты [уравнение (Г.4.26)], углеводороды [уравнение (Г.4.27)], амины и алкилхлориды [уравнение (Г.4.28)]:



Наибольшее значение имеет окисление органоборанов перекисью водорода в щелочной среде до спиртов, которое формально представляет собой присоединение воды к исходному олефину против правила Марковникова.

Если в реакцию гидроборирования вступают диалкилбораны, имеющие оптически активные алкилы (например, тетраалкилдиборан, полученный из α -пинена), то с высоким выходом могут быть получены оптически активные спирты, например:



n-Деканол-1 из децена-1: Brown H. C., Subba Rao B. C. J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 6433.

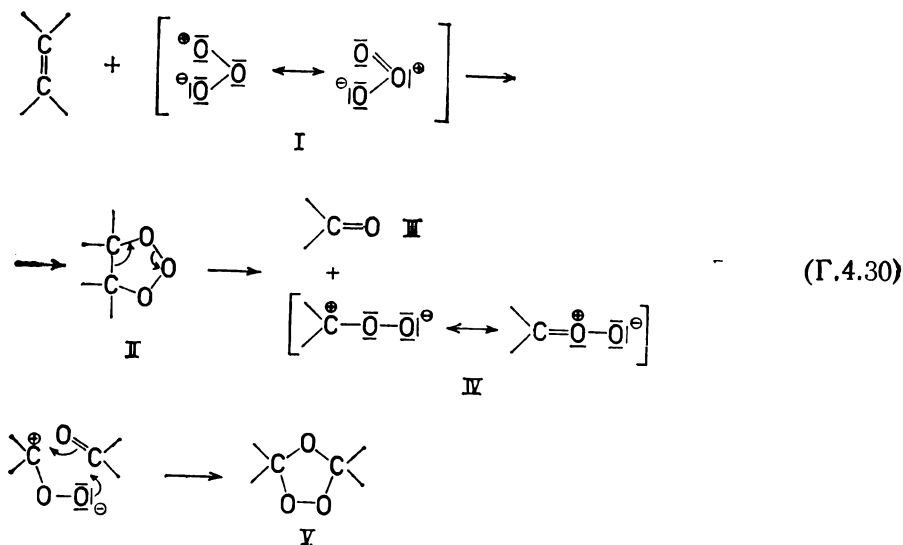
транс-эндо-Муртанол из β -пинена: Dulou R., Chretien-Bessiere Y. Bull. Soc. Chim. France, 1959, 1364.

экто-Норбонеол из норборнена: Brown H. C., Midland M. M., Kabalka G. W. J. Am. Chem. Soc. 1971, 93, 1024.

4.1.8. Озонирование

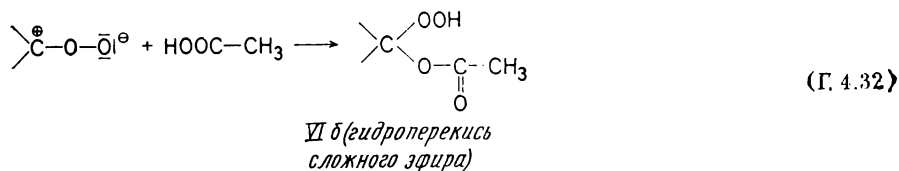
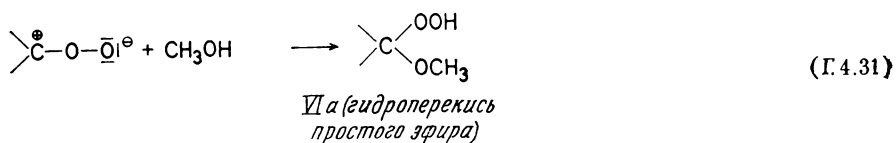
Механизм реакции озонирования интенсивно исследовался в последние годы. По-видимому, эта реакция проходит не однозначно; ее протекание прежде всего зависит от характера исходного олефина и условий проведения озонирования.

Вероятно, в большинстве случаев озон вступает в 1,3-циклоприсоединение по двойной связи $C=C$ с образованием тримерозонида II [схема (Г.4.30)], который синхронно распадается на карбонильное соединение III (альдегид или кетон) и бинарный ион IV. Последний вступает в новую реакцию диполярного 1,3-присоединения с образующимся карбонильным соединением III и в конечном итоге дает собственно озонид V:

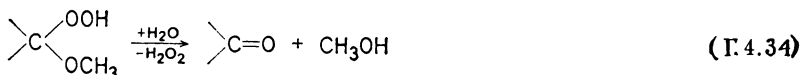
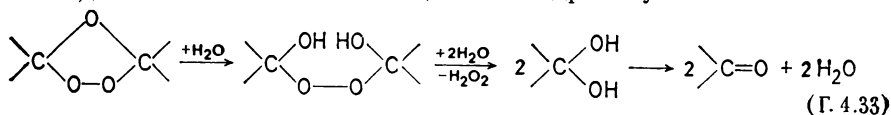


Если вместо обычных инертных растворителей (галогенпроизводные углеводородов, углеводороды, этилацетат) применяют метанол или уксусную кислоту, то бинарный ион IV уводится из сферы реакции, что предотвращает образование полимерного озонида (обычно бинарный ион полимеризуется в конкурирующей реакции). Полимерные озониды, с одной стороны, уменьшают выход (они не гидролизуются и трудно гидрируются), с другой стороны, они взрывоопасны¹⁾.

¹⁾ Это не означает, что в отсутствие полимерного озонида опасность взрыва устранена!

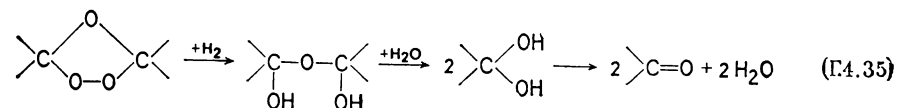


Гидроперекиси простого или сложного эфира (соответственно VIа и VIб), так же как и озониды V, затем гидролизуются:



Получающаяся перекись водорода окисляет часть альдегида до кислоты, поэтому гидролиз целесообразнее проводить непосредственно в присутствии окислителя.

Если, однако, хотят получить альдегиды, то лучше производить восстановительное расщепление озонида (цинковая пыль в уксусной кислоте, каталитическое гидрирование с палладием на карбонате кальция¹⁾, гидросульфит натрия и т. д.):



Простые олефины реагируют с озоном количественно и быстро обычно уже при довольно низких температурах (-78°C), в то время как ароматические двойные связи атакуются лишь при комнатной температуре и высокой концентрации озона. Поэтому ароматические соединения с ненасыщенными боковыми цепями легко озонируются селективно. Озонирование тройной связи ведет обычно к неоднородным продуктам, в том числе к α -дикетонам. (Поче-

¹⁾ При каталитическом гидрировании с палладием кетонная группа не затрагивается (ср. также разд. Г.7.1.8.1).

му их образование соответствует нормальному протеканию реакции?)

Легко окисляющиеся группы также атакуются озоном, поэтому уже образовавшиеся озониды могут дальше реагировать с озоном. Однако взаимодействие с олефиновыми связями протекает обычно значительно быстрее, поэтому можно избежать побочных реакций, если оборвать процесс после поглощения количеств озона, необходимых для озонирования двойных связей $C=C$.

Наибольшее значение озонирования заключается в его применении для установления точного положения двойной углерод-углеродной связи.

Карбонильные соединения, получаемые из озонида V, как правило, разделяют хроматографически. Особую роль играет озонирование при определении структуры эластомеров. С помощью озонирования определяют соотношение 1,2- и 1,4-аддуктов при полимеризации диенов, а также распределение и порядок соединения мономерных фрагментов в сополимерах.

В препаративной химии озонирование служит прежде всего для получения обычно труднодоступных диальдегидов из циклических олефинов и диенов, например диальдегида янтарной кислоты из гексадиена-1,5, диальдегида адипиновой кислоты из циклогексена. Озонирование изоэвгенола дает ванилин, что может являться промышленным методом его получения.

*Аппаратура для озонирования*¹⁾. Если кислород подвергают тихому электрическому разряду, то он частично превращается в озон. Реакция протекает до установления положения равновесия; максимально достижимая концентрация озона соответствует 14 об. %.

Схема аппаратуры для озонирования представлена на рис. 114. Все соединения делают на шлифах или при помощи поливинилхлоридных трубок, так как озон сильно разъедает резину (почему?). Для смазки шлифов применяется не жир, а расплывшаяся на воздухе пятиокись фосфора или графит.

Кислород, поступающий из баллона, должен быть хорошо просушен. Поэтому газ пропускают сначала через две осушительные колонки 2, наполненные хлоридом кальция или его смесью с натронной известью. Предохранитель избыточного давления 1 (см. рис. 9) наполняют ртутью на 3 см по высоте. Наполненная стеклянной ватой осушительная колонка 4 предохраняет от захвата пылеобразного осушителя²⁾. Счетчик пузырьков 3, наполненный дибутилфталатом (см. рис. 8, а), градуируют.

В качестве реакционного сосуда 7 в простейшем случае служит дву- или трехгорлая колба с термометром, барботером (с пористой пластинкой) и газоотводной трубкой. Барботер достигает почти дна сосуда. В качестве реакционного сосуда подходит также тонкостенная промывная склянка (см. рис. 10), так

¹⁾ Подробное описание установки для озонирования см.: В сб.: Синтезы органических препаратов. Сб. 4. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1953. с. 382. Описание эффективно работающего озонатора см.: *Wagner G. J. Prakt. Chem.*, [4], 1961, 13, 99.

²⁾ При пуске установки, наполненной новым осушительным средством, через осушительные колонки в течение 0,5 ч продувают сильный ток газа, чтобы удалить пылинки осушителя.

как при малых количествах исходной смеси в случае необходимости от внутреннего термометра можно отказаться. Ловушка 8 (рис. 28.б), охлаждаемая смесью сухого льда и ацетона, необходима, если легколетучие компоненты могут быть унесены из реакционного сосуда током кислорода. Промывная склянка 9 наполняется на одну треть 5%-ным раствором иодида калия. Отводная трубка выводится непосредственно под тягу.

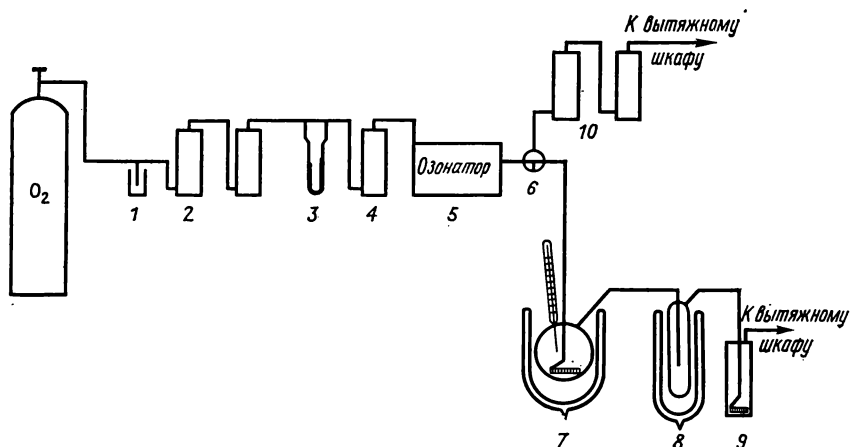


Рис. 114. Схема установки для озонирования.

С помощью трехходового крана 6 весь газовый поток можно вывести под тягу. Очень ядовитый озон разрушают в двух осушительных колонках 10, которые заполнены глиняными или стеклянными осколками, смоченными 5%-ным раствором едкого натра.

Общая методика озонирования.

Внимание! Озон очень ядовит¹⁾. Части прибора, подводящие озон, должны находиться под хорошо действующей тягой, а отходящие газы выводиться непосредственно в вытяжную шахту. В озонаторе высокое рабочее напряжение (8—15 кВ)! Он должен быть хорошо изолирован и снабжен соответствующей защитой.

Многие озониды очень неустойчивы и взрываются. Поэтому их надо получать при возможно более низких температурах и пускать в переработку сразу после озонирования.

Реакционный сосуд должен находиться за защитным безосколочным экраном. Необходимо обязательно надевать защитные безосколочные очки и защитные перчатки! Те же меры предосторожности надо соблюдать при обработке озонида.

Определение содержания озона. Прежде всего реакционный сосуд 7 заменяют промывной склянкой (типа склянки 9), наполненной раствором иодида калия, и налаживают (при помощи счетчика пузырьков) равномерный ток газа.

¹⁾ Концентрация озона в рабочем помещении не должна превышать 0,00001%!

Затем газ с помощью крана 6 отводят через колонки 10 и включают озонатор. Через 10 мин после включения ток газа пропускают определенное время (секундомер!) через промывную склянку с иодидом калия и определяют содержание озона в кислороде по количеству иода, выделявшемуся согласно уравнению. Объединенные растворы подкисляют серной кислотой и титруют 0,5 н. раствором тиосульфата натрия.



Проведение озонирования. Озонированное соединение растворяют в подходящем растворителе (метилом спирте, смеси метилового спирта с метилхлоридом, гексане, четыреххлористом углеводе и др.). Реакционный сосуд должен быть заполнен не больше чем до половины. Он находится в сосуде Дьюара и выдерживается при заданной температуре (измерение температуры проводить по возможности в реакционном сосуде). Промывную склянку 9 заполняют свежим раствором иодида калия. Устанавливают такую же скорость газа, как при определении содержания озона, и пропускают озон-кислородную смесь сначала несколько минут через кран 6 и колонки 10, а затем через раствор озонируемого соединения. Озонирование не всегда заканчивается по истечении теоретически рассчитанного времени. Для легко озонируемых олефинов конец озонирования определяют по выделению иода в склянке 9. Для трудно озонируемых олефинов фактически поглощенное количество озона может быть рассчитано как разность количества, определенного по показаниям реометра, и количества, не поглощенного в реакционном сосуде (титрование иода, выделившегося в склянке 9). Существенное различие при озонировании может быть точно указано после обработки озонида. Ниже приведены два примера практического осуществления озонирования.

Адипиновая кислота из циклогексена¹⁾ (окислительный гидролиз гидроперекиси простого эфира²⁾). Озонировать 0,1 моля циклогексена в 10 мл метилового спирта при температуре от —50 до —70 °С. Реакционную смесь растворяют в смеси из 70 мл 90%-ной муравьиной кислоты и 35 мл пергидроля и затем осторожно подогревают на водяной бане. Когда реакция становится не такой бурной (через ~30 мин), нагревание с обратным холодильником продолжают еще 0,5 ч. После охлаждения адипиновую кислоту отсасывают и перекристаллизовывают. Т. пл. 150 °С (вода); выход 85%.

Ванилин из изовэнгола³⁾ (восстановление озонида гидросульфитом натрия). Озонировать 0,1 моля изовэнгола в 200 мл хлороформа при температуре от —10 до —20 °С. Хлороформ отгоняют при комнатной температуре в вакууме, сырой озонид в течение 30 мин переносят в смесь 40 мл воды, 40 г льда и 8 г гидросульфита натрия, затем добавляют 16 г кристаллического сульфита натрия, 10 г пиросульфита натрия; полученную смесь нагревают при 70 °С до полного растворения. Теперь альдегид в виде бисульфитного соединения, нерастворимого в эфире, находится в растворе. Примеси удаляют экстракцией эфиром. После подкисления 2 н. серной кислотой (и тем самым разрушения бисульфитного соединения) вещество растворяют в эфире, удаляют ванилиновую кислоту, промывая раствором бикарбоната натрия, сушат эфирный раствор сульфатом магния и после удаления эфира перегоняют или перекристаллизовывают сырой ванилин. Т. кип. 170 °С (15 мм рт. ст.), т. пл. 81 °С (лигронн); выход 60%.

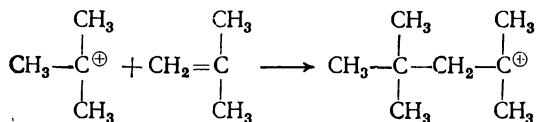
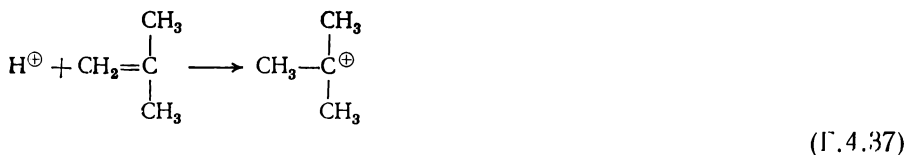
¹⁾ Большое значение имеет получение альдегида адипиновой кислоты путем восстановительного гидролиза озонида.

²⁾ VIa в уравнении (Г.4.31).

³⁾ *Houben-Weyl*. Bd. VII/I. 1954. S. 345.

4.1.9. Катионная полимеризация

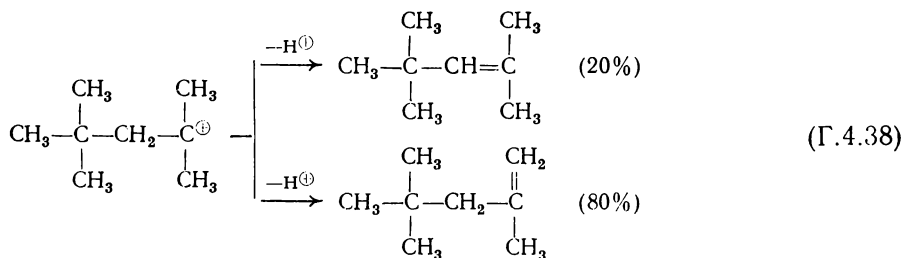
Олефины могут полимеризоваться под действием кислот. Карбокатион, образовавшийся после присоединения протона к олефину, является, как кислота Льюиса, электрофильным агентом, который, подобно протону, катиону хлора и др., может присоединиться к следующей молекуле олефина. В результате после отщепления протона имеет место димеризация или, при повторении этого процесса, полимеризация олефина [см. уравнение (Г.4.13д)]. Ход реакции можно рассмотреть на примере изобутилена:



и т. д.

Присоединение протекает здесь в соответствии с правилом Марковникова.

Обрыв реакционной цепи происходит при отщеплении протона, причем одновременно образуются 1- и 2-олефины [см. уравнение (Г.3.10)]:



Полимеризация, как уже объяснялось, является побочной реакцией при кислотно-каталитической гидратации олефинов [см. уравнение (Г.4.13д)]. Олефины типа изобутилена особенно легко полимеризуются по катионному типу, так как, с одной стороны, промежуточно образующиеся третичные алкильные катионы являются энергетически наиболее выгодными (см. разд. Г.2.2.2), а, с другой стороны, изобутилен обладает высокой основностью и поэтому может быстро реагировать с катионом. Степень полимеризации в зависимости от катализатора и температуры бывает раз-

личной. Цепь удлиняется с понижением температуры и с повышением чистоты применяемого олефина. Средняя молекулярная масса может достигать 10^5 .

Получение изооктена [смеси изомеров в соответствии со схемой (Г.4.38)]. Тщательно приготовленную смесь из 170 г холодной 60%-ной серной кислоты с 50 г третичного бутилового спирта нагревают 20 ч на водяной бане. Получающийся димер отделяется во время нагревания в виде маслянистого слоя. Димер промывают водой и раствором соды, сушат сульфатом магния и кипятят 5 ч с обратным холодильником над металлическим натрием. После фракционирования на эффективной колонке (почему?) получают 25 г смеси изомерных углеводородов с температурой кипения $100\text{--}128^\circ\text{C}$ (при повторной перегонке собирают фракцию с т. кип. $100\text{--}105^\circ\text{C}$).

Катионная полимеризация имеет промышленное значение в первую очередь при получении полимерных олефинов с короткой цепью, например:

Изобутилен \rightarrow Изооктен (\rightarrow Изооктан, т. е. 2,2,4-триметилметан);

Пропилен \rightarrow Тетрапропилен (\rightarrow Алкилбензолсульфонаты, см. табл. 74);

Этилен \rightarrow Высококачественные смазочные масла;

Изобутилен $\xrightarrow{\text{BF}_3}$ Полиизобутилен (оппанол Б);

Изобутилен $\xrightarrow{\text{AlCl}_3}$ Бутилкаучук (сополимер, содержащий 1—2% изопрена).

4.2. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ

4.2.1. Анионная полимеризация олефинов

Олефины вследствие их основного характера обычно не способны присоединять нуклеофильные агенты¹⁾ (см. разд. Г,4.1.1). Однако нуклеофильность некоторых металлоорганических соединений так высока, что нуклеофильное присоединение становится возможным. Важнейшей реакцией этого типа является анионная полимеризация моноолефинов и сопряженных диенов.

Диены благодаря более сильной делокализации электронного облака и связанной с этим большей поляризуемости двойных связей более реакционноспособны по сравнению с моноолефинами и могут присоединять натрий. Образовавшееся металлоорганическое соединение нуклеофильно присоединяется к последующей молекуле диена, приводя к полимеризации. При этом в противоположность радикальной полимеризации происходит 1,2-соединение диенов:

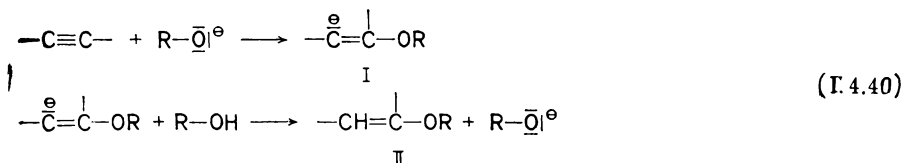


¹⁾ Напротив, для активированных двойных связей нуклеофильное присоединение является основным направлением реакции (см. разд. Г,7.4).

Этим путем в промышленности получают синтетический каучук (например, буна 85).

4.2.2. Нуклеофильное присоединение к ацетилену

Ацетилены очень склонны к нуклеофильному присоединению (см. разд. Г.4), поэтому, например, сильноосновные анионы спиртов легко присоединяются по тройной связи:



Образующийся сначала сильноосновный карбанион I отрывает от молекулы спирта протон, причем получается простой виниловый эфир II. Поскольку в результате опять появляется ион алкоголята, то последний может быть взят лишь в каталитических количествах. Ион алкоголята является также активным агентом при присоединении спирта в присутствии едкого натра [уравнение (Г.2.31a)].

Таким же образом к ацетилену может происходить нуклеофильное присоединение карбоновых кислот, фенолов, меркаптанов, а также некоторых амидов, вторичных аминов и т. д. Часть таких реакций винилирования¹⁾ протекает также в присутствии солей тяжелых металлов по механизму электрофильного присоединения [см. уравнение (Г.4.15)].

Синтез простых виниловых эфиров этим путем идет легко и с высоким выходом. Однако, чтобы достигнуть необходимой температуры и требуемой скорости реакции, нужно, как правило, работать под давлением. При этом должны строго соблюдаться соответствующие меры предосторожности (см. ниже).

Общая методика винилирования спиртов (табл. 64).

Внимание! Автоклав, применяемый при этих реакциях, должен выдерживать по меньшей мере десятикратное давление по сравнению с ожидаемым при нормальном течении реакции (на практике берут автоклав, испытанный на 350 атм). Так как с серебром и медью ацетилен дает взрывчатые соединения, то автоклав и приборы к нему (манометр!) не должны иметь деталей из этих металлов, которые могут соприкасаться с ацетиленом. Автоклав не должен пропускать газ, чтобы в рабочем помещении не могла образоваться взрывчатая смесь ацетилена с воздухом. По той же причине при промывании автоклава и при снятии давления ацетилен должен отводиться прямо в атмосферу (см. также разд. А.1.8).

¹⁾ Присоединение ацетилена к соединениям, содержащим группы OH, SH и NH, называют винилированием.

Винилирование спиртов и фенолов

Продукт реакции	Исходное вещество	Температура реакции, °C	Т. кип. ^a , °C	²⁰ <i>n</i> _D	Выход, %	Примечания
Этилвиниловый эфир	Этиловый спирт	150—160	36	1,3790	80	
<i>n</i> -Пропилвиниловый эфир	<i>n</i> -Пропиловый спирт	150—160	65	1,3913	90	
<i>n</i> -Бутилвиниловый эфир	<i>n</i> -Бутиловый спирт	140—150	94	1,4017	75	
Изобутилвиниловый эфир	Изобутиловый спирт	130—140	83	1,3981	80	
Циклогексилвиниловый эфир	Циклогексанол	140—150	149; 53(23)	1,4547	68	
Бензилвиниловый эфир	Бензиловый спирт	140—150	47(15)	1,5185	63	
Фенилвиниловый эфир	Фенол	180	156	1,5224	70	Добавить 1 моль воды
Виниловый эфир гваякола	Монометиловый пирокатехина (гваякол)	180—200	112(30)	1,5356	60	Добавить 1 моль воды
Моновиниловый эфир гликоля	Гликоль	140	140	1,4360	30	Только 5 масс. % едкого кали и 1 моль ацетилена. Побочно образуется 45% дивинилового эфира и 15% ацетала (см. ниже)
Дивиниловый эфир гликоля	»	140	127	1,4338	60	Ацетилен подают до насыщения. Побочно образуется 14% ацетала
Этилен-ацеталь-дегид	»	190б	82	1,3972	68	Ацетилен подают до насыщения. Побочно образуется 8% дивинилового эфира

^a Цифры в скобках указывают давление (мм рт. ст.), которому соответствует данная температура кипения.^б По окончании поглощения ацетилена реакционную смесь выдерживают еще 3 ч при 190 °C, чтобы завершилось образование ацетала.

Поскольку работа с ацетиленом под давлением связана с опасностями, которые не всегда можно предвидеть, то проведение этого опыта допускается только в том случае, если будут приняты соответствующие меры предосторожности. См. также Reppe W. *Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylens und Kohlenoxids.* — Berlin: Springer-Verlag, 1949; Reppe W. *Chemie und Technik der Acetylen-Druck-Reaktion.* — Weinheim/Bergstr., Verlag Chemie, 1951.

В автоклав из легированной стали с мешалкой или во встряхиваемый автоклав, общий объем которого должен быть равен по меньшей мере пятикратному (лучше десятикратному) объему реакционного раствора, помещают 1 моль соответствующего спирта или фенола и тонкоразмолотый едкий кали. (Количество последнего равно ~10% массы взятого спирта или фенола.) Чтобы уменьшить смолообразование, при винилировании фенолов прибавляют, кроме того, немного воды (15—17 мл на 1 моль фенола). Затем автоклав закрывают, тщательно вытесняют воздух ацетиленом или азотом, подают ацетилен до давления 8—16 атм и медленно нагревают до 180°C (винилирование фенолов) или до 140°C (винилирование спиртов) (см. табл. 64). Как только ацетилен перестанет поглощаться и давление станет постоянным, автоклав охлаждают, снова подают ацетилен до давления 8—16 атм и опять нагревают до вышеуказанной температуры. Эту операцию повторяют, пока не поглотится рассчитанное количество ацетилена¹⁾ и реакция не закончится. У алифатических спиртов присоединение к ацетилену протекает очень быстро, поэтому обычно после достижения температуры реакции автоклав сразу охлаждают и снова подают ацетилен. Когда винилирование закончится, автоклав охлаждают и давление спускают.

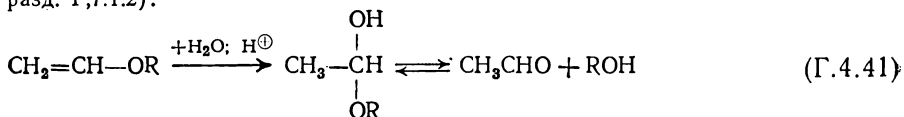
Фенилвиниловые эфиры выделяют из реакционной массы перегонкой с водяным паром, виниловые эфиры перегоняют (в данном случае в вакууме) непосредственно из реакционного раствора на 20-сантиметровой колонке Вигре.

Виниловые эфиры сушат поташом и перегоняют снова. При этом целесообразно прибавить небольшое количество поташа, чтобы исключить полимеризацию, которая катализируется следами кислоты.

Винилирование *n*-бутанола при нормальном давлении в присутствии большого количества едкого кали (чтобы снизить температуру винилирования до 140°C): Dunamel A. *Bull. Soc. Chim. France*, 1956, 156.

Виниловые эфиры имеют очень реакционноспособную двойную связь, что определяет их препаративное значение, например в качестве диенофилов при диеновом синтезе.

Виниловый эфир в кислом растворе легко присоединяет воду, образуя полуацеталь ацетальдегида, который распадается на ацетальдегид и спирт (см. разд. Г.7.1.2):



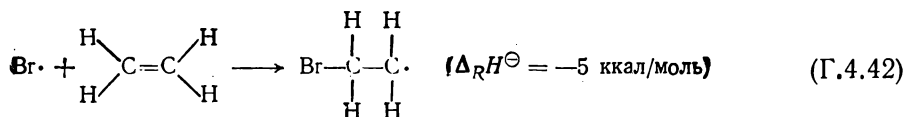
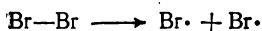
¹⁾ Поглощенное количество ацетилена можно рассчитать с достаточной точностью по уменьшению давления с помощью уравнений газовых законов. Снятие показаний давления производится каждый раз при охлажденном автоклаве, так как при этом давлением паров жидких компонентов можно пренебречь. Для полного винилирования спирта применяют несколько большее количество ацетилена, чем требуется по расчету (произведя вычисления, принимают во внимание побочные реакции, а также растворимость ацетилена в виниловом эфире).

Это служит основой для промышленного синтеза уксусного альдегида, а также для получения циклических ацеталей путем присоединения гликолей к ацетилену.

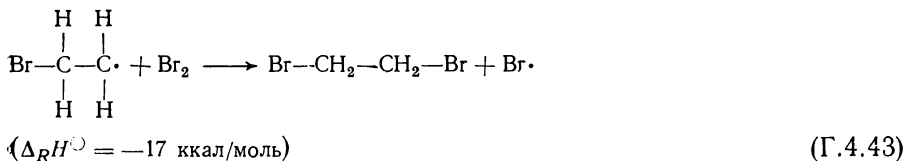
Однако самое важное техническое значение виниловые эфиры имеют при полимеризации. Наряду с продуктами винилирования, уже приведенными в табл. 59, и виниловыми эфирами (\rightarrow Клей, Исходные продукты в производстве лаков и т. д.) следует назвать в этой связи N-винилпирролидон (\rightarrow ЗамениТЕЛЬ плазмы крови, известный под названием «перистон») и N-винилкарбазол. (Напишите схемы синтеза двух последних веществ!)

4.3. РАДИКАЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ

Двойные и тройные углерод-углеродные связи способны присоединять радикалы. Радикал, образовавшийся из соответствующих соединений (условия образования см. разд. Г,1) разрывает π -связь и вступает с одним из двух электронов в реакцию, причем возникает новый радикал. Вследствие малой прочности π -связи к такому присоединению способны радикалы со сравнительно небольшой энергией, например радикал брома (см. табл. 19):



Возникший радикал, взаимодействуя с молекулой брома, образует новый радикал брома:

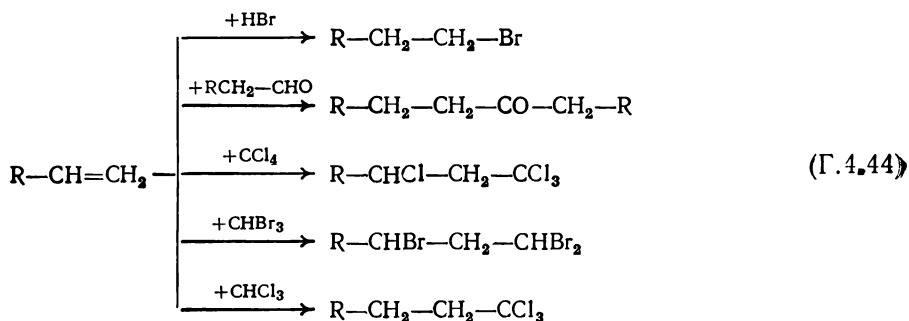


Обе стадии цепной реакции экзотермичны. Реакция протекает самопроизвольно, могут образовываться соединения с очень длинной цепью.

Радикальное присоединение хлора протекает значительно легче, чем у брома (почему?). Радикал иода, напротив, недостаточно реакционноспособен, чтобы взаимодействовать с π -связью (ср. также разд. Г,1.3). Поэтому иод (по радикальному механизму) к этилену не присоединяется.

Радикальное присоединение к олефинам характерно для бромистого водорода, альдегидов, спиртов, сложных эфиров, полигалогеналканов (хлороформа, четыреххлористого углерода), серово-

дорода, меркаптанов, тиокислот, бисульфита и многих других соединений:



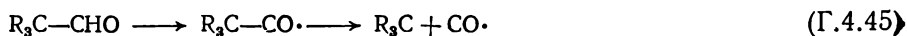
(Напишите схемы цепных реакций с этими соединениями.)

Иодистый и хлористый водород в отличие от бромистого водорода не присоединяется к олефинам по радикальному механизму. В случае иодистого водорода первая стадия цепной реакции (Радикал иода + Олефин) невозможна, так как радикал иода недостаточно реакционноспособен, а у хлористого водорода гомолитический разрыв связи $\text{H}-\text{Cl}$ требует слишком большого расхода энергии, отчего вторая стадия цепной реакции эндотермична и не реализуется.

Значительную роль играют полярные эффекты. Углеводородные радикалы с электроноакцепторными заместителями (например, из полигалогенметанов) легко вступают в реакцию с сильноосновными олефинами (например, виниловыми эфирами) и нормальными алкенами, но не реагируют с эфирами этилендикарбоновых кислот.

Аналогично алифатические альдегиды и спирты в основном с высоким выходом присоединяются к перфторолефинам и α, β -ненасыщенным карбонильным соединениям и в особенности к эфиру малеиновой кислоты.

Из альдегидов, имеющих разветвление в α -положении, только в незначительных количествах можно получать желаемые кетоны, так как образующийся вначале ацильный радикал в первую очередь подвергается декарбонилированию (как это можно объяснить?):

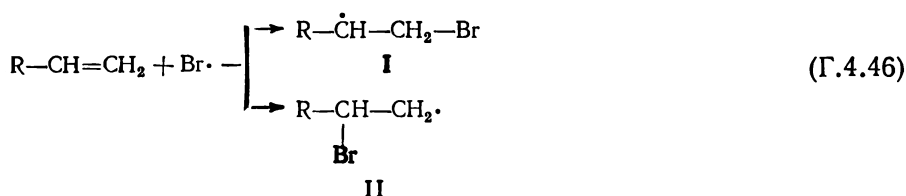


В условиях, обуславливающих образование радикалов, даже хлор присоединяется к бензолу, причем возникает смесь стереоизо-

мерных гексахлорциклогексанов. γ -Изомер, важный инсектицид (гаммаксан, γ -ГХЦГ, гексахлоран) получают в промышленности в этих условиях с 15%-ным выходом.

Согласно последним данным, присоединение галогенов к ацетиленам, вероятно, протекает по радикальному механизму. На основании соображений, приведенных в разд. Г,4, электрофильное присоединение в этом случае затруднено.

Необходимо отметить, что описанное выше радикальное присоединение протекает против правила Марковникова. Это и понятно, так как из двух радикалов, которые могут образоваться на первой стадии, например:



радикал I обладает меньшей энергией, чем радикал II.

Следовательно, радикальное присоединение бромистого водорода к олефинам в присутствии перекисей протекает против правила Марковникова (*перекисный эффект*).

Если реагент может присоединяться и как ион, и как радикал, то направление реакции зависит от условий. Так, если вести реакцию в присутствии кислоты Льюиса, например бромистого алюминия, то перекисный эффект при присоединении бромистого водорода подавляется и реакция идет по ионному типу в соответствии с правилом Марковникова.

Общая методика радикального присоединения к олефинам (табл. 65). С целью предотвращения образования теломеров (см. разд. Г,4.3) олефин берут в недостатке. Выход рассчитывают на вступивший в реакцию олефин.

Прибор состоит из трехгорлой колбы, снабженной газоподводящей трубкой, вводящей газ непосредственно в реакционную смесь, эффективным обратным холодильником и внутренним термометром. При реакциях, инициируемых фотохимически, необходимо также иметь охлаждаемую (!) погружную ртутную лампу¹⁾. Поскольку вступающие в реакцию олефины в ходе реакции находятся не в газообразном состоянии, присоединение проводят в атмосфере азота (в прибор медленно пропускают ток азота, не содержащего кислорода)²⁾.

Для достижения высоких выходов совершенно необходимо точно поддерживать указанную температуру. Если температура лежит в узком интервале,

¹⁾ Внешнее УФ-облучение даже при удвоении длительности его воздействия приводит к малым выходам (это относится и к случаям, когда реакцию проводят в колбе из кварца или стекла пирекс).

Для присоединения хлора достаточно облучения обычной лампой в 200 В или источником ИК-излучения, расположенного рядом с колбой.

²⁾ См. разд. Е.

Радикальное присоединение к олефинам

Продукт	Адденд	Олефин	Т. кип. ^а , °C	²⁰ <i>n</i> _D	Выход, %	Примечание
1,1,1,3-Тетрахлороктан	Четыреххлористый углерод	<i>n</i> -Гептен-1	130(19)	1,4772	50	
1,1,1,3-Тетрахлорнонан	То же	<i>n</i> -Октен-1	78(0,1)	1,4770	40	
Диэтиловый эфир <i>n</i> -бути- рилантарной кислоты	<i>n</i> -Масляный альдегид	Диэтиловый эфир ма- леиновой кислоты	112(1)	1,4349 ^б	75	Нагревают с обрат- ным холодильником
Диэтиловый эфир <i>n</i> -энан- тоилантарной кислоты	Энантовый альдегид (<i>n</i> -гептаналь)	То же	113(0,5)	1,4392 ^б	55	Нагревание до 82— 85°C
Бензил-(β-фенилэтил)-суль- фид	Бензилмеркаптан	Стирол	156(3)	1,5894	80	Нагревают на водя- ной бане
Фенил-(β-фенилэтил)-суль- фид	Тиофенол	»	188(15)	1,6042	70	
β-Фенилмеркаптопропиони- трил	Тиофенол	Акрилонитрил	154(8)	1,5735	80	
α-Гексахлорциклогексан	Хлор ^в , г	Бензол ^{г,д}	158 (г. пл.; бензол)		70	Пропускают в нагретый до кипения бен- зол; продукт выкри- сталлизовывается
1,3-Дибромпропан	Бромистый водород	Аллилбромид	167	1,5232	95	Охлаждают льдом
1-Хлор-3-бромпропан	Бромистый водород	Аллилхлорид	142	1,4950	95	То же

^аЦифры в скобках указывают давление (мм рт. ст.), которому соответствует данная температура кипения.
^бПри 25°C.

^вСухой.

^гСм. разд. Е.

^дСухой, не содержащий тиофена.

пользуются металлической баней с реле и контактным термометром (см. разд. А, 1.7.1) или, еще лучше, термостатом.

Реакционную смесь перегоняют в вакууме, используя 40-сантиметровую колонку Вигре. После разделения на фракции, часть которых содержит не вошедшие в реакцию исходные соединения (их выделяют!), получают продукт присоединения. Остаток после перегонки обычно состоит из полимеров и теломеров (ср. разд. Г, 4.3).

Если аддукт перегоняется в широком температурном интервале, то перегонку проводят на 60-сантиметровой колонке Вигре. Если же продукт во время проведения реакции выпадает в осадок, реакционную смесь оставляют на ночь в холодильнике, затем образовавшийся продукт отсасывают и перекристаллизовывают.

Способ А. Присоединение четыреххлористого углерода. 1 моль олефина, 4 моля CCl_4 и 0,06 моля перекиси бензоила нагревают 5 ч с обратным холодильником.

Способ Б. Присоединение альдегидов. 1 моль олефина, 4 моля альдегида и 0,06 моля перекиси бензоила нагревают 24 ч при указанной выше (в методике) температуре. Половину необходимой для реакции перекиси добавляют только через 8 ч нагревания.

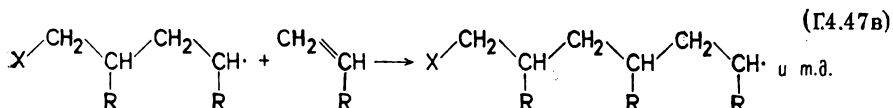
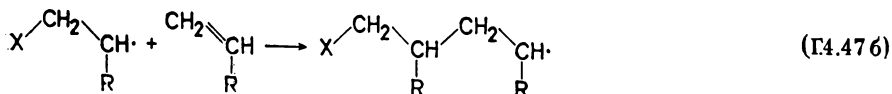
Способ В. Присоединение меркаптанов. 1 моль олефина и 1 моль меркаптана облучают 5 ч при комнатной температуре.

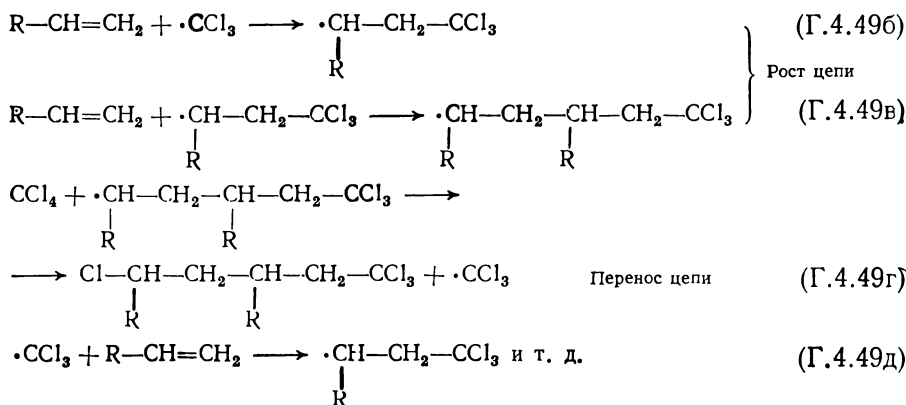
Способ Г. Присоединение газообразных соединений. В реакционную смесь пропускают газообразный адденд до тех пор, пока он уже больше не поглощается или до начала выпадения кристаллического продукта. В этом случае (с целью предотвращения закупоривания) используют газоподводящую трубку с колоколообразным расширением на конце или применяют приспособление, показанное на рис. 11.

Данная методика мало пригодна для проведения синтеза с полумикроколичествами.

Присоединение диметилового эфира малоновой кислоты к винилацетату: Гриттер Р. В сб. Органические реакции. Сб. 13. Пер. с англ. — М.: Мир, 1966, с. 157.

Радикальная полимеризация. Углеродородный радикал, образовавшийся в первой стадии радикального присоединения согласно схеме (Г.4.47а), может реагировать со следующей молекулой олефина [уравнение (Г.4.47б)]. Таким же образом реакция может продолжаться дальше (реакция роста) и вести к цепным макромолекулам [уравнение (Г.4.47в)]:





Стадия (Г.4.49д) тождественна стадии (Г.4.49б).

Радикальная полимеризация винильных соединений является важнейшим методом получения пластмасс (синтетических материалов), синтетических волокон и синтетического каучука. Благодаря исключительно хорошим механическим и электрическим свойствам, высокой химической стойкости пластмасс их производство постоянно увеличивается и представляет собой в настоящее время одну из самых крупных отраслей химической промышленности.

Различают блочную полимеризацию, эмульсионную полимеризацию и полимеризацию в растворе. В последнее время большое значение приобретают гранулированные полимеры, получающиеся при полимеризации в суспензиях. Инициаторами служат перекисные соединения, например перекись бензоила, персульфат калия и гидроперекись кумола [в присутствии сульфата двухвалентного железа; см. уравнение (Г.1.3)].

Важнейшие полимеры:

поливинилхлорид (ПВХ, полихлорвинил), см. разд. Г,3.1.5 и табл. 59;

полиэтилен (полиэтилен, полученный при высоком давлении);

полистирол;

бутадиенстирольный сополимер (буна S), см. табл. 53;

сополимер бутадиена с нитрилом акриловой кислоты (буна N, СКН), см. табл. 53 и 59.

Наряду с перечисленными имеют важное значение следующие полимеры:

поливинилацетат и поливиниловый спирт, см. табл. 59;

полиметилметакрилат (пиакрил, плексиглас), см. табл. 53;

политетрафторэтилен (тефлон), см. табл. 43;

полиакрилонитрил (вольприл, дралон, PAN, орлон), см. табл. 53 и 59.

Теломеры приобретают все большее техническое значение. Так, например, взаимодействием α,α,α -трихлор- ω -хлорпарафинов с аммиаком и последующим омылением можно получить ω -аминокарбоновую кислоту, лактамы которой полимеризуются в полиамиды.

Получение полистирола (полимеризация в растворе). В пробирке с «пальчиковым» холодильником («охлаждающий палец») растворяют 2 г стирола (свеже-перегнанного над небольшим количеством серы) в 10 мл ксилола, добавляют 50 мг перекиси бензоила и нагревают 2 ч на водяной бане примерно при 80°C. При перемешивании выливают раствор в 100 мл метилового спирта, налитого в ступку. Выпавший продукт хорошо растирают в ступке для удаления мономера и ксилола. Спустя 2 ч отфильтровывают полимер, промывают метиловым спиртом и сушат в вакуум-эксикаторе.

Полимеризация стирола в суспензии и эмульсионная сополимеризация стирола и изопрена: Sorenson W. R. J. Chem., Educat, 1965, 42, 8.

4.4. ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ, ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ (РЕАКЦИЯ ДИЛЬСА—АЛЬДЕРА)

Реакции циклоприсоединения играют важную роль в синтезе карбо-и гетероциклов.

1,1-Циклоприсоединение приводит к образованию трехчленных циклов:

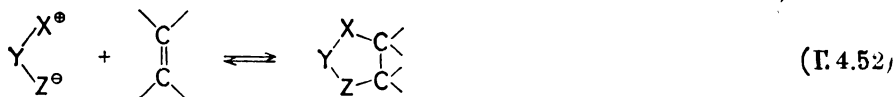


В качестве X в реакцию целесообразно вводить карбены ($\text{R}_2\text{C:}$) и нитрены ($\text{R}-\bar{\text{N}}:$) или соединения, из которых они легко могут быть получены (см. разд. Г,8.4.5). К этому типу реакций относят также эпексидирование (разд. Г,4.1.6) и образование тиранов¹⁾.

При 1,2-циклоприсоединении происходит образование четырехчленных циклов. Большое значение при этом имеет термическая или фотохимическая димеризация двух олефинов (образование циклобутановых систем):



1,3-Диполярное циклоприсоединение служит удобным методом синтеза пятичленных гетероциклов:

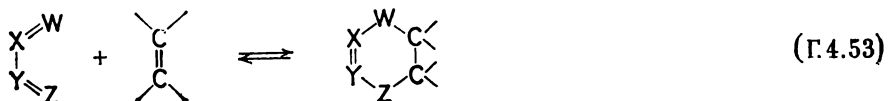


В качестве 1,3-диполярных реагентов находят применение диазосоединения $\text{N}^{\oplus}=\bar{\text{N}}-\text{CH}^{\ominus}-\text{R}$ (см. разд. Г,8.4.4), ази́ды

¹⁾ Тираны — это этиленсульфиды типа $\begin{array}{c} \parallel \\ -\text{C} \\ | \quad | \\ -\text{C} \\ | \end{array} \text{S}.$ — Прим. перев.

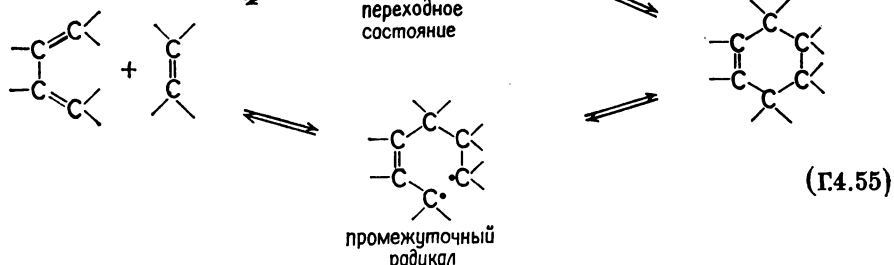
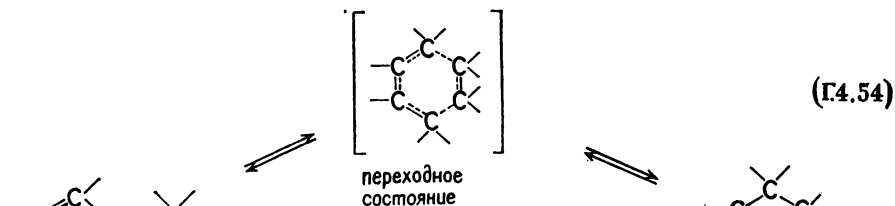
$\oplus \bar{N} = \bar{N} - \bar{N}^{\ominus} - R$, окиси нитрилов $R - \overset{\oplus}{C} = \bar{N} - \bar{O} |^{\ominus}$, нитрилимины $R - \overset{\oplus}{C} = \bar{N} - \bar{N}^{\ominus} - R$ и нитрилиды $R - \overset{\oplus}{C} = \bar{N} - \bar{C} R_2^{\ominus}$ (последние вступают в реакцию *in situ*).

При 1,4-циклоприсоединении образуются шестичленные циклы: к этой реакции прежде всего относится диеновый синтез (реакция Дильса — Альдера):



Этот синтез является полезнейшей реакцией циклизации, протекающей стереоспецифично (см. ниже).

Образование и разрыв связей в реакции циклоприсоединения или в обратной ей реакции циклорасщепления могут проходить одновременно (синхронно, концентрированно) либо в одну, либо в проходящие последовательно две или несколько стадий. При этом многоступенчатые реакции протекают через образование ионных или радикальных промежуточных состояний, например:



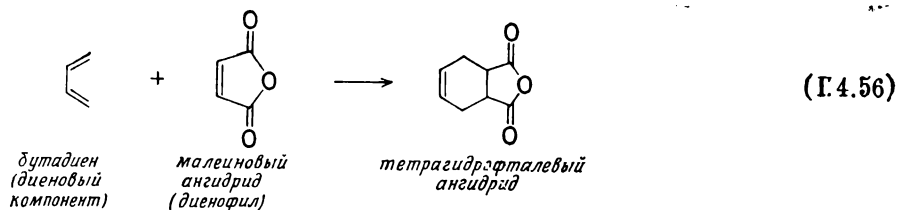
Возможность протекания синхронных реакций зависит от симметрии участвующих в реакции орбиталей, так как каждая связывающая орбиталь исходных веществ должна перейти в связывающую орбиталь конечного продукта (той же симметрии). *Правило Вудворда — Гофмана*: при синхронных реакциях орбитальная симметрия сохраняется. (Более подробно об этом см. в списке оригинальной литературы, указанной в конце главы.)

Отсюда можно сделать два вывода, имеющие значение для практической работы:

а) 1,2-Циклоприсоединение и циклорасщепление, согласно схеме (Г.4.51), разрешены как фотохимическая синхронная реакция. Синхронный процесс, протекающий термически, запрещен; в этом случае реакция может проходить только через образование промежуточных продуктов.

б) 1,4-Циклоприсоединение и циклорасщепление, согласно схеме (Г.4.53), протекающие термически, разрешены, а протекающие фотохимически, запрещены.

Диеновый синтез (реакция Дильса — Альдера). При диеновом синтезе ненасыщенное соединение (**диенофил**) присоединяется у 1,4-положения к системе конъюгированных двойных связей (**диеновый компонент**). При этом образуется шестичленная кольцевая система (производное циклогексена), например:

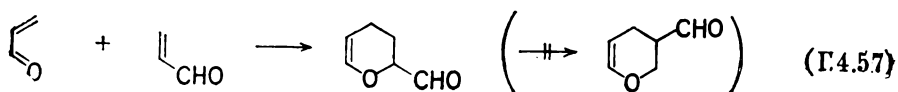


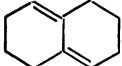
Механизм этой реакции является спорным.

Диеновый синтез проходит успешно только в том случае, если вступающие в реакцию компоненты сильно различаются по своему электронному характеру. В соответствии с этим диеновые компоненты должны быть сильными электронодонорами, а диенофилы — электроноакцепторами, и наоборот.

В качестве диеновых компонентов применяют алифатические (например, бутадиен-1,3), алициклические (например, цикlopентадиен), ароматические (например, антрацен) и гетероциклические диены (например, фуран).

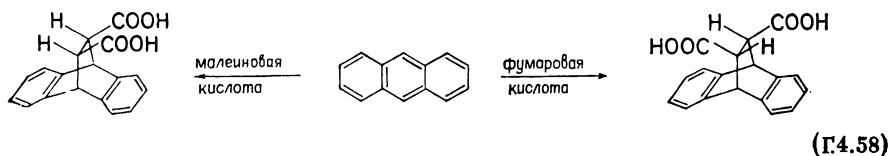
В качестве диенофилов пригодны соединения, имеющие у атомов углерода при двойных и тройных связях атомы хлора, карбонильные, нитрильные и нитрогруппы или же другие электроноакцепторные заместители. Особенно реакционноспособным является ангидрид малеиновой кислоты. α,β -Ненасыщенные карбонильные соединения (например, акролеин, метилвинилкетон и др.) могут реагировать как диенофилы и вступать в диеновый синтез как кислородные аналоги диенов. Реакция при этом обычно протекает по так называемому принципу *наибольшей плотности кислорода*:



В реакцию диенового синтеза могут вступать только *S-цис*-диены; фиксированные *транс*-диены, как, например, , в реакцию не вступают.

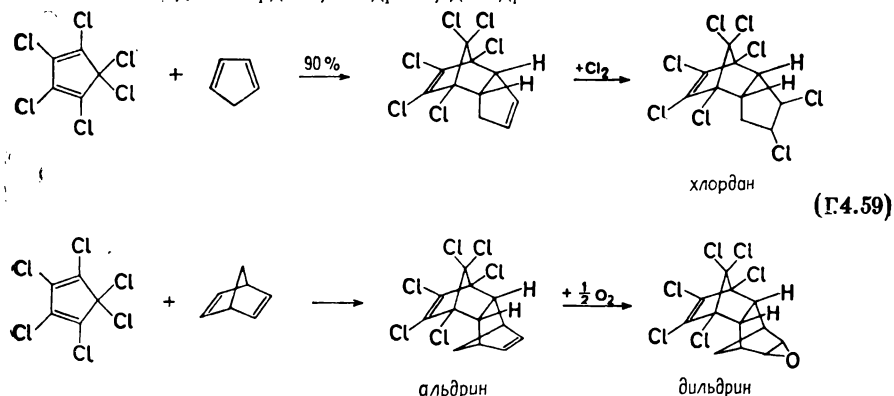
В случае возможной конкуренции *эндо*- и *экзо*-изомеров¹⁾ в кинетически контролируемой реакции образуется преимущественно наиболее термодинамически нестабильный *эндо*-продукт [см., например, схему (Г.4.59)].

Диеновый синтез протекает чаще всего стереоспецифично, а именно происходит *цис*-присоединение, т. е. относительное расположение заместителей у исходного диенофила сохраняется в продукте присоединения:



В аналитическом отношении диеновый синтез дает возможность определения имеющихся в молекуле конъюгированных двойных связей в виде аддукта с малеиновым ангидридом.

Диеновый синтез находит также применение при промышленно важных синтезах инсектицидов-хлордана, альдрина, дильдрина:



(Как получить эпексид?)

Условия проведения синтеза Дильса — Альдера (табл. 66). При повышении температуры диеновый синтез протекает обратимо, поэтому ведут реакцию при возможно более низких температурах. Добавление катализаторов бывает обычно излишним, хотя трихлоруксусная кислота или хлорид алюминия оказывают в некоторых случаях благоприятное действие. Если применяют вещества, склон-

¹⁾ Номенклатуру см. в табл. 66, первое примечание.

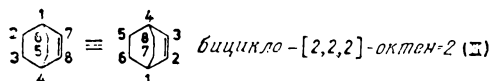
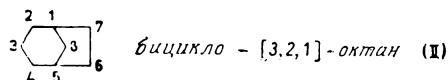
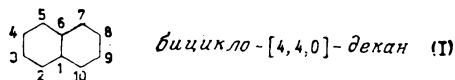
Синтез Дильса — Альдера

Продукт ^а	Дильс : Диенофил (молярное отношение)	Растворитель	Условия синтеза	Физические константы	Выход, %
Ангидрид Δ^4 -тетрагидрофталевой кислоты	Бутадиен : Малениновый ангидрид = 1 : 1	Бензол	5 ч, 100 °С, толсто-стенная запаянная трубка или автоклав	Т. пл. 103 °С (лигроин)	90
Δ^3 -Тетрагидробензальдегид	Бутадиен : Акролеин = 1 : 1	Без раствора	1 ч, 100 °С, запаянная трубка	Т. кип. 51 °С (13 мм рт. ст.)	90
Ангидрид бицикло-[2,2,2]-октен-2-дикарбоновой-5,6-кислоты	Циклогексадиен ^б : Малениновый ангидрид = 1 : 1	Бензол	30 мин, кипячение с обратным холодильником	Т. пл. 147 °С (лигроин)	90
Ангидрид бицикло-[2,2,2]-2,3 : 5,6-дибензооктадиен-2,5-дикарбоновой-7,8-кислоты	Антрацен : Малениновый ангидрид = 1 : 1	Ксилол	10 мин, кипячение с обратным холодильником	Т. пл. 262 °С (ксилол)	90
Норборнен-2-карбоновая-5-кислота	Циклопентадиен : Акриловая кислота = 1 : 2	Эфир (1 объем)	6 ч, кипячение с обратным холодильником	Т. кип. 132 °С (22 мм рт. ст.)	80
бис-(эндо-Этилен)-октагидроантрахинон	Циклогексадиен ^б : <i>n</i> -Бензохинон = 4 : 1	Без раствора	24 ч, кипячение с обратным холодильником	Т. пл. 196 °С (этанол)	80
2-Этоксиди-2,3-дигидропиран	Акролеин ^в : Этилвиниловый эфир = 4 : 5	То же	2 ч, 185 °С, автоклав	Т. кип. 109 °С (100 мм рт. ст.) n_D^{20} 1,4420	86

^а Для рационального обозначения бициклических систем, часто образующихся при диеновых синтезах, после приставки «бицикло» в квадратных скобках обозначают число углеродных атомов для всех трех возможных мостов между угловыми атомами. Затем следует название углеводорода, включающее все атомы бицикла. Счет начинают у одной из головок моста. Затем нумеруют самый длинный мост, возвращаясь на следующий более короткий и нумеруют, наконец, последний (см. схему на стр. 371).

^б Перетоняют над небольшим количеством натрия.

^в После прибавления небольшого количества гидрохинона перегоняют, добавив в триемник также около 1% гидрохинона, который предотвращает полимеризацию.



ные к полимеризации, то при нагревании добавляют ингибитор полимеризации (например гидрохинон).

Если в реакцию вступают жидкие, взаиморастворимые вещества, то ее проводят без добавления растворителя. При очень быстро протекающих реакциях можно добавлять инертный растворитель (бензол, толуол, ксилол). Так, реакции с малеиновым ангидридом чаще всего проводят в бензоле (в количестве, соответствующем одно- или двукратному относительно массы реакционной смеси).

Жидкие продукты реакции очищают перегонкой. Твердые вещества, которые сразу выпадают из реакционной массы или могут быть получены при концентрировании или упаривании раствора, очищают перекристаллизацией.

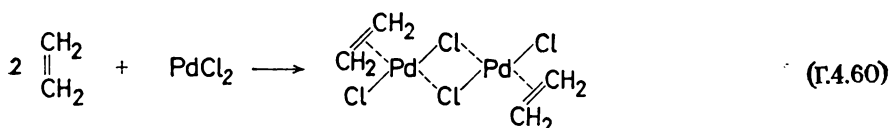
Указанная методика применима для работы с полумикроколичествами веществ.

Методика синтеза без давления, исходя из бутадиена и малеинового ангидрида: Коуп А., Херрик Э. В сб.: Синтезы органических препаратов. Сб. 4. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1953, с. 56.

4.5. ПРИСОЕДИНЕНИЕ, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ МЕТАЛЛАМИ И КОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ

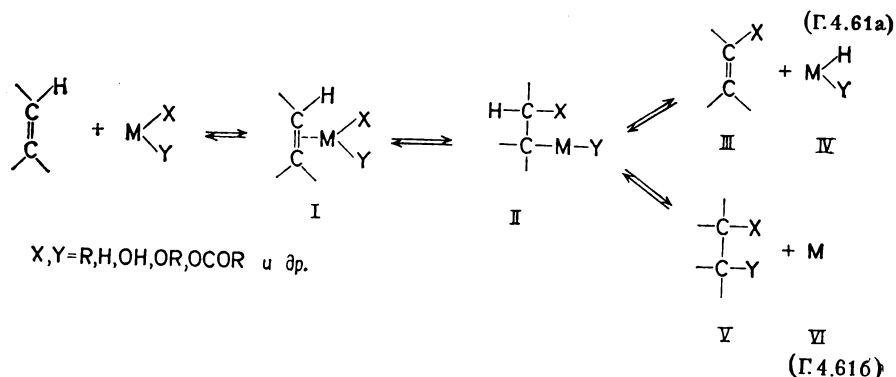
4.5.1. Гомогенные реакции олефинов в присутствии катализаторов

Олефины образуют π -комплексы с простыми и комплексными солями многих переходных металлов [Fe, Co, Ni, Pd(II), Pt(II), Cu(I), Ag(I) и др.], например:



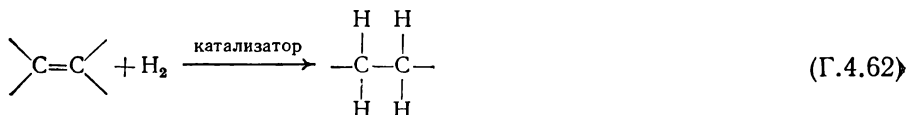
Связь в этих комплексах осуществляется благодаря тому, что, с одной стороны, электроны π -орбиталей олефина переходят на атом металла (дативная связь), а с другой — электроны d -орбиталей металла захватываются анти-связывающими π^* -орбиталями олефина (обратная дативная связь, back donation).

Благодаря комплексообразованию ослабляется прочность двойной связи в олефинах, что вызывает повышение их реакционной способности, так что π -комплексы олефинов могут участвовать в реакциях, которые вообще нехарактерны для самих олефинов. К группе таких превращений относятся так называемые *реакции внедрения*, при которых олефин внедряется по связи между лигандом X и центральным атомом M:

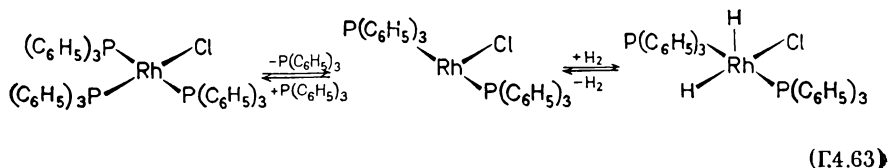


Образующееся алкилметаллоорганическое соединение II может либо переходить далее в олефин III с заместителем X (при отщеплении гидрид-иона из β -положения алкильного радикала), либо в продукт присоединения V (при присоединении другого лиганда с одновременным восстановлением металла).

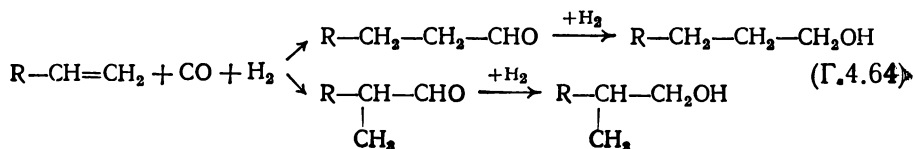
Примерами реакций, протекающих по схемам (Г.4.61а) и (Г.4.61б), являются *гомогенные реакции гидрирования в присутствии катализаторов*:



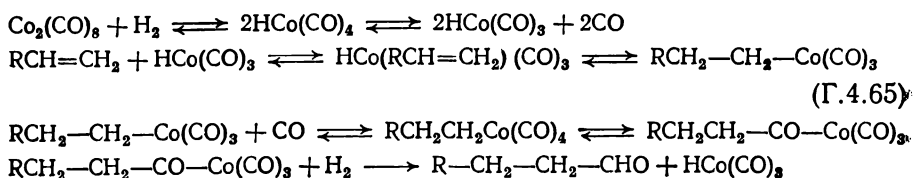
В этом случае в реакцию вступают комплексы гидридов (т. е. заместители X и Y являются не чем иным, как протоном), образующиеся при взаимодействии водорода и катализатора, например:



При взаимодействии олефинов со смесью водорода и окиси углерода на кобальтовом или родиевом катализаторе получают соответственно альдегиды или спирты (оксосинтез):



Реакция протекает аналогично схемам (Г.4.61а) и (Г.4.61б); при этом дополнительно происходит еще и реакция внедрения СО по связи алкил—металл:

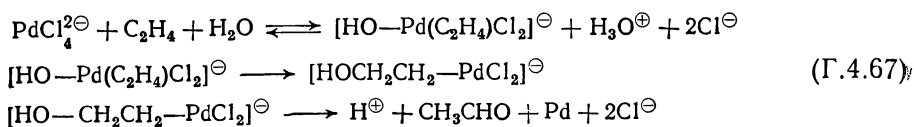


Смеси спиртов жирного ряда, получаемые с помощью этого промышленно важного метода, могут быть далее переработаны, например, в сульфаты спиртов жирного ряда (синтетические моющие средства) [ср. уравнение (Г.2.23) и разд. Г.7.1.8.1].

Точно так же в соответствии со схемами (Г.4.61а) и (Г.4.61б) протекает окисление этилена в ацетальдегид в присутствии $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$ (имеющее промышленное значение и известное как Ваккер-процесс):



При этом комплексно-связанная молекула этилена внедряется по связи HO-Pd :



Получающийся в процессе реакции гидроксипалладиевый комплекс распадается с образованием ацетальдегида и металлического палладия, который опять окисляют (O_2) до Pd^{2+} (в присутствии CuCl_2):

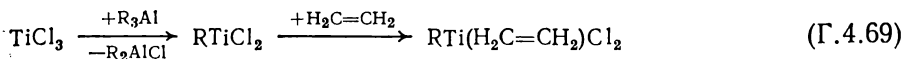


Таким образом, процесс на всех стадиях протекает в присутствии катализатора.

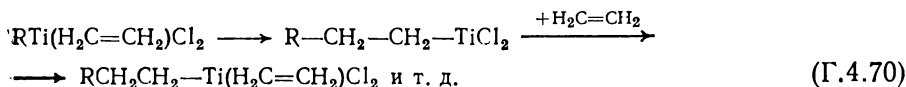
Метод может быть распространен и на другие реакции, а именно переводение $\text{C}=\text{N}$ при двойной связи олефина в $\text{C}-\text{X}$ (например, винилацетат, акрилонитрил, винилхлорид).

Если реакцию внедрения $[I \rightarrow II; \text{см. схему (Г.4.61)}]$ повторять неоднократно (одну за другой), так чтобы не происходило отщепления металла, согласно уравнениям (Г.4.61а) или (Г.4.61б), то образуются олигомерные или полимерные продукты.

Важнейшим примером является *полимеризация этилена* и других олефинов, протекающая *при низком давлении* (открыта Циглером и Натта). В качестве каталитически активных систем применяют соединения переходных металлов, например $TiCl_3$, и металлоорганические соединения главных подгрупп I—III групп периодической системы, например $(C_2H_5)_3Al$. Вначале в результате алкилирования образуется комплекс титана с органическим радикалом, в котором центральный атом металла обладает способностью к координации и поэтому может присоединять олефин:



Поскольку титан (центральный атом) беден *d*-электронами, то его связь с олефином является слабой. На следующей стадии олефин быстро внедряется по связи $R-Ti$; освободившееся для координации место у центрального атома занимает новая молекула олефина:



Данная стадия реакции повторяется многократно, в результате чего образуется полимер. Полимеризация такого типа протекает стереоселективно. (Каждый второй атом углерода в полипропилене является асимметрическим!)



(Познакомьтесь в этой связи с атактическим, синдиотактическим, изотактическим видами полимеризации и их практическим значением для свойств полимера.)

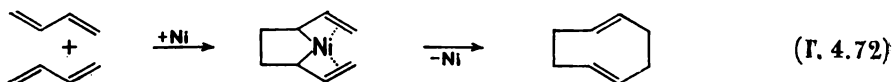
Получение полиэтилена. Описанный ниже катализатор (смесь амиллития и тетрахлорида титана) более пригоден для полимеризации этилена без давления в лабораторных условиях, чем трудно получаемая и из-за своей самовоспламеняемости неудобная в работе каталитическая смесь триалкилалюминия с тетрахлоридом титана. Для успешного проведения опыта необходимо тщательно удалить воду и кислород из реакционной среды.

Вначале из 400 мл петролейного эфира, высушенного над КОН (т. кип. $60-80^\circ\text{C}$), удаляют растворенный воздух, для чего его несколько минут нагревают с обратным холодильником до кипения, пропуская ток азота (см. разд. Е). После охлаждения переносят 50 мл подготовленного таким образом эфира в трехгорлую колбу на 250 мл, из которой воздух также вытесняется азотом. Колба снабжена мешалкой, обратным холодильником, газоподводящей

трубкой и капельной воронкой. При всех операциях медленно пропускают азот. В колбу помещают 3 г мелконарезанного лития и по каплям, при сильном перемешивании, добавляют 2 мл раствора, полученного из 18 г амилхлорида и 25 мл петролейного эфира (освобожденного от воздуха). После того как реакция начнется, что заметно по осаждению хлорида лития, добавляют по каплям в течение 20 мин (при хорошем перемешивании и охлаждении смесью льда с поваренной солью) остаток раствора амилхлорида. Перемешивание продолжают еще 2,5 ч, дают хлориду лития отстояться и отбирают сухой пипеткой со шприцем (которую перед этим «промывают» азотом) 30 мл находящегося над осадком раствора¹⁾, который в токе азота разбавляют оставшимся, свободным от воздуха петролейным эфиром в трехгорлой колбе на 500 мл (снабженной мешалкой, обратным холодильником и трубкой для ввода газа). После прибавления 2 мл тетрахлорида титана содержимое колбы перемешивают 20 мин, и катализатор, таким образом, совершенно готов. Теперь вместо азота пропускают этилен²⁾. Реакцию прекращают, когда выпавший полиэтилен затрудняет перемешивание; катализатор разрушают, добавляя 30 мл бутилового спирта. Полиэтилен отфильтровывают и промывают смесью концентрированной соляной кислоты и метилового спирта (1 : 1), пока он не станет белым, а затем водой; сушат в сушильном шкафу при 80 °С. Для очистки продукт растворяют в горячем тетралине или декалине и оставляют стоять в холодном месте. Выпадает вещество с т. пл. 120—130 °С.

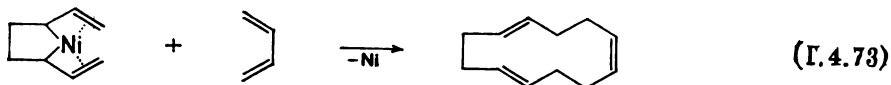
Циклоолигомеризацию олефинов и ацетилена, имеющую большое значение для синтеза сложных олефинов, средних циклоолефинов и циклопарафинов, можно разобрать на примере бутадиена.

При димеризации обе молекулы бутадиена дают комплекс с центральным атомом Ni. Исходя из уравнения (Г.4.72), нульвалентный никель переходит в Ni^{2+} , так что образующаяся теперь цепочка из восьми углеродных атомов удерживается в виде бис-π-аллильной системы:



Отщепление никеля приводит к *транс,транс*-циклооктадиену-1,5, из которого путем каталитического дегидрирования получают циклооктатетраен (ЦОТ).

Следующая молекула бутадиена может присоединяться к комплексу с Ni, давая преимущественно *транс-транс,цис*-циклодodeкатриен-1,5,9, который в настоящее время уже получают в промышленности (тримеризация бутадиена):



¹⁾ Небольшие количества захваченного хлорида лития не мешают. Остаток реакционной смеси и нерастворенный литий осторожно разлагают этиловым спиртом.

²⁾ Этилен, так же как и азот, очищают от кислорода (см. разд. Е).

Дальнейшая обработка по известным методикам приводит к циклододеканону (\rightarrow наилон-12), к 1,12-додекандикарбоновой кислоте (кислотная компонента при синтезе полиэфиров, полиамидов и др.).

Ацетилен на никелевом катализаторе может быть тетрамеризован в циклооктатетраен:



Получение *транс,транс,цис*-циклододекатриена¹⁾.

Внимание! Все используемые в реакции реактивы не должны содержать даже следов влаги (см. разд. Е). Реакцию проводят в атмосфере сухого инертного газа (чистый азот или аргон).

Прибор состоит из однолитровой четырехгорлой колбы, снабженной внутренним термометром, мешалкой, газоподводящей трубкой и обратным холодильником, который присоединен к счетчику пузырьков, заполненному вазелиновым маслом. В 400 мл безводного бензола суспендируют тонкую взвесь 160 ммоль гидрида кальция и 40 ммоль безводного хлорида алюминия. Перемешивание реакционной смеси в атмосфере инертного газа продолжают 3 ч, затем добавляют 20 ммоль тетраоксида титана. После получасового интенсивного перемешивания доводят температуру до 40 °С, для чего водяную баню заменяют на ледяную; продолжая перемешивание и сильно охлаждая колбу, подают в нее ток сухого бутадиена таким образом, чтобы счетчик пузырьков не регистрировал выделения какого-либо газа. Через 40 мин прекращают подачу газа в реакционную смесь и для завершения реакции перемешивают еще 1 ч. Затем добавляют 50 мл ацетона и отфильтровывают выпавший полибутадиев.

Остаток перегоняют в вакууме; фракционируют при 20 мм рт. ст., собирают основной продукт, отбирая фракцию в интервале 110—120 °С.

Чистоту продукта определяют газохроматографически и в случае необходимости перегоняют еще раз на 20-сантиметровой колонке Вигре. Т. кип. 115 °С (20 мм рт. ст.) n_D^{20} 1,5078; выход 80—85%.

Получение циклооктатетраена из ацетилена²⁾.

Внимание! Обратите внимание на указания по работе с ацетиленом под давлением (см. стр. 356). Реакцию можно проводить только в том случае, если соблюдаются меры предосторожности, на которые там обращалось внимание (в особенности, необходим предохранительный вентиль между автоклавом и баллоном).

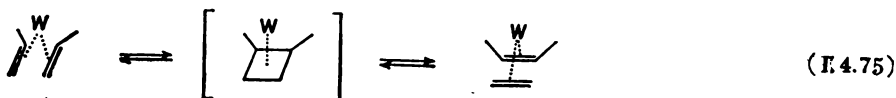
В двухлитровый подъемный автоклав с магнитной мешалкой (или во встряхиваемый автоклав, выдерживающий большое давление) помещают смесь из 20 г ацетилацетоната никеля и 60 г тонкоизмельченного карбида кальция в 500 мл безводного тетрагидрофурана (см. разд. Е). После вытеснения кислорода воздуха путем многократного промывания автоклава чистым азотом автоклав нагревают до 70 °С (датчик температуры введен внутрь автоклава) при начальном давлении азота 5 атм. После достижения заданной температуры начинают подачу ацетилена в автоклав (до давления в 15—25 атм). Подачу аце-

¹⁾ [Breil H. u. a. Makromol. Chem., 1963, 69, 18].

²⁾ [Reppe W., u. a. Liebigs Ann. Chem., 1948, 560, 1].

тилена возобновляют несколько раз по мере снижения давления, пока ацетилен не перестанет поглощаться. После окончания реакции (через 30—60 ч) автоклав охлаждают и давление спускают (выпускают газ через крышку!), содержимое фильтруют и фракционируют при 60 мм рт. ст. на 20-сантиметровой колонке Вигре. После отгонки растворителя и небольшого количества бензола циклооктатетраен перегоняется в виде желто-золотистой жидкости при 64—65 °С. Перегонку в вакууме повторяют. Т. кип. 64—65 °С (60 мм рт. ст.) или 42—42,5 °С (17 мм рт. ст.); n_D^{20} 1.5390; выход 200 г.

Через комплексообразование олефинов с тяжелыми переходными металлами протекает также промышленно важный *метатезис олефинов*. В качестве примера следует привести схему катализируемого вольфрамом расщепления двух: молекул пропилена на этилен и бутен-2:



Образующиеся олефины получаются в результате «поперечного расщепления» комплекса вольфрама, причем в этом случае промежуточным соединением обязательно является четырехчленный цикл.

4.5.2. Гетерогенное гидрирование

Присоединение водорода к кратным углерод-углеродным связям протекает легко и используется очень часто. Обычная неактивированная кратная связь не восстанавливается реагентами, пригодными для восстановления активированных двойных связей (например, цинком в соляной кислоте, амальгамой натрия, натрием в спиртовых растворах; см. разд. Г,7.1.8). Напротив, и активированные, и неактивированные двойные связи, а также ацетилен можно гидрировать газообразным водородом в присутствии катализатора. В качестве катализаторов гидрирования применяют металлы побочных подгрупп, их окислы и сульфиды. В лабораториях используют в основном металлы.

Катализатор должен быть тонко измельчен. Для этого существуют различные способы, и получаемые вещества известны под следующими названиями:

а) *черни*; металл осаждают из раствора его соли восстановлением; такой катализатор должен быть свежеприготовленным;

б) *катализаторы Адамса*; платину и палладий получают тонкоизмельченными из свежеприготовленных окислов, восстанавливая их водородом в реакционном сосуде;

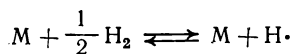
в) *скелетные катализаторы (катализаторы Ренея)*; активный катализатор получают в виде «губчатого металла» из двойных сплавов (никеля, железа, меди или кобальта соответственно с алюминием или кремнием) путем растворения одного компонента сплава в кислоте или щелочи; небольшая примесь растворимого металла в катализаторе часто повышает его активность;

г) *катализаторы на носителях*; металл в виде черни может быть осажден на поверхность носителя; в этом случае достаточны лишь небольшие количества дорогостоящего благородного металла, поэтому такие катализаторы нашли широкое применение в промышленности; носитель, не обладающий сам по себе каталитическими свойствами, часто оказывает синергетический эффект (носитель-

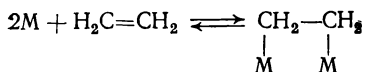
лями служат, например, уголь, двуокись кремния, окись алюминия, сульфаты и карбонаты щелочноземельных металлов);

д) *окисные и сульфидные катализаторы*; эти катализаторы из-за их устойчивости к катализаторным ядам и дешевизны находят применение главным образом в промышленности (например, хромиты меди, цинка, сульфиды молибдена и вольфрама и др.).

Механизм гетерогенного гидрирования аналогичен механизму соответствующего гомогенного процесса. На поверхности металлического катализатора адсорбируется как водород, так и олефин с образованием гидридных и олефиновых комплексов, например:

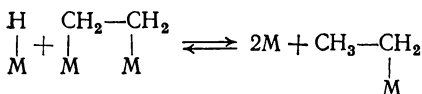


(Г.4.76)

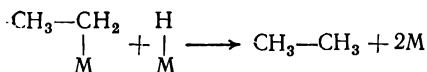


где М — атом металла на поверхности катализатора.

При внедрении комплекса олефина по связи М—Н и восстановления комплекса алкил—М образуется насыщенный углеводород:



(Г.4.77)



Гидрирование с благородными металлами в качестве катализаторов протекает в кислой среде быстрее, чем в щелочной, а в полярном растворителе быстрее, чем в неполярном.

Реакционная способность различных олефинов мало отличается. Особо легко гидрируется ацетиленовая связь, причем, если после поглощения рассчитанного количества водорода реакцию прекратить, можно добиться селективного гидрирования до олефинов. В промышленности целесообразно применять с этой целью «частично отравленный» солями тяжелых металлов или хинолином палладиевый катализатор. Вследствие большой устойчивости ароматических систем для гидрирования ароматических и гетероциклических соединений необходима большая затрата энергии по сравнению с гидрированием простых олефинов. Конденсированные ароматические соединения гидрируются несколько легче, а именно: вначале одно кольцо, затем при более жестких условиях другие кольца. (Только одно кольцо имеет полностью ароматический характер.) У ароматических соединений с ненасыщенными боковыми цепями последние легко гидрируются.

О гидрировании других ненасыщенных систем (нитрозо-, нитро-, карбонильные соединения, азометины, нитрилы) и его значения см. разд. Г,7 и Г,8.

О гидрировании двойных углерод-углеродных связей в присутствии карбонильных групп см. разд. Г,7.1.8 и табл. 68.

Каталитическое гидрирование (особенно в нейтральном или кислом растворе) протекает обычно как *цис*-присоединение. Так, из салициловой кислоты (или ее сложного эфира) на платине или никеле Ренея получается преимущественно *цис*-гексагидросалициловая кислота (соответственно сложный эфир).

Практическое выполнение каталитического гидрирования.

а) *Катализаторы.* В лабораториях для гидрирования кратных углерод-углеродных связей применяют чаще всего платину¹⁾, палладий и никель Ренея. Самый активный из этих катализаторов — платина; с ее помощью можно гидрировать при комнатной температуре без давления даже устойчивые ароматические связи. Никель Ренея и палладий (в виде окиси палладия или осажденный на активированном угле, сульфате бария или стронция или карбонате кальция) являются менее активными, однако дают возможность гидрировать при комнатной температуре неароматические крагные связи. Благодаря этому становится возможным селективное гидрирование, например стирола до этилбензола. Гидрирование ароматических структур на менее активных катализаторах, как, например, на никеле Ренея, требует повышенных температур (порядка $\geq 150^\circ\text{C}$) и высокого давления водорода (150—200 атм).

В известных границах активность катализаторов зависит от условий получения. Выбор катализатора определяется устойчивостью гидрируемого вещества в данных условиях (к нагреванию, к щелочной или кислой среде), конструкцией прибора и ценой.

Металлические катализаторы очень чувствительны²⁾ к катализаторным ядам, особенно к серу- и галогенсодержащим веществам. Следовательно, должны применяться по возможности чистые вещества и растворители³⁾.

б) *Растворители.* В качестве растворителей при каталитическом гидрировании применяют чаще всего воду, этиловый и метиловый спирты, ацетилацетат, диоксан⁴⁾, ледяную уксусную кислоту и смеси этих растворителей. Жидкие вещества можно гидрировать без добавления растворителя. Гидрирование на окиси платины надо

¹⁾ В виде окиси платины (катализатор Адамса, см. выше).

²⁾ Пример *преднамеренного* (частичного) отравления: восстановление по Розенмунду (см. разд. Г, 7.1.8.1), а также вышеупомянутое частичное гидрирование ацетилена.

³⁾ Кипячением вещества и растворителя с никелем Ренея перед гидрированием освобождаются от незначительных количеств катализаторного яда. Поэтому для гидрирования необходимо использовать только свежеприготовленный катализатор.

⁴⁾ При температуре не выше 150°C ; в противном случае взрывоопасен.

проводить в нейтральной (еще лучше кислой) среде (в уксусной кислоте или при добавлении минеральной кислоты). При работе с никелем Ренея предпочтительна нейтральная или щелочная среда.

в) *Аппаратура.* Вещество, растворитель и катализатор хорошо встряхивают или перемешивают в атмосфере водорода, чтобы привести в соприкосновение катализатор и водород. По этой же при-

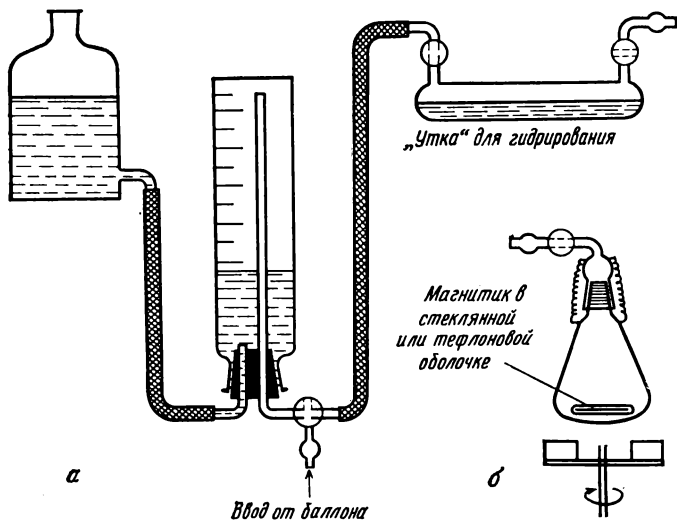


Рис. 115. Схема установки для каталитического гидрирования.
а — аппарат для встряхивания; б — прибор для проведения гидрирования с магнитной мешалкой.

чине аппаратуру нужно заполнять не полностью. Гидрирование проводят в аппарате для встряхивания либо в автоклаве.

Аппарат для встряхивания присоединяют к резервуару с водородом (газометру) под небольшим избыточным давлением, так что понижение давления водорода в результате поглощения постоянно компенсируется (рис. 115, а). Если позволяет конструкция прибора, можно работать под давлением 1—2 атм при нагревании или на холоду.

Для многих целей подходящим является сосуд для гидрирования с магнитной мешалкой (рис. 115, б). Он представляет собой колбу Эрленмейера на 300 мл с круглым дном и шлифом НШ 29. Такой сосуд можно безопасно эвакуировать (до 100 мм рт. ст.). В него можно наливать до 200 мл исходного раствора для гидрирования, т. е. 30—50 г вещества.

Если необходимы большие загрузки, гидрирование (см. разд. А,1.8.2) проводят главным образом в автоклаве. С повышением рабочего давления увеличивается скорость гидрирования.

При этом со значительно меньшими количествами катализатора достигают такой же скорости гидрирования, как при работе без давления. Увеличивать скорость гидрирования, повышая температуру, не рекомендуется, так как иногда это приводит к другому направлению гидрирования (например, к гидрированию ароматического кольца), а следовательно, к другим продуктам.

Общая методика каталитического гидрирования (табл. 67).

Необходимо обязательно соблюдать правила техники безопасности (см. разд. А.1.8.2)! Перед нагреванием автоклава надо рассчитать ожидаемое давление (правило Трутона, газовые законы)! Водород нельзя выпускать в рабочее помещение, а нужно выводить в атмосферу через стальную капиллярную трубку. В присутствии металлических катализаторов смеси водорода с воздухом взрывоопасны, поэтому катализатор должен быть покрыт жидкостью, пока воздух не будет полностью удален из сосуда для гидрирования. По этой же причине их вносят в аппарат под слоем жидкости. Остатки катализатора нельзя выбрасывать в ящик для бумаг, так как, например, никель Ренея легко самовоспламеняется!

Приготовление катализатора см. разд. Е.

В сосуд для гидрирования помещают гидрируемое соединение или его раствор и добавляют катализатор в следующих количествах (относительно массы гидрируемого соединения): окись платины 0,5—1%, более дешевый никель Ренея 5—10%, палладий на угле 5%¹⁾. Сосуд для гидрирования трижды эвакуируют для удаления кислорода воздуха, после каждого раза его заполняют водородом или пропускают через прибор 10 мин инертный газ (азот). При гидрировании в автоклаве его дважды промывают водородом, т.е. заполняют газом и затем спускают давление.

После этого включают мешалку или аппарат для встряхивания и сразу же записывают объем (при работе с аппаратом для встряхивания) или давление (при работе с автоклавом) водорода и время. Часто водород потребляется вначале быстро, так как им насыщается раствор. При применении окиси платины идет восстановление катализатора, что сопровождается небольшим индукционным периодом, который, однако, не должен превышать 5—10 мин, иначе это говорит о том, что окись платины плохого качества. Записывают потребление водорода во времени и строят соответствующий график. Перемешивание (или встряхивание) прекращают, как только гидрирование закончится (кривая гидрирования идет параллельно оси времени). Если не получают такой ветви, отвечающей кривой насыщения, то это говорит о негерметичности прибора или о гидрировании других частей молекулы.

При проведении частичного гидрирования процесс прекращают, как только появляется отчетливый перелом на кривой гидрирования.

Перед началом гидрирования с помощью обычных газовых уравнений²⁾ рассчитывают ожидаемое уменьшение давления или объема.

¹⁾ Никель Ренея и другие активные катализаторы следует хранить под слоем растворителя. Эти катализаторы лучше всего применять свежими, поэтому рекомендуется готовить нужное количество непосредственно перед опытом (например, путем выщелачивания никель-алюминиевого сплава с известным содержанием никеля).

²⁾ Диаграмму, учитывающую отклонение водорода от идеального состояния, см.: Houben-Weyl. Bd. IV/2. S. 260. При некоторых условиях (легколетучие вещества, высокие температуры) давлением паров реакционной смеси нельзя пренебрегать. См. также примечание на стр. 358.

Каталитическое гидрирование кратных углерод-углеродных связей

Продукт реакции	Исходное вещество	Катализатор	Растворитель (содержание, мл/моль)	Физические константы	Выход, %	Примечания
Этилбензол	Стирол	Ni	Без растворителя	Т. кип. 136 °C; n_D^{20} 1,4959	80	
Дигидрокоричная кислота	Коричная кислота	PtO ₂	Метанол (800)	Т. пл. 47 °C (разб. HCl)	90	Наряду с этим получают немного метилового эфира дигидрокоричной кислоты
Дигидрокоричная кислота	Натриевая соль коричной кислоты	Ni	Вода (300)	Т. пл. 47 °C (разб. HCl)	90	Коричную кислоту растворить в эквивалентном количестве едкого натра. После отфильтровывания катализатора подкислить соляной кислотой и отосадить
Янтарная кислота	Малеиновая кислота	PtO ₂	Этанол (1500)	Т. пл. 185 °C (вода)	95	
Бутандиол-1,4	Бутиндиол-1,4	Pd/C Ni	Метанол (400)	Т. кип. 129 °C (23 мм рт. ст.)	92	
Бензилацетон	Бензилацетон	PtO ₂ Ni Pd/C	Этанол (150)	Т. кип. 115 °C (12 мм рт. ст.); n_D^{20} 1,5111	95	Нейтральный никель Ренея дезактивируют 0,1 %-ной уксусной кислотой, чтобы предупредить восстановление карбонильной группы (разд. I,7.1.8.1). Катализатор, полученный из 1 г сплава, промывают 2 раза водой порциями по 15 мл и 4 раза 1 %-ной уксусной кислотой
Дибензилацетон	Дибензилацетон	PtO ₂ Ni Pd/C	Этанол (2500) (Суспензия)	Т. кип. 209 °C (10 мм рт. ст.) Т. пл. 13 °C; n_D^{20} 1,5586	80	
Бензилацетофенон	Бензилацетофенон	PtO ₂ N Pd/C	Этилацетат (1500)	Т. пл. 73 °C (этанол)	90	
Метилизобутилкетон	Окись мезитила	PtO ₂ Ni Pd/C	Без растворителя	Т. кип. 115 °C; n_D^{20} 1,3959	95	

2-Метилциклогексанол ^б	о-Крезол	Ni	То же	Т. кип. 68 °C (12 мм рт. ст.); n_D^{20} 1,4636	90	Резорцин растворить в водном растворе едкого натра (1,2 моля NaOH на 1 моль резорцина). Гидрирование при комнатной температуре целесообразно проводить при 100—200 атм. Обязательно гидрировать до конца, так как в противном случае конечный продукт не кристаллизуется. После отфильтровывания катализатора фильтрат подкислить соляной кислотой, охладить до 0 °C и отсасать
Дигидрорезорцин	Мононатриевая соль резорцина	Ni	Вода (200)	Т. пл. 104 °C (бензол)	95	
Метилловый эфир <i>цис</i> -гексагидроксициклопропильной кислоты	Метилловый эфир салициловой кислоты	Ni	Метанол (600)	Т. кип. 97 °C (8 мм рт. ст.); n_D^{25} 1,4645	80	Нейтральный никель Реней; 135 °C; 200 атм
<i>цис</i> -Декалол-2 ^а	β -Нафтол	Ni	Этанол	Т. кип. 115—128 °C (14 мм рт. ст.); n_D^{20} 1,512	50	90 °C, 60 атм
Диметилловый ацеталь циклогексинацетальдегида	Диметилловый ацеталь фенилацетальдегида	Ni	Без растворителя	Т. кип. 80—82 °C (12 мм рт. ст.); n_D^{20} 1,4458	95	
Пиперидин ^г	Пиридин ^д	Ni	То же	Т. кип. 106 °C; n_D^{20} 1,4530	80	150 °C, 200 атм. Перед перегонкой (на 30-сантиметровой колонке Вигре) еще раз сушат над КОН

^а Получение см. разд. Е. Никель в виде никеля Реней.

^б Смесь изомеров, содержащая ~70% *D,L*-транс-изомера.

^в Приставка *цис*- относится к соединению колец (получается смесь *цис*-*цис*- и *транс*-*цис*-декалолов).

^г Содержание пиридина определяют по показателю преломления (т. кип. 115 °C; n_D^{20} 1,5100).

^д Очистка пиридина см. разд. Е.

По окончании гидрирования прибор, в котором происходило перемешивание, снова эвакуируют или промывают инертным газом (если использовался автоклав, из него спускают остаточное давление) и катализатор отфильтровывают через пористую пластинку или через хороший плотный фильтр. Надо обратить внимание на то, что тонкоизмельченный не смоченный растворителем металл является пирофорным, поэтому катализатор должен всегда содержаться влажным. Его можно использовать повторно для тех же целей. Если это дорогой катализатор из благородного металла, то его надо очень тщательно собирать.

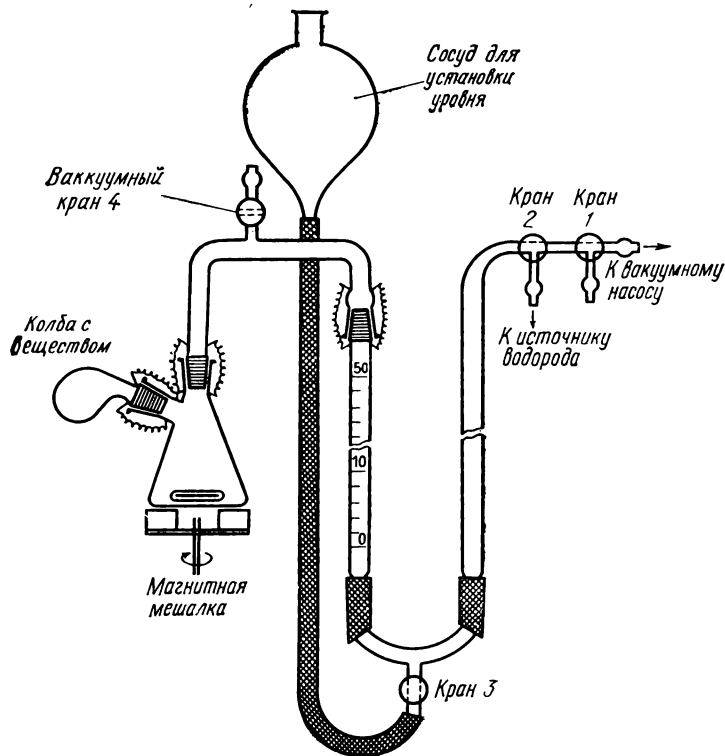


Рис. 116. Схема простой установки для количественного гидрирования.

После упаривания растворителя остаток перегоняют или перекристаллизовывают.

Если в табл. 67 отсутствуют особые указания, то гидрирование проводят при нормальном давлении и комнатной температуре. При больших нагрузках целесообразно работать в автоклаве при повышенном давлении.

Полумикрогидрирование хорошо проводить в приборе, изображенном на рис. 115, б.

Получение β -холестанола гидрированием холестерина на платине: Брюс В., Фоллс Дж. В. В сб.: Синтезы органических препаратов. Сб. 2. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1949, с. 195.

Каталитическое гидрирование имеет также значение как аналитический метод количественного определения кратных связей. В приборе, описание которого приведено ниже, можно в большинстве случаев получать достаточно точные данные (рис. 116).

В толстостенную колбочку на 70 мл помещают 15 мл чистой ледяной уксусной кислоты и ~0,1 г окиси платины или 2 мл спиртовой суспензии никеля Ренея. Точную навеску (~20 мг) неизвестного вещества помещают в специальную колбочку (взвешивание производится непосредственно в этой колбочке), вещество растворяют в 3—5 мл ледяной уксусной кислоты или спирта и присоединяют к сосуду для гидрирования. Затем при открытом кране 3 опускают грушу, поддерживающую необходимый уровень (кран 1 должен соединять прибор с атмосферой и закрывать выход к вакуумному насосу, кран 2 должен быть открыт также на атмосферу и соединять прибор с источником водорода); при этом из бюретки и восходящей трубки уходит вода. Затем закрывают кран 3 и возвращают грушу в самое высокое положение. Шлифы должны быть совершенно светлыми и прозрачными (смазка Рамзая или аналогичный по вязкости жир). Резиновое соединение с водородным баллоном имеет клапан Бунзена (см. разд. А,1.6). Прибор трижды откачивают, после каждого раза заполняя его водородом (при откачивании краны 1 и 2 соединяют прибор с вакуумным насосом и закрывают выходы к источнику водорода и в атмосферу; при наполнении водородом открывают баллон и водород уходит через клапан Бунзена). Затем кран 1 закрывают, поворачивая его так, чтобы вакуумный на-

Таблица 68

Примеры промышленно важных процессов каталитического гидрирования кратных углерод-углеродных связей

Продукт гидрирования	Исходное вещество	Применение
Парафины с разветвленной цепью	Продукты низкомолекулярной полимеризации олефинов, например изооктен	Высокооктановое горючее
Жиры	Растительные масла (гидрогенизация жиров)	Пищевые жиры (маргарин)
Этилена	Ацетилен	См. табл. 53
Бутандиол-1,4	Бутиндиол-1,4	→ Бутадиен
Циклогексанол	Фенол	→ Циклогексаноноксим (→ Дедерон, перлон)
Циклогексан	Бензол	→ Нитроциклогексан (→ Циклогексаноноксим) Окисление до смесей циклогексанола и циклогексанола или до адипиновой кислоты
n-Масляный альдегид	Кротоновый альдегид	→ n-Бутанол → 2-Этилгексанол

* Если имеется дешевый ацетилен и трудно осуществить получение этилена другими методами.

сос был открыт на атмосферу, а через кран 2 начинают медленно впускать в прибор водород. Открывая кран 3, поднимают уровень воды в восходящей трубке; затем закрывают кран 2 (соединив источник водорода с пространством между кранами 1 и 2) и на очень короткое время пока жидкость в бюретке не поднимется настолько высоко, чтобы мениск лежал в градуированной части бюретки, открывают кран 4 (при измерении объема высота уровней в трубке и бюретке должна быть одинаковой). Включают магнитную мешалку и гидрируют сначала катализатор, поддерживая давление при помощи столба воды. Гидрирование продолжают, пока водород не перестанет потребляться. Перемешивают еще 10 мин, после чего объем должен быть постоянным. Его точно отсчитывают и подают анализируемый раствор в суспензию катализатора, переворачивая грушевидную колбочку с веществом на 180°. Остаток на стенках груши не дает заметной ошибки. Затем снова гидрируют до постоянного объема и снимают показания уровня в бюретке. Все отсчеты надо проводить при одинаковых условиях (температура и давление). Обычно достаточно проводить измерения при комнатной температуре, которая остается практически постоянной. При расчете поглощенного водорода надо от показания давления (барометр) вычесть давление насыщенных водяных паров при соответствующей температуре.

Каталитическое гидрирование кратных углерод-углеродных связей имеет большое значение в промышленности. Его проводят обычно в газовой фазе, чтобы процесс был непрерывным. Важнейшие примеры приведены в табл. 68.

(Познакомьтесь с промышленно важными методами гидрирования угля, нефти, смол и окиси углерода.)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Обзор реакций олефинов и ацетиленов

- Азингер Ф. Химия и технология моноолефинов. — М.: Гостоптехиздат, 1960.
Bergmann E. D. The Chemistry of Acetylene and Related Compounds New York: Interscience Publishers, 1948.
Bohlmann F. Struktur und Reaktionsfähigkeit der Acetylen-Bindung. Angew. Chem. 1957, 69, 82—86.
Raphael R. A. Acetylenic Compounds in Organic Synthesis. London, Butterworths, 1955.

Список дополнительной литературы

- Гольдштейн Р. Химическая переработка нефти. — М.: Мир, 1961.
Де Ла Мар, Болтон Р. Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам. — М.: Мир, 1968.

Присоединение воды к олефинам

- Кренцель Б. А. Усп. хим., 1951, 20, с. 759—775.

Присоединение галогеноводородов к олефинам и ацетиленам

- Stroh R. in: Houben-Weyl. Bd. V/3. 1962. S. 813—825.
Roedig A. in: Houben-Weyl. Bd. V/4. 1960. S. 102—132, 535—539.

Присоединение синильной кислоты к олефинам и ацетиленам

- Kurtz P. in: Houben-Weyl. Bd. VIII. 1952. S. 265—274.

Присоединение галогенов, хлорноватистой, бромноватистой и иодноватистой кислот и их сложных эфиров к олефинам и ацетиленам

Stroh R. in: Houben-Weyl. Bd. V/3. 1962. S. 529—556, 768—780.

Roedig A. in: Houben-Weyl. Bd. V/4. 1960. S. 38—100, 133—151, 530—535, 540—547.

Получение эпоксидов и их свойства

Dittus G. in: Houben-Weyl. Bd. VI/3. 1965. S. 371—487.

Сверн Д. В сб.: Органические реакции. Сб. 7. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1956, с. 476.

Малиновский М. С. Усп. хим., 1957, 26, с. 801—823.

Parker R. F., Isaacs N. S. Chem. Rev., 1959, 59, 737—799.

Список дополнительной литературы

Ганстон Ф. В сб.: Успехи органической химии Т. 1. — М.: ИЛ, 1963, с. 114—162.

Зимаков П. В. Окись этилена. — М.: Госхимиздат, 1967.

Малиновский М. С. Окиси олефинов и их производные. — М.: Госхимиздат, 1961.

Гидроборирование

Browns H. C. Hydroboration. — New York: W. A. Benjamin, Inc., 1962.

Schenker E. in: Neuere Methoden. Bd. 4. 1966. S. 173—293.

Hajos A. Komplexe Hydride. — Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1966.

Цвейфель Г., Браун Х. В сб.: Органические реакции. Сб. 13. Пер. с англ. — М.: Мир, 1966, с. 5—65.

Список дополнительной литературы

Михайлов Б. М., Бубнов Ю. Н. Борорганические соединения в органическом синтезе. — М.: Наука, 1977, с. 39—163.

Озонирование

Bailey U. S. Chem. Rev., 1958, 58, 925—1010.

Rieche A. Angew. Chem., 1958, 70, 251—266.

Bayer O. in: Houben-Weyl. Bd. VII/1. 1954. S. 333—345.

Bischoff Ch., Rieche A. Z. Chem., 1965, 5, 97—103.

Меняйло А. Т., Поспосов М. В. Усп. хим., 1967, 36, с. 662—685.

Винилирование

Фаворский А. Е., Шостаковский М. Ф. ЖОХ, 1943, 13, 1—20; С. А., 1944, 38, 330.

Repp W. u. a. Lieb. Ann. Chem., 1956, 601, 81—138.

Шостаковский М. Ф. Усп. хим., 1964, 33, с. 129—150.

Список дополнительной литературы

Шостаковский М. Ф. Простые виниловые эфиры. — М.: Изд. АН СССР, 1952.

Диеновый синтез

Клетцель М. С. В сб.: Органические реакции. Сб. 4. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1951, с. 7—85.

Холмс Г. Л. В сб.: Органические реакции. Сб. 4. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1951, с. 86—214.

Титов Ю. А. Усп. хим., 1962, 31, с. 529—558.

Арбузов Ю. А. Усп. хим., 1964, 33, с. 913—950.

Sauer J. Angew. Chem., 1966, 78, 233; 1967, 79, 76.

Wollweber H. in: Houben-Weyl. Bd. V/1c. 1970. S. 977—1139.

Список дополнительной литературы

Вассерман А. Реакция Дильса — Альдера. Пер. с англ. — М.: Мир, 1968.

Радикальное присоединение к двойным углерод-углеродным связям

Уоллинг Ч., Хойзер Э. В сб.: Органические реакции. Сб. 13. Пер. с англ. — М.: Мир, 1966, с. 103—169.

Стэси Ф., Гаррис Дж. В сб.: Органические реакции. Сб. 13. Пер. с англ. — М.: Мир, 1966, с. 170—487.

Полимеризация ненасыщенных соединений

Kern W., Schulz R. C. u. a. in: Houben-Weyl. Bd. XIV. 1961. S. 24—1182.

Houwink R. Chemie und Technologie der Kunststoffe. Bd. 1—2. — Leipzig: Akadem. Verlagsges. Geest and Portig K. G., 1962/63.

Schulz G. V. Angew. Chem., 1959, 71, 590—595.

Коршак В. В. Усп. хим., 1957, 26, 1295—1309; 1960, 29, 569—628.

Список дополнительной литературы

Коршак В. В. Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений. — М.: Изд. АН СССР, 1953.

Полиэтилен и другие полиолефины

Aggarwal S. L., Sweeting O. J. Chem. Rev., 1957, 57, 665—742; Усп. хим., 1958, 27, 1115—1175.

Stille J. K. Chem. Rev., 1958, 58, 541—580.

Pieper G., Weber H. in: Houben-Weyl. Bd. XIV/1. 1961. S. 561—630.

Berger M. N., Boocock G., Haward R. N. Adv. in Catalysis, 1969, 19, 211—240.

Gumboldt A. Fortschr. Chem. Forsch., 1971, 16, 299—328.

Ulbricht J. Plaste und Kautschuk, 1972, 19, 162.

Гидрирование олефинов, ацетиленов и ароматических соединений. Сведения о катализаторах и аппаратуре

Богословский Б. М., Казакова З. С. Скелетные катализаторы, их свойства и применение в органической химии. — М.: Госхимиздат, 1957.

Schiller G. in: Houben-Weyl. Bd. IV/2. 1955. S. 248—303.

Wimmer K. in: Houben-Weyl. Bd. IV/2. 1955. S. 143—152, 163—192.

Komarewsky V. I., Riesz C. H., Morrtiz F. L. in: Technique of Organic Chemistry.2/ /Hrsg. A. Weissberger. — New York: Interscience Publishers, 1965. p. 1—164.

Schroter R. in: Neuere Methoden. Bd. 1. 1944. S. 75—116.

Grundmann C. in: Neuere Methoden. Bd. 1. 1944. S. 117—136.

Катализ комплексами металлов

Kemmitt R. D. W., Smith M. A. R. Inorg. React. Mechan., 1974, 3, 384—421.

Einführung in die metallorganische Chemie/Von G. E. Coates u. a., Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 1972.

Pracejus H. Mitteilungsblatt Chem. Ges. DDR, 1972, 19, 97—103.

- Tsuji J.* Fortschr. Chem. Forsch., 1972, 28, 41—84; Adv. Org. Chem., 1969, 6, 109—255.
Transition Metals in Homogeneous Catalysis. Hrsg: C. N. Schrauzer. — Marcel Dekker Inc., New York, 1971.
Bird C. W. Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis. — Academic Press, New York, 1967.

Правило Вудворда — Гофмана

- Antz N. T.* Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung. — Weinheim/Bergstr. Verlag Chemie G. m. b. H., 1972.
Вудворд Р., Гофман Р. Сохранение орбитальной симметрии. Пер. с англ. — М.: Мир, 1972; Angew. Chem., 1969, 81, 797—869.
Seebach D. Fortschr. Chem. Forsch., 1969, 11, 177—215.
Grill J. B. Quarterly Rev., 1968, 22, 338.
Horig C. Z. Chem., 1967, 7, 298.

5. Электрофильное и нуклеофильное замещение в ароматическом кольце

Ароматические соединения (например, бензол и нафталин) имеют плоскую или почти плоскую систему сопряженных двойных связей и, подобно олефинам, обладают основными свойствами (ср. разд. Г,4.1.1). В связи с этим они реагируют, как и олефины, прежде всего с электрофильными соединениями, но в отличие от олефинов в данном случае происходит замещение атома водорода с сохранением в конечном продукте ароматической системы.

Если основность ароматических соединений из-за влияния групп с сильными —I- и —M-эффектами сильно уменьшена, то возможен также нуклеофильный обмен заместителей. Этот тип реакций, однако, как правило, менее распространен.

Ранее реакции замещения являлись существенным критерием ароматичности этих систем. Однако вскоре оказалось, что имеются стабильные циклические сопряженные системы (в том числе и с ионными структурами), у которых этот тип реакций не является доминирующим или вообще не проявляется (см., например, рис. 117, а также реакции присоединения к антрацену в 9,10-положения).

Поэтому для установления ароматической структуры в настоящее время привлекают другие критерии и в первую очередь основанные на физических свойствах, например энергию стабилизации, определенную термодинамическим способом, явление выравнивания длин связей в сопряженных системах и появление кольцевых токов, регистрируемых с помощью ЯМР-спектроскопии (см. разд. А, 3.6.3).

На основании простейших представлений волновой механики критерием ароматичности обладает циклическое соединение, содержащее $(4n+2)$ π -электронов ($n=0, 1, 2, \dots$) (правило Хюккеля), которые делокализованы по всему кольцу (ср. разд. В,4.1.2). Такая делокализация возможна только тогда, когда соединение имеет плоское строение. Исходя из этих критериев, циклопропенил-катион I, цикlopентадиенил-анион II и циклогептатриенил-катион IV (ион тропиля) являются ароматическими системами (рис. 117).

Бензол как незаряженную конъюгированную систему с шестью π -электронами рассматривают как прототип ароматических соединений.

Большая группа бициклических и циклических систем с гетероатомами (кислорода, азота, серы и др.) также обладает типичными ароматическими свойствами. (Почему фуран, тиофен, пиррол, имидазол, пиридин, катион пирилия и соответствующие производные бензола, нафталин и азулен являются ароматическими?)

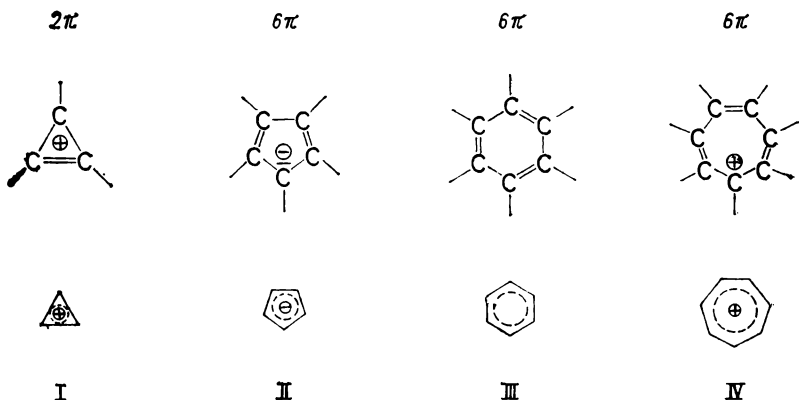


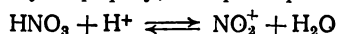
Рис. 117. Циклические органические соединения, обладающие ароматическими свойствами.

5.1. ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ АРОМАТИЧЕСКОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ

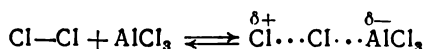
Электрофильное замещение у ароматического кольца состоит, как правило, в замене ароматически связанного атома водорода электрофильным агентом. Важнейшие реакции этого вида указаны в табл. 69.

5.1.1. Механизм электрофильного ароматического замещения:

По аналогии с электрофильным присоединением к алифатическим двойным связям электрофильное ароматическое замещение начинается с образования π -комплекса, в котором электрофильный агент X^+ связывается со всем π -электронным секстетом ароматического ядра [см. уравнение (Г.5.2a)]. Как правило, электрофильные агенты, приведенные в табл. 69, предварительно при помощи подходящего реагента или катализатора (кислот или кислот Льюиса) переводятся в положительно заряженную реакционноспособную форму, например:



(Г.5.1)



π -Комплекс перегруппировывается затем в карбокатион, в котором X^+ вступает в связь с одним определенным атомом угле-

Электрофильные замещения у ароматического кольца

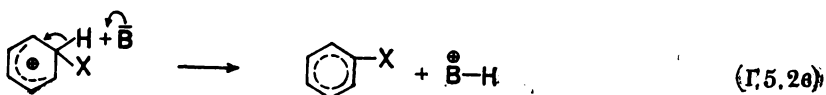
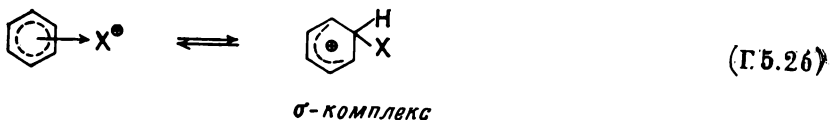
Уравнение реакции	Тип реакции
$\text{ArH} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{ArNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Нитрование
$\text{ArH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{ArSO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	Сульфирование
$\text{ArH} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{ArCl} + \text{HCl}$	Галогенирование (хлорирование)
$\text{ArH} + \text{R}-\text{Cl} \xrightleftharpoons{\text{AlCl}_3} \text{ArR} + \text{HCl}$	Алкилирование по Фриделю — Крафтсу
$\text{ArH} + \text{R}-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{O} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{Ar}-\underset{\text{R}}{\text{C}}=\text{O} + \text{HCl}$	Ацилирование по Фриделю — Крафтсу
$\text{ArH} + \text{CO} \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{AlCl}_3, \text{CuCl}} \text{Ar}-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\text{O}$	Синтез Гаттермана — Коха
$\text{ArH} + \text{HCN} + \text{HCl} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{ArCH}=\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_2\overset{\ominus}{\text{Cl}} \xrightarrow{\text{омыление}} \text{Ar}-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\text{O}$	Синтез Гаттермана
$\text{ArH} + \text{RCN} + \text{HCl} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{Ar}-\underset{\text{R}}{\text{C}}=\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_2\overset{\ominus}{\text{Cl}} \xrightarrow{\text{омыление}} \text{ArCOR}$	Синтез Губена — Геша
$\text{ArH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{H} \xrightarrow{\text{POCl}_3} \text{Ar}-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\text{O} + \text{HN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$	Синтез Вильсмейера
$\text{ArH} + \text{H}_2\text{C}=\text{O} \longrightarrow \text{ArCH}_2\text{OH}$	Оксиметилирование
$\text{ArH} + \text{H}_2\text{C}=\text{O} + \text{HNR}_2 \longrightarrow \text{ArCH}_2\text{NR}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Аминометилирование (ср. реакция Манни- ха; разд. Г.7.2.5)
$\text{ArH} + \text{H}_2\text{C}=\text{O} + \text{HCl} \longrightarrow \text{ArCH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	Хлорметилирование (реакция Бланка)
$\text{ArH} + \text{R}-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\text{O} \longrightarrow \text{Ar}-\underset{\text{H}}{\text{CH}}(\text{OH})-\text{R}$	Катализируемое кис- лотами взаимодейст- вие с альдегидами или кетонами (на- пример, получение трифенилметановых красителей)
$\text{ArH} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{ArCOOH}$	Синтез Кольбе — Шмитта
$\text{ArH} + \text{HNO}_2 \longrightarrow \text{ArNO} + \text{H}_2\text{O}$	Нитрозирование

Продолжение табл. 69

Уравнение реакции	Тип реакции
$\text{ArH} + \text{Ar}'-\text{N}^{\oplus}\equiv\text{N}^{\ominus}\text{Cl} \longrightarrow \text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}' + \text{HCl}$	Азосочетание (см. разд. Г.8.3.3)
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}^{\oplus}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NH}]\text{X}^{\ominus} + \text{C}_6\text{H}_5-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \longrightarrow$ $\longrightarrow [(\text{CH}_3)_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{X}^{\ominus} \longrightarrow$	Образование индаминов и индофенолов
дегидрирование $\xrightarrow{\text{Зеленый Биндшедлера}}$ $\text{ArH} + \text{HgX}_2 \longrightarrow \text{ArHgX} + \text{HX}$ (X—кислотный остаток органической или неорганической кислоты)	Окислительное сочетание (см. разд. Г.8.3.3) Металлирование (меркурирование)

рода [уравнение (Г.5.26)], а положительный заряд делокализуется по всей остальной конъюгированной системе. Спектроскопическими исследованиями, а также исследованиями с применением изотопов (дейтерий, тритий) было доказано, что это промежуточное соединение существует реально. Оно обозначается как σ -комплекс (бензений- и феноний-ионы) (см. разд. Г.4.1.2).

Эта реакция аналогична электрофильному присоединению к олефинам. Однако в отличие от олефинов σ -комплекс стабилизируется не в результате присоединения основания, а основание отрывает от σ -комплекса протон, причем вновь образуется энергетически выгодная ароматическая система.

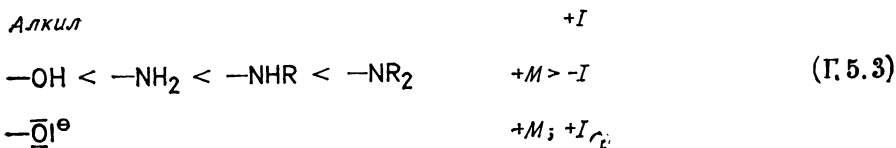


Как и при электрофильном присоединении, в качестве основания в уравнении (Г.5.2в) служит анион, возникающий при образовании электрофильного агента (например, бромид-ион при бромировании бромом).

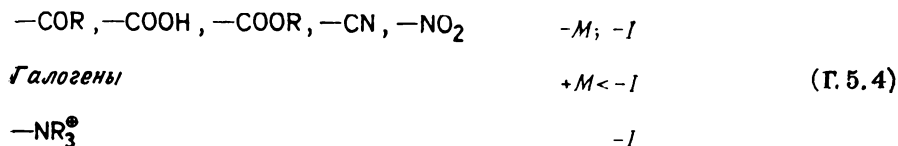
Какая из стадий реакции (Г.5.1.) — (Г.5.2) определяет скорость реакции, зависит от энергии обоих переходных состояний [разд. В,3, уравнение Аррениуса (В.20)]. Если самой медленной стадией процесса является отщепление протона [уравнение (Г.5.2в)], то наблюдают кинетический изотопный эффект: соединения, в которых соответствующий атом водорода замещен атомом дейтерия или трития, реагируют медленнее.

5.1.2. Влияние заместителей на реакционную способность ароматических соединений и на положение вступления второго заместителя

Реакция между нуклеофильным ядром и электрофильным агентом протекает тем легче, чем сильнее основные свойства ароматической системы и чем сильнее кислотные свойства агента (ср. разд. Г,4.1.1). Основность ядра повышается при наличии заместителей, которые увеличивают электронную плотность благодаря индукционным или мезомерным эффектам:



Реакционная способность ядра понижается при наличии следующих групп:

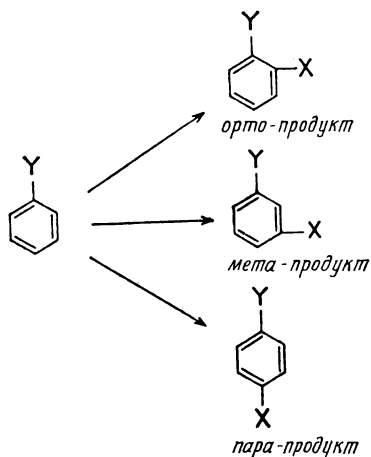


Это влияние заместителей на реакционную способность ароматического ядра становится особенно заметным при вторичном электрофильном замещении у различных производных нафталина. Так, в 1-нитронафталине второй заместитель направляется в еще не замещенное, а в 1-метилнафталине — в уже замещенное кольцо.

Гетероатом в гетероциклических системах оказывает на ядро активирующее (например, сера в тиофене, NH-группа в пирроле) или дезактивирующее (азот в пиридине) влияние. (Постарайтесь понять принцип влияния этих гетероатомов!)

Различия в реакционной способности замещенных ароматических систем бывают иногда очень значительными. Эти различия имеют большое значение для практического проведения реакций замещения в ароматическом кольце.

Если в уже замещенное бензольное кольцо должен быть введен второй электрофильный заместитель, то в общем случае возможны три различных продукта замещения:



(Г. 5.5)

Уже имеющиеся в кольце заместители оказывают определенное направляющее действие; в результате преимущественно образуются те или иные изомеры.

Для оценки *положения* вступления второго заместителя используют эмпирически найденные приближенные правила, сформулированные ниже.

а) *Заместители первого рода направляют второй заместитель преимущественно в орто- и пара-положения.* К заместителям первого рода относятся также группы или атомы, которые усиливают основные свойства ядра [ср. заместители в рядах (Г.5.3)], и галогены.

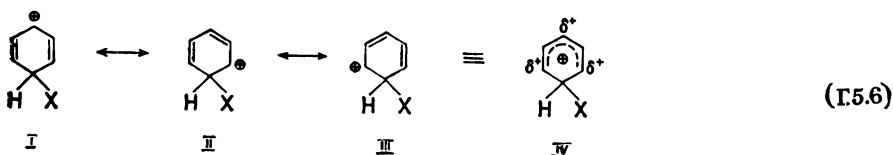
б) *Заместители второго рода направляют второй заместитель преимущественно в мета-положение.* К заместителям второго рода относятся заместители, которые уменьшают реакционную способность бензольного кольца [ср. заместители в рядах (Г.5.4), за исключением галогенов].

Повышение или понижение реакционной способности ароматических соединений (влияние на легкость замещения), вызванное уже имеющимся в ядре заместителем, ничего не говорит о его влиянии на направление замещения. Правила ориентации основаны на мезомерных предельных состояниях монозамещенных ароматических соединений; согласно этим правилам, предполагается, что

заместители не только влияют на *общую основность* ядра в основном состоянии, но и у *каждого углеродного атома* ядра создают *различные плотности электронов*. Как показывают измерения ядерного магнитного резонанса, различия в электронных плотностях у отдельных углеродных атомов основного состояния монозамещенного ароматического соединения не так велики, как это следовало бы ожидать на основании мезомерного эффекта заместителей. Для хлор- и бромбензолов, фенола и анизола, например, не наблюдается вообще никаких различий. Следовательно, только плотность электронов в нормальном состоянии ароматического соединения не может обусловить ту или иную ориентацию заместителя при вторичном электрофильном замещении.

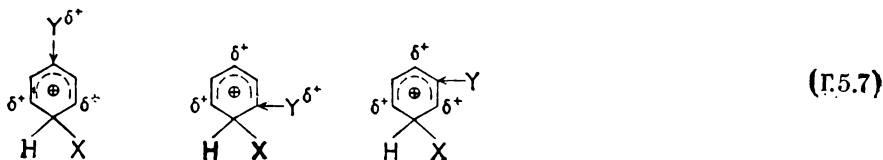
Образующийся σ -комплекс определяет, в какое положение (*орто*-, *пара*- или *мета*-) вступает новый заместитель, так как имеющиеся в кольце заместители оказывают различное влияние на энергию активации трех возможных переходных состояний (см. ниже). Различие в энергиях активации обуславливает, согласно уравнению Аррениуса (В.20), различие в скоростях конкурирующих стадий [см. схему (Г.5.6)]. Поскольку энергии переходных состояний, приводящие к трем возможным σ -комплексам, неизвестны, то вместо них будут рассматриваться энергии σ -комплексов. Предполагается, что неточность, связанная с этим упрощением, невелика. Это позволяет представить себе энергию σ -комплекса и энергию переходного состояния (которое приводит к σ -комплексу) для *орто*-, *пара*- и *мета*-заместителей (ср. рис. 106).

σ -Комплекс может быть записан следующим образом:

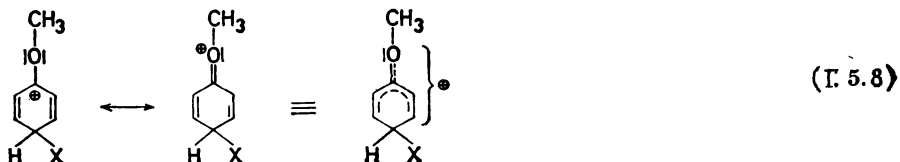


Из этих формул видно, что в *орто*- и *пара*-положениях относительно атакующего заместителя X появляются частичные положительные заряды; суммарно это изображено формулой IV. Отсюда следует, что σ -комплекс представляет собой богатую энергией систему. Чем более делокализован заряд внутри мезомерной системы, тем стабильнее, т. е. тем беднее энергией, данная система.

Для оценки количества энергии σ -комплекса нужно, таким образом, исследовать, в какой степени уже имеющийся заместитель может способствовать дальнейшей делокализации положительного заряда в σ -комплексе. Если в ядре уже имеется электронодонорный *+I*-заместитель Y, то он может компенсировать частичный положительный заряд. Эта компенсация будет тем больше, чем ближе они (заместитель и заряд) расположены друг к другу, следовательно, заместитель Y, находясь в *орто*- и *пара*-положениях к группе X, компенсирует заряд сильнее, чем в *мета*-положении:

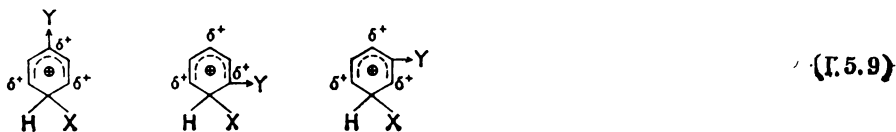


Такое же действие оказывают и $+M$ -заместители, например:



Поэтому в случае $+I$ - или $+M$ -заместителей энергия активации образования σ -комплекса при *орто*- и *пара*-замещениях меньше, чем при *мета*-замещении; *орто*- и *пара*-производные образуются быстрее (*орто*- и *пара*-ориентация заместителей).

И напротив, $-I$ - или $-M$ -заместители (например, Y) увеличивают положительный частичный заряд тем сильнее, чем ближе он к нему находится, т. е. в *орто*- и *пара*-положениях (по сравнению с *мета*-положением):



Следовательно, в этом случае энергия активации наименьшая для *мета*-замещения, и эта реакция протекает быстрее (*мета*-ориентация заместителей).

Если заместители вызывают $-I$ - и $+M$ -эффекты, то в положительно заряженном, а следовательно, сильноэлектрофильном σ -комплексе преобладают нуклеофильные свойства, вытекающие из наличия свободной электронной пары ($+M$ -эффект). Таким образом подобные заместители понижают энергию активации, необходимую для образования *орто*- и *пара*-продуктов замещения. Это относится и к галогенам, хотя последние принадлежат к группам, затрудняющим замещение (понижение общей основности ядра, так как в основном состоянии $+M < -I$ [см. ряды (Г.5.4)]).

Эти закономерности справедливы только для кинетически контролируемых реакций (см. разд. В.3.2). Если условия реакции способствуют образованию термодинамически контролируемых продуктов, то необходимо принимать в расчет изомеризацию, которая приводит к значительному изменению соотношения между *орто*-, *мета*- и *пара*-продуктами (см., например, сульфирование и алкилирование по Фриделю — Крафту).

Ниже приведено несколько примеров электрофильного вторичного замещения ароматического кольца. Электрофильное замещение нитробензола происходит преимущественно в *мета*-положение; оно затруднено по сравнению с бензолом. Для анилина и фенола электрофильное замещение проходит преимущественно в *орто*- и *пара*-положение; оно протекает легче, чем для бензола. Для хлорбензола наблюдают главным образом *орто*- и *пара*-замещение, однако по сравнению с бензолом замещение затруднено.

(Как влияет солеобразование фенола и анилина на легкость и положение замещения при введении в эти соединения второго заместителя?)

У незамещенного нафталина электрофильное замещение протекает преимущественно в α -положение [см., однако, схему (Г.5.18)].

Обратите внимание на легкость и положение электрофильного замещения у гетероциклов: тиюфена, пиррола (по аналогии с фенолом!), пиридина (по аналогии с нитробензолом!), индола, N-окиси пиридина и др.

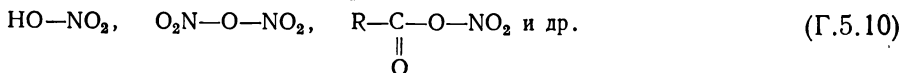
Кроме рассмотренных электронных факторов на характер вторичного замещения могут также влиять стерические эффекты. Очевидно, пространственные эффекты в первую очередь препятствуют замещению в *орто*-положение. При этом соотношение образующихся *орто*- и *пара*-изомеров оказывается гораздо меньшим, чем это можно было бы ожидать (2 : 1), исходя только из статистических соображений. Сувеличением размера уже имеющихся или вновь вступающих в ароматическое кольцо заместителей доля *орто*-продуктов уменьшается. Так, при хлорировании толуола молекулярным хлором в уксусной кислоте соотношение между *орто*- и *пара*-изомерами составляет 1,5; тот же процесс для *трет*-бутилбензола приводит к соотношению 0,28. При введении изопропильной группы в *трет*-бутилбензол *орто*-изомер вообще не образуется.

Если же электрофильные агенты имеют возможность первоначально вступать во взаимодействие с уже имеющимися в ядре основными заместителями ($-\text{OH}$, $-\text{OR}$), прежде чем произойдет замещение в *орто*-положение, то это, напротив, способствует *орто*-замещению (см., например, синтез салициловой кислоты; разд. Г.5.1.7.6, и список литературы в конце раздела).

Продукты реакции, ожидаемые при замещении у ароматического ядра, можно полуколичественно рассчитать с хорошим приближением к экспериментальным данным с помощью уравнения Гаммета (разд. В.4.2).

5.1.3. Нитрование

Действующим электрофильным агентом при нитровании является катион нитрония (NO_2^+), который потенциально имеется во многих соединениях, например¹⁾:



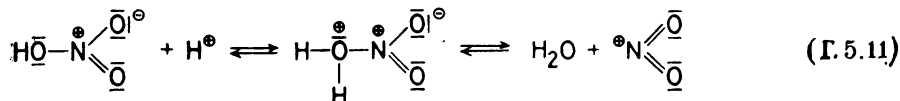
¹⁾ *Ацетилнитрат* $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{NO}_2$ — взрывчатое соединение, о чем нужно

обязательно предупредить при его выделении. Чистый ацетилнитрат как нитрующий агент обычно не используется. Нашла применение методика, где ацетилнитрат вступает в реакцию нитрования в момент образования. С этой целью нитруемое соединение растворяют в смеси ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида и при хорошем охлаждении медленно добавляют 100%-ную азотную кислоту, контролируя температуру. Однако и в этом случае реакцию надо проводить очень осторожно (контроль температуры!). Следует помнить о мерах предосторожности и при выделении продуктов. Аналогичные замечания относятся к менее часто применяемому бензоилнитрату.

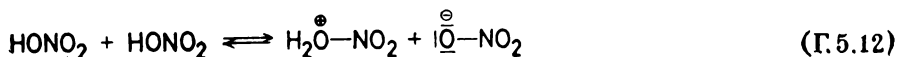
Несчастные случаи при нитровании ацетилнитратом: Chem. Techn., 1955, 7, 121; Angew. Chem., 1955, 67, 157; Nachr. Chem. Techn., 1963, 299; Chem. Labor Betrieb, 1966, 346.

Склонность к образованию катиона нитрония увеличивается с повышением электроотрицательности заместителя, связанного с нитрогруппой.

Гидроксильная группа как таковая отщепляться не может (см. примечание на стр. 238), поэтому катион нитрония из азотной кислоты образуется только в кислой среде:



В простейшем случае азотная кислота может протонизироваться сама («самопротонизация»):



Однако равновесие смещено в левую сторону, так что одна азотная кислота — слабый нитрующий агент. При добавлении концентрированной серной кислоты концентрация катиона NO_2^+ сильно возрастает:



Нитрующее действие смеси азотной и серной кислот (нитрующей смеси) поэтому намного сильнее, чем просто азотной кислоты.

Еще большего повышения реакционной способности можно достигнуть, применяя дымящую азотную кислоту и олеум. Другие нитрующие средства не представляют практического значения. (Напишите в общем виде уравнения реакции нитрования!)

На практике нужно согласовывать активность нитрующего средства с реакционной способностью ароматического кольца. Фенолы и простые эфиры фенолов нитруются уже разбавленной азотной кислотой, в то время как нитрование бензальдегида, бензойной кислоты, нитробензола и т. д. требует смеси дымящей азотной кислоты с серной (почему?). *м*-Динитробензол с трудом нитруется даже смесью дымящей азотной и серной кислот (5 сут, 110°C; выход 45%).

При нитровании наиболее частой побочной реакцией является окисление. Ему благоприятствует превышение температуры реакции. Процесс окисления определяют по выделению окислов азота. Например, амины вследствие их легкой окисляемости можно нитровать либо в форме их ацетильных производных, либо в очень концентрированном серноокислом растворе. В последнем случае получают главным образом *мета*-изомер (почему?). Альдегиды, алкиларилкетоны и в меньшей степени алкилбензолы при нитровании

также подвержены окислению. На этом основании фенолы могут быть нитрованы сравнительно гладко только в разбавленной азотной кислоте, причем продуктами являются моонитросоединения. Таким образом, прямое нитрование фенолов до полинитрофенолов невозможно. В этом случае применяют обходный путь: сначала соединение сульфируют, а затем замещают сульфогруппы нитрогруппами (например, так поступают при получении пикриновой кислоты и нафтолового желтого S; см. разд. Г,5.1.4).

Нитрогруппа сильно понижает реакционную способность ароматического кольца к электрофильным заместителям, поэтому опасность вторичного нитрования значительна только для очень реакционноспособных веществ.

Самой трудной частью препаративной работы является обычно разделение изомерной смеси, особенно *орто*- и *пара*-изомеров, которые часто получаются в почти равных количествах. Для разделения используют обычно вымораживание, перекристаллизацию, фракционированную перегонку, перегонку с водяным паром (так, например, *о*-нитрофенолы в противоположность *п*-фенолам перегоняются с водяным паром). Часто эти методы комбинируют.

В общей методике приведены только такие примеры, когда получается только один изомер или легкоразделяемые смеси изомеров.

Общая методика нитрования ароматических соединений (табл. 70).

Внимание! При работе с азотной и серной кислотами необходимо соблюдать меры предосторожности (защитные очки, тяга!) (см. также разд. Е). Ди- и полинитросоединения перегонять нельзя, так как при этом возможны взрывы.

Для приготовления нитрующей смеси к азотной кислоте медленно, при охлаждении ледяной водой и перемешивании или встряхивании, приливают серную кислоту.

Состав нитрующей смеси определяется реакционной способностью нитруемого вещества. На 0,1 моля ароматического соединения берут:

Вариант А (для инертных соединений): 10 мл (0,23 моля) 100%-ной азотной кислоты ($d=1,5$) и 14 мл концентрированной серной кислоты.

Вариант Б (для соединений средней реакционной способности): 10 мл (0,15 моля) концентрированной азотной кислоты (68%-ной; $d=1,41$) и 12 мл концентрированной серной кислоты.

Вариант В (для реакционноспособных веществ): 33 мл (0,3 моля) 40%-ной азотной кислоты.

В трехгорлую колбу на 250 мл, снабженную мешалкой, капельной коронкой и внутренним термометром (прибор не должен быть герметичным!) помещают 0,1 моля ароматического соединения. Затем медленно, при хорошем перемешивании и охлаждении (баня со льдом), из капельной воронки добавляют нитрующую смесь, предварительно охлажденную по меньшей мере до 10°C; температура реакционной смеси поддерживается от 5 до 10°C. При нитровании реакционноспособных соединений (вариант В) по окончании добавления азотной кислоты перемешивание при комнатной температуре продолжают еще 30 мин, в других случаях (варианты А и Б) — 2—3 ч.

После этого реакционную смесь осторожно выливают примерно в 300 мл ледяной воды и хорошо перемешивают. Твердые продукты нитрования отсасы-

Нитрование ароматических соединений

Продукт реакции	Исходное вещество	Вариант	Т. пл., °С	n_D^{20}	Выход, %	Примечания
<i>m</i> -Динитробензол	Нитробензол	А	90 (этанол)		80	Нитрующую смесь прибавлять по каплям при 60 °С и 30 мин нагревать при 80 °С ^а
2,4-Динитротолуол	<i>p</i> -Нитротолуол	А	71 (метанол)		80	
Метилловый эфир <i>m</i> -нитробензойной кислоты	Метилбензоат	А	78 (метанол)		80	
<i>m</i> -Нитробензальдегид	Бензальдегид	А	58 (водн. этанол)		40	Бензальдегид прибавлять по каплям к нитрующей смеси
<i>n</i> -Бромнитробензол	Бромбензол	А	126 (этанол)		80	Работать при -5 °С
<i>n</i> -Нитробензилцианид	Бензилцианид	А	117 (80%-ный этанол)	1,5532	60	
Нитробензол	Бензол	Б	99(20) (т. кип.) ^г		80	
1-Нитронафталин	Нафталин	Б	57 (этанол)		60	^б
<i>o</i> -Нитротолуол	Толуол	Б	94(10) (т. кип.) ^г	1,5472	40	
<i>p</i> -Нитротолуол	»	Б	101(10) (т. кип.) ^г ; 55 (этанол)		20	
4-Нитровератрол	Вератрол	В	98 (этанол)		70	^д
<i>o</i> -Нитрофенол	Фенол	В	46 (этанол)		30	^е
<i>p</i> -Нитрофенол			114 (вода)		10	^е

^а *m*-Нитробензойную кислоту целесообразно получать омылением метилового эфира *m*-нитробензойной кислоты [Камм О. и др. В сб.: Синтезы органических препаратов. Сб. 1. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1956. с. 295], так как при прямом нитровании бензойной кислоты образуется труднорастворимая смесь изомеров.

^б При 45—50 °С в нитрующую смесь вносят тонкоразмельченный нафталин, затем при 60 °С перемешивают 45 мин. Сырой продукт сначала перегоняют с водяным паром, чтобы удалить не вступивший в реакцию нафталин.

^в *n*-Изомер вымораживают смесью льда с поваренной солью, быстро отсасывают, промывают небольшим количеством холодного петролейного эфира. Из фильтрата, который в основном содержит *o*-изомер, отгоняют в вакууме толуол на колонке Витре с электрическим обогревом, а из остатка вымораживают еще небольшие количества *n*-изомера.

^г Цифры в скобках указывают давление (мм рт. ст.), которому соответствует данная температура кипения.
^д Вератрол предварительно промывают 10%-ным едким натром и водой, а затем перегоняют (для очистки от гваякола). При очистке продукта перед кристаллизацией добавляют активированный уголь.

^е К разбавленной азотной кислоте по каплям добавляют фенол, содержащий небольшое количество воды. Нитрующую смесь декантируют с полутвердой смеси нитрофенолов. Последнюю промывают дважды водой. *o*-Изомер отгоняют с водяным паром. Из охлажденного остатка отсасывают *p*-нитрофенол и перекристаллизовывают его из 3%-ной соляной кислоты, добавив активированный уголь.

вают, хорошо промывают водой и очищают (обычно перекристаллизацией). Жидкие нитросоединения отделяют при помощи делительной воронки, водный раствор экстрагируют один раз эфиром, объединенные органические фракции промывают водой, раствором бикарбоната натрия до нейтральной среды и еще раз водой, сушат хлористым кальцием и перегоняют.

Методика пригодна для синтеза нитросоединений в полумикроколичествах. Мешалкой, капельной воронкой и контролем за внутренней температурой в этом случае можно пренебречь. Нитрующая смесь медленно добавляется при встряхивании и хорошем охлаждении.

м-Нитроацетофенон: Корсон Б., Хазен Р. В сб.: Синтезы органических препаратов. Сб. 2. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1949. с. 361.

3-Нитрофталевая кислота: Moser C. M., Gompf Th. J. Org. Chem., 1950, 15, 583.

4-Нитропиридин-N-окись, 4-нитрохинолин-N-окись, 4-нитропиридин: Ochia E. J. Org. Chem., 1953, 18, 534.

3,5-Динитробензойная кислота: Брюстер Р., Уильямс Б., Филлипс Р. В сб.: Синтезы органических препаратов. Сб. 3. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1952. с. 214.

Примеры нитрования аминов.

1-Нитро-2-ацетаминонафталин: Хартман В., Смит Л. В сб.: Синтезы органических препаратов. Сб. 2. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1949, с. 359.

2-Нитро-4-метоксианилин через соответствующий ацетанилид: Фанта П., Тарбелл Д. В сб.: Синтезы органических препаратов. Сб. 3. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1952, с. 358.

м-Нитро-N,N-диметиланилин (нитрование в сильносернокислом растворе): Фитч Г. В сб.: Синтезы органических препаратов. Вып. 4. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1953, с. 374.

В лаборатории нитросоединения применяют главным образом в качестве исходных веществ при получении аминов и ряда других соединений (ср. разд. Г,8.1).

В промышленности нитрование является одним из важнейших процессов. Нитросоединения применялись в качестве взрывчатых веществ (тринитротолуол, тринитробензол, пикриновая кислота). Особенно большое значение имеют нитросоединения как исходные вещества для восстановления до аминов, которые используются как промежуточные продукты для красителей и лекарственных веществ (см. разд. Г,8.1).

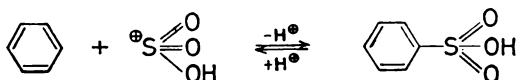
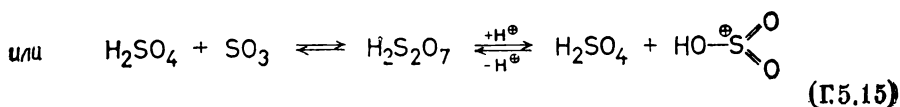
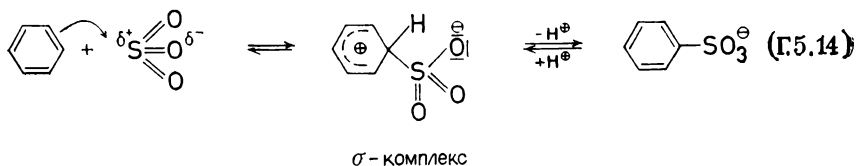
Нитрование может быть использовано для идентификации ароматических углеводородов. Последующее восстановление образующихся продуктов нитрования до аминов делает возможным получение характерных производных (см. разд. Д,2.10).

Такие нитросоединения, как пикриновая и стифниновая кислоты, 1,3,5-тринитробензол, 2,4-динитрофенилгидразин, 3,5-динитробензойная кислота и др., являются важными реактивами для идентификации органических соединений (см. разд. Д,2.2, Д,2.4.5 и Д,2.8.2).

5.1.4. Сульфирование

Самыми распространенными сульфлирующими средствами являются 70—100%-ные растворы серной кислоты и олеум с различным содержанием SO_3 .

По-видимому, непосредственно сульфлирующим агентом является серный ангидрид или катион HSO_3^+ :

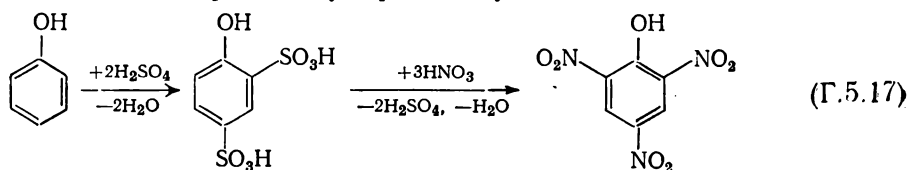


Сульфирование в противоположность нитрованию и большинству других электрофильных замещений представляет собой обратимую реакцию:



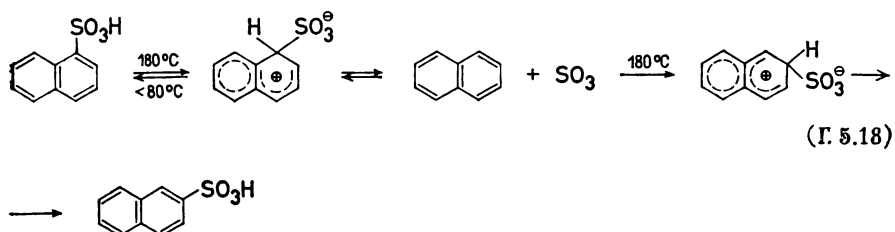
Степень гидролиза сульфокислот зависит от их устойчивости и происходит под действием серной кислоты различной концентрации или даже воды, особенно при повышенной температуре.

Крепкая азотная кислота также может вытеснять сульфогруппу. Таким путем можно получить нитросоединения. Метод имеет значение в том случае, если соответствующее ароматическое соединение неустойчиво в азотной кислоте. Так, пикриновая кислота (2,4,6-тринитрофенол) может быть получена через устойчивую к окислению 2,4-фенолдисульфокислоту:



В принципе по этому же методу можно получить 2,4-динитро-нафтол-1 (желтый Марциуса) и 2,4-динитро-1-нафтол-7-сульфокислоту (нафтоловый желтый S).

Поскольку реакция сульфирования обратима, положение, в которое сульфогруппа вступает в ароматическое ядро, зависит от условий реакции. Так, при сульфировании нафталина при низких температурах ($< 80^\circ\text{C}$, кинетически контролируемый процесс, ср. разд. В.3.2) получают главным образом α -нафталинсульфокислоту. Однако при более высокой температуре (180°C , термодинамически контролируемый процесс) равновесие (Г.5.16) так сильно сдвигается в сторону исходных веществ, что α -кислота снова распадается на исходные компоненты. Поэтому при нормальной реакции сульфирования получается β -нафталинсульфокислота¹⁾, процесс образования которой в этих условиях является необратимым:

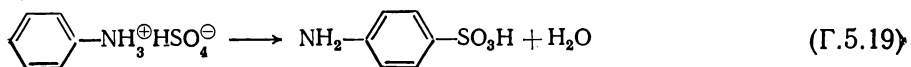


Сульфирование, а также обратимое алкилирование по Фриделю — Крафту являются единственными электрофильными замещениями, которые дают возможность получать β -замещенные производные нафталина (о возможности β -ацилирования см. разд. Г.5.1.7.1). Обратимость реакции сульфирования может быть использована для защиты реакционноспособных положений ароматического кольца.

При проведении сульфирования нужно подбирать активность сульфорирующего агента в соответствии с реакционной способностью ароматического ядра. Серная кислота, как наименее активное из распространенных сульфорирующих средств, может применяться только для сульфирования реакционноспособных ароматических систем. В ходе сульфирования скорость реакции уменьшается в результате разбавления серной кислоты водой, образующейся в результате реакции, и реакция замещения в конце концов приостанавливается. Чтобы сместить как можно больше равновесие сульфирования в правую сторону, следует либо применять избыток серной кислоты (однако это затрудняет выделение сульфокислоты) либо, лучше, удалять образующуюся воду. В простейшем случае этого можно достигнуть азеотропной перегонкой (см. разд. А.2.3.5), для чего добавляют подходящий растворитель (хлороформ, лигроин) или избыток сульфорируемого соединения. Ароматические амины сульфорируют, нагревая сухие кислые сульфаты

¹⁾ Последние данные подтверждают, что процесс идет не путем перегруппировки α -кислоты в β -изомер.

(метод спекания) или длительно нагревая с серной кислотой:



Для сульфирования менее реакционноспособных соединений чаще всего применяют олеум. Реакции проводят с 5—30 %-ными растворами олеума при различных температурах, что зависит от реакционной способности данного соединения и желательной степени сульфирования. Так, 10 %-ный олеум сульфирует бензол при комнатной температуре до моносульфокислоты, а при 200—250 °С — до *m*-дисульфокислоты.

Для сульфирования в мягких условиях подходит серная кислота или растворы серного ангидрида в различных растворителях (в хлороформе, в жидкой двуокиси серы).

В промышленности все большее значение приобретает сульфирование в газовой фазе смесью серного ангидрида и воздуха.

Образование сульфона — самая обычная побочная реакция при сульфировании, когда уже образовавшаяся сульфокислота действует как сульфорирующий агент (напишите уравнение реакции!). Этот побочный процесс можно исключить, если применять большой избыток серной кислоты (или олеума, или хлорсульфоновой кислоты). Высокие температуры способствуют этой реакции.

Серная кислота (в еще большей степени олеум) при повышенных температурах может окислять органические соединения (выделение SO_2 !), приводя к обугливанию.

Сульфокислоты, за исключением аминсульфокислот (внутреннее солеобразование), хорошо растворимы в воде и представляют собой сильные кислоты. Они, как правило, растворимы и в избытке сульфорирующего агента, поэтому выделение сульфокислот часто встречает трудности.

Во многих случаях натриевую соль сульфокислоты высаливают из водных растворов поваренной солью или сульфатом натрия:

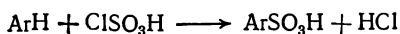


Натриевые соли непосредственно используются для последующих реакций.

Бариевые и кальциевые соли сульфокислот в противоположность щелочноземельным сульфатам, как правило, растворимы в воде. Поэтому избыточную серную кислоту можно удалить в виде сульфата щелочноземельного металла. Из щелочноземельных солей сульфокислота может быть выделена в чистом виде с помощью ионообменных смол.

Проблему выделения можно обойти, если в качестве *сульфирующего агента* применять *хлорсульфоновую кислоту*. При этом образуются труднорастворимые в воде сульфохлориды, которые

гидролизуются медленнее, чем большинство хлорангидридов карбоновых кислот:



(Г.5.21)



Чистую сульфокислоту легко получают из сульфохлорида гидролизом. Для многих случаев сульфохлориды даже удобнее, чем сульфокислоты или их соли. Поэтому в лаборатории сульфохлорирование часто предпочитают сульфированию.

Как видно из уравнений (Г.5.21), на каждый моль ароматического соединения необходимо не менее 2 молей хлорсульфоновой кислоты. При сульфировании менее реакционноспособных соединений хлорсульфоновая кислота часто берется с большим избытком, чтобы предупредить образование сульфонов. Иногда выходы зависят в значительной степени от чистоты хлорсульфоновой кислоты, которую перед применением перегоняют (см. разд. Е). В отличие от большинства сульфокислот многие сульфохлориды можно перегонять.

Общая методика сульфохлорирования ароматических соединений (табл. 71).

Внимание! При работе с хлорсульфоновой кислотой соблюдайте меры предосторожности (тяга, защитные очки, защитные перчатки!) (см. также разд. Е).

При загрузках 0,5 моля ароматического соединения реакцию ведут в литровой трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником с газоотводной трубкой, внутренним термометром и капельной воронкой.

А. Малореакционноспособные ароматические соединения. К ароматическому соединению сразу прибавляют трехкратный мольный избыток чистой хлорсульфоновой кислоты и при перемешивании медленно нагревают смесь до 110—120 °С, так чтобы выделение хлористого водорода происходило непрерывно. В заключение температуру повышают на 10 °С. Процесс заканчивают, когда хлористый водород перестает выделяться. Дальнейшую обработку см. ниже.

Б. Соединения средней реакционной способности. Ароматическое соединение добавляют по каплям при перемешивании и охлаждении до 0—5 °С к трехкратному мольному избытку хлорсульфоновой кислоты. Перемешивают при комнатной температуре, пока не прекратится выделение хлористого водорода.

В. Реакционноспособные ароматические соединения (моносulfохлорирование). Исходное соединение растворяют в сухом хлороформе (250 мл на каждый моль) и к нему по каплям прибавляют двукратный мольный избыток хлорсульфоновой кислоты при хорошем перемешивании и охлаждении до приблизительно —10 °С. Перемешивание при этой температуре продолжают до прекращения бурного выделения хлористого водорода. Затем нагревают реакционную смесь до комнатной температуры и вновь перемешивают до прекращения выделения хлористого водорода.

Обработка. Реакционную смесь очень осторожно при хорошем перемешивании выливают на измельченный лед (тяга!). Сульфохлорид отфильтровывают (если он твердый) или экстрагируют хлороформом, четыреххлористым углеродом или бензолом (если он жидкий). Твердые сульфохлориды тщательно промывают водой, а экстракты жидких промывают водой, раствором бикарбоната.

Сульфохлорирование ароматических соединений

Продукт реакции	Исходное вещество	Вариант	Т. кип. а, °С	n_D^{20}	Выход, %	Примечания
<i>м</i> -Нитробензолсульfoxлорид	Нитробензол	А	62 (т. пл.; этиловый эфир)		75	
Бензолсульfoxлорид	Бензол	Б	114 (10); (т. пл.)	1,5521	75	Остаток после перегонки — дифенилсульфон; т. кип. 225 °С (10) а; т. пл. 128 °С (меганол)
<i>п</i> -Толуолсульfoxлорид	Толуол	Б	69 (т. пл.; петрол. эфир)		30 ^б	Работают при температуре ниже 5 °С. После упаривания четыреххлористого углерода пара-изомер вымораживают и отсасывают (см. рис. 36)
<i>о</i> -Толуолсульfoxлорид			126(10)	1,5565	25 ^б	Выделяют из фильтрата орто-изомер перегонкой на колонке Вигре
<i>п</i> -Этилбензолсульfoxлорид	Этилбензол	Б	168(15)	1,5469	60	
<i>п</i> -(<i>н</i> -Пропил)-бензолсульfoxлорид	<i>н</i> -Пропилбензол	Б	170(15)		60	
<i>п</i> -(Изопропил)-бензолсульfoxлорид	Изопропилбензол	Б	142(12)		60	
<i>п</i> -(<i>н</i> -Бутил)-бензолсульfoxлорид	<i>н</i> -Бутилбензол	Б	182(15)		60	

<i>n</i> -Ацетаминобензолсульфохлорид	Ацетанилид	Б	149 (т. пл.; ацетон)	80	Ацетанилид вводят в реакцию при 15 °С. Реакцию заканчивают при 60 °С. Для очистки продукт реакции растворяют в небольшом количестве ацетона при 35 °С, охлаждают до —10 °С и отсасывают. Кристаллы промывают охлажденным на льду бензолом
<i>n</i> -Хлорбензолсульфохлорид	Хлорбензол	Б	147 (15); 53 (т. пл.; петрол. эфир)	80	Хлорсульфоновую кислоту предварительно смешивают с хлороформом (250 мм СНCl ₃ на 1 моль хлорсульфоновой кислоты); ароматическое соединение прибавляют по каплям при 25 °С и затем 1 ч перемешивают при этой температуре
<i>n</i> -Метоксибензолсульфохлорид	Анизол	В	105 (0,3); 42 (т. пл.; бензол)	55	

^а Цифры в скобках указывают давление (мм рт. ст.), которому соответствует данная температура кипения.

^б При добавлении хлорсульфоновой кислоты в толуол образуется только *n*-толуолсульфохлорид (выход 65%).

натрия и затем снова водой. И, наконец, либо перекристаллизовывают предварительно высушенное на воздухе вещество, либо перегоняют его¹⁾.

Реакция может быть проведена с полумикроколичествами. В таком виде она имеет значение для качественного анализа ароматических соединений.

Сульфохлорирование (общая методика для качественного анализа). В пробирке растворяют 0,5 г реакционноспособного ароматического соединения в 3 мл хлороформа и добавляют по каплям при охлаждении льдом 3 мл хлорсульфоновой кислоты. Оставляют на 20 мин при комнатной температуре, затем осторожно выливают на ~30 г размолотого льда, отделяют хлороформенный слой и промывают его водой. Хлороформ удаляют выпариванием и сырой продукт перекристаллизовывают или переводят в сульфамид (ср. разд. Г,8,5).

Для ароматических соединений с малой и средней реакционной способностью аналитическую методику видоизменяют в соответствии с условиями общей методики сульфохлорирования.

Получение пиридин-3-сульфокислоты²⁾.

Осторожно при обращении с олеумом! Защитные очки! Работать в вытяжном шкафу (SO₃)!

В колбу на 500 мл помещают 400 г 20—22%-ного олеума и *осторожно, медленно по каплям* при хорошем перемешивании и охлаждении ледяной водой добавляют 1 моль пиридина. Затем прибавляют 2,5 г сульфата ртути (0,8 мол. %); колбу снабжают насадкой Кляйзена, к которой присоединяют воздушный холодильник, а через вакуумный форштос — сосуд с небольшим количеством концентрированной серной кислоты и нагревают реакционную смесь на металлической бане 20 ч при 220—230 °С. Затем отгоняют в вакууме 230—240 г серной кислоты [180 °С (2 мм рт. ст.)].

К темно-коричневому маслянистому остатку добавляют при охлаждении 200 мл абсолютного спирта и оставляют раствор при 0 °С на несколько часов для кристаллизации пиридин-3-сульфокислоты. После отсасывания сульфокислоту растворяют в 500 мл воды, пропускают через раствор сероводород для осаждения еще содержащихся в ней солей ртути, нагревают суспензию до 80 °С и отсасывают сульфид ртути. Фильтрат упаривают до начала кристаллизации, добавляют 150 мл спирта, охлаждают и сульфокислоту отсасывают. Т.пл. 352—356 °С; выход 40%.

Получение *n*-толуолсульфокислоты. В трехгорлой колбе на 500 мл, снабженной водоотделителем (см. рис. 63, а) и мешалкой, кипятят с обратным холодильником на металлической бане смесь 2 молей чистого толуола и 0,5 моля концентрированной серной кислоты до тех пор, пока вода не будет больше выделяться (~5 ч). Поскольку применяемые реагенты также содержат влагу, количество выделившейся воды бывает несколько больше рассчитанного.

После охлаждения к реакционной смеси прибавляют 0,5 моля воды, причем сульфокислота выкристаллизовывается в виде гидрата. Продукт отсасывают на воронке со стеклянным фильтром, удаляют избыток толуола и побочно образовавшуюся с *o*-толуолсульфокислоту, и переносят затем в фарфоровую чашку. Для очистки гидрат *n*-толуолсульфокислоты растворяют в небольшом количестве горячей воды, кипятят некоторое время с животным углем, фильтруют горячий раствор, охлаждают; охлажденный раствор насыщают хлористым водородом. Выпавшие кристаллы быстро отсасывают на воронке со стеклянным

¹⁾ При отгонке указанных растворителей вода, присутствующая в смеси, удаляется в виде азеотропной смеси.

²⁾ [McElvain S. M., Goese M. A. J. Am. Chem. Soc., 1943, 65, 2233].

фильтром и промывают холодной концентрированной соляной кислотой. Такую очистку повторяют дважды; гидрат сульфокислоты сушат затем в эксикаторе над едким кали и концентрированной серной кислотой (см. разд. А,1.10.3), пока проба на хлористый водород не будет отрицательной. Кристаллы имеют вид бесцветных призм. Т.пл. $+105^{\circ}\text{C}$ (в запаянном капилляре); выход 40%. Вещество очень гигроскопично.

Гидрат *n*-толуолсульфокислоты можно перекристаллизовать из разбавленного раствора в хлороформе или дихлорэтане [Perrou R. Bull. Soc. Chim. France, 1952, 966].

Получение пикриновой кислоты¹⁾.

Внимание! При синтезе выделяются окислы азота. Работать под тягой! Осторожно при обращении с концентрированными кислотами! Защитные очки! Пикриновая кислота — взрывчатое вещество. Большие количества должны постоянно содержаться во влажном состоянии (~10% воды).

В колбе Эрленмейера на 500 мл к 0,5 моля фенола добавляют 1,5 моля концентрированной серной кислоты и нагревают 1 ч на кипящей водяной бане; при этом образуется дисульфокислота. Колбу охлаждают смесью поваренной соли со льдом до 0°C медленно по каплям при перемешивании, поддерживая ту же температуру, прибавляют 50%-ную смесь кислот, состоящую из 2 молей азотной кислоты ($d=1,5$) и равного (по массе) количества концентрированной серной кислоты. Реакционную смесь оставляют на ночь при комнатной температуре, затем нагревают 1 ч при 30°C , после чего медленно повышают температуру до 45°C . Для завершения реакции часть реакционной смеси²⁾ (~50 мл) нагревают на кипящей водяной бане; к подогретому раствору при перемешивании добавляют остальное количество реакционного раствора, следя, чтобы раствор не очень бурно вспенивался и не было сильного выделения нитрозных газов. После этого нагревают еще 2 ч на кипящей водяной бане, осторожно добавляя 500 мл воды и охлаждают на ледяной бане. Выпавшие кристаллы отсасывают, хорошо промывают холодной водой и перекристаллизовывают из разбавленного спирта (1 объем спирта+2 объема воды) или, после сушки, из бензола. Т.пл. 122°C ; выход 90% (от теор.).

Метод пригоден для полумикроколичеств.

Ряд ароматических сульфокислот имеет промышленное значение. Высшие алкилбензолсульфонаты с алкильным остатком из 12—15 углеродных атомов все шире применяются в качестве моющих средств и средств для химической чистки (ср. табл. 74). Низшие алкилнафталинсульфонаты (прежде всего это соединения с бутильным остатком) используются как смачивающие, эмульгирующие и флотационные вещества («некали»). Поскольку сульфогруппа может быть заменена на гидроксильную группу при сплавлении с едким натром (ср. разд. Г,5.2.2), то из соответствующих сульфокислот получают, например, фенол, резорцин, нафтолы, ализарин. Сульфаниловая кислота и большое число сульфированных нафтолов и нафтиламинов представляют собой важные полупродукты при получении азокрасителей, которым они придают растворимость в воде благодаря наличию гидрофильных сульфокислотных групп.

В промышленности также проводится сульфохлорирование, например для получения ацетанилидсульфохлорида (полупродукт при синтезе сульфамидных препаратов) и *o*-толуолсульфохлорида (для получения сахарина, см. разд. Г,6.2.1).

¹⁾ Описанная методика аналогична проведению реакции в промышленности.

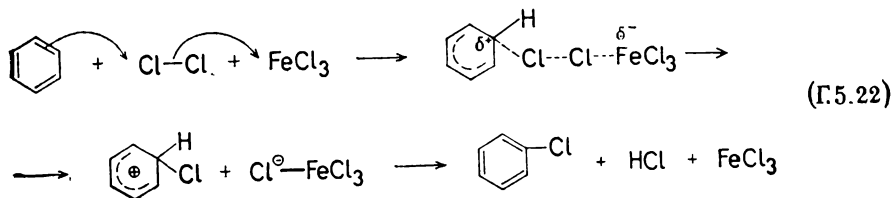
²⁾ При таких условиях можно безопасно работать с большими загрузками. При меньших загрузках (порядка 0,2 моля и меньше) можно осторожно нагревать на водяной бане сразу всю реакционную смесь.

В аналитической химии сульфохлорирование применяется для идентификации алкилированных и галогенированных ароматических соединений. В лабораториях сульфохлориды применяются, кроме того, в качестве исходных соединений при синтезе сульфоновых кислот, тиофенолов и др., а также при идентификации окси- и аминоксоединений (ср. разд. Г, 8.5 и Д, 2.4.2).

5.1.5. Галогенирование

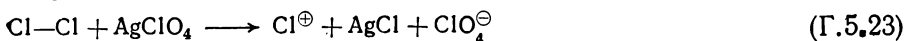
Галогенирующими средствами служат в первую очередь сами галогены. Правда, фтор очень агрессивен к углерод-углеродным связям и разрушает ароматические кольца. Поэтому нельзя получить при прямом фторировании вполне определенные фторароматические соединения.

Хлор, бром и йод в неполярных растворителях реагируют очень медленно. Под действием сильнополярного растворителя или так называемого переносчика галогенов (кислот Льюиса, например хлорида алюминия, хлорида железа (III), а также металлического железа) молекула галогена поляризуется и приобретает в результате свойства кислоты Льюиса (ср. разд. Г, 4.1.2). Таким образом электрофильное замещение значительно облегчается:

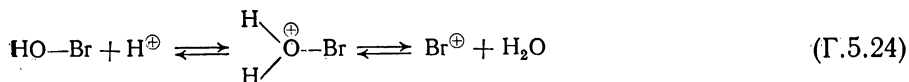


Высокие энтропии активации таких реакций галогенирования указывают на то, что катализатор специфически связывается, образуя переходный комплекс (ср. разд. В, 3), как это показано на схеме (Г.5.22). Реакционная способность галогенов возрастает от иода к хлору.

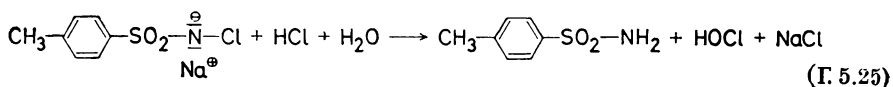
Галогенирование протекает очень энергично, если использовать свободные галоген-катионы, например при хлорировании хлором в присутствии хлората серебра:



Кислоты типа хлорноватистой в кислой среде дают также галоген-катионы:



Такие кислоты образуются, например, при реакции галогена с водой (напишите схему реакции!). Источником хлорноватистой кислоты может служить хорошо дозируемый хлорамины Т в кислом растворе:



Реакционная способность элементарного иода в реакциях замещения в ароматическом ядре незначительна, так что прямое иодирование возможно только для фенола и ароматических аминов. Добавление окислителей (концентрированная серная кислота, азотная кислота или окись ртути), которые необходимы для образования иод-катионов соответственно для связывания образующегося свободного иодистого водорода, также способствует прямому иодированию инертных ароматических соединений.

Практическое значение реакций галогенирования ограничено тем, что большинство ароматических соединений дает смеси различных изомерно замещенных продуктов галогенирования, которые, как правило, трудно разделить.

При галогенировании алкилароматических соединений приходится, кроме этого, считаться с конкурирующей реакцией радикального замещения в боковой цепи (ср. разд. Г.1.5). Эмпирически установлены условия, необходимые для преимущественного протекания галогенирования в ядро или боковую цепь; они сформулированы ниже.

Нагревание до температуры кипения, солнечный свет → галогенирование боковой цепи;

Охлаждение, катализатор → галогенирование ядра.

При отсутствии переносчика галогенов в условиях, которые способствуют радикальным реакциям, галогенирование протекает преимущественно в боковую цепь.

В лабораториях проще всего осуществить бромирование. Каким образом необходимо учитывать различие в реакционной способности ароматических соединений¹⁾ при выборе условий галогенирования, видно на примере приведенной ниже общей методики бромирования. Так, например, бромирование реакционноспособных соединений (фенолов, их простых эфиров, аминов) нужно проводить в разбавленном растворе при низкой температуре, если необходимо получить монозамещенные производные. В этом случае удобно вводить бром в реакционную смесь, распыляя его при помощи тока воздуха, проходящего через промывную склянку с бромом.

¹⁾ Скорости хлорирования фторбензола и анизола различаются в 10^7 раз.

Бромирование ароматических соединений элементарным бромом

Продукт реакции	Исходное соединение	Вариант	Т. кип. ^a , °C	Т. пл. °C	n_D^{20}	Выход, %	Примечания
<i>m</i> -Бромнитробензол	Нитробензол	A	138(18)	56 (разб. этанол)		60	Работать при 145—150 °C
2-Бром-4-нитротолуол	4-Нитротолуол	A		77 (разб. этанол)		80	Работать при 120—130 °C
<i>m</i> -Бромбензойная кислота	Бензойная кислота	A		155 (вода)	1,5598	70	Перегонять на 30-сантиметровой колонке
Бромбензол (+ <i>n</i> -дибромбензол)	Бензол	B	156; 54(20)			65	Вигре. Остаток содержит <i>n</i> -дибромбензол. Т. пл. 89 °C, (этанол)
<i>n</i> -Бром- <i>трет</i> -бутилбензол	<i>трет</i> -Бутилбензол	B	105(14)		1,5309 ¹	75	
Броммезитилен	1,3,5-Триметилбензол (мезитилен)	B	105(16)		1,5527 ¹	40	
1-Бром-2-метилнафталин	2-Метилнафтин	B	155(14)		1,6487	80	
<i>n</i> -Броманизол	Анизол	B	108(20)		1,5605	75	
<i>n</i> -Бромфенол ^г	Фенол	B	122(15)	63 (хлороформ)		60	Часто кристаллизуется лишь при охлаждении твердым CO ₂ в метаноле
2,4-Дибромфенол ^г	Фенол	B	154(11)	40		70	

^a Цифры в скобках указывают давление (мм рт. ст.), которому соответствует данная температура кипения.

^б Работать при 140—150 °C; после двухчасового нагревания при 150 °C перемешивают еще 3 ч при 260 °C; не перегонять с водным паром! Продукт реакции растворяют в растворе соды, фильтруют и осаждают разбавленной соляной кислотой.

Работать в темноте: использовать 0,6 моля брома. Неочищенный продукт представляет собой соединение, бромированное в боковую цепь, этот бром отщепляется при гидролизе. Поэтому после промывания нагревают 3 ч с обратным холодильником с 100 мл 10%-ного спиртового раствора едкого калия, выливают в 400 мл воды, отделяют, промывают до нейтральной реакции по универсальному индикатору и перегоняют.

^г *Осторожно!* При обработке не промывать реакционную смесь щелочью! Соединение обладает отвратительным и очень устойчивым запахом.

^д При 25 °C.

Общая методика бромирования ароматических соединений элементарным бромом (табл. 72).

Внимание! Осторожно при работе с бромом (разд. Е). Капельная воронка должна быть хорошо укреплена (плотность брома 3,14 г/см³)!

Бромирование 0,5 моля ароматического соединения проводят в трехгорлой колбе на 250 мл, снабженной мешалкой, обратным холодильником, внутренним термометром и капельной воронкой. Выделяющийся бромистый водород растворяют в воде и далее проводят бромирование бромистоводородной кислотой, кипящей при постоянной температуре (ср. разд. Г, 1.5.2).

Целесообразно перед синтезом высушить бром, встряхивая его с концентрированной серной кислотой.

А. Инертные соединения. 0,6 моля галогенируемого соединения нагревают с 4 г порошка железа (лучше всего восстановленного железа) при перемешивании до 100—150°C (см. табл. 72) и при этой температуре добавляют 0,35 моля брома; из холодильника должно улетучиться минимальное количество брома. Для сокращения потерь брома трубку капельной воронки опускают почти до поверхности жидкости. По окончании добавления реакционную смесь перемешивают еще 1 ч при указанной температуре и затем вводят таким же способом еще 4 г восстановленного железа и 0,35 моля брома. После перемешивания в течение 2 ч при 150°C продукт реакции отгоняют с водяным паром (должно быть не менее 2 л дистиллята), экстрагируют метиленхлоридом или четыреххлористым углеродом, тщательно промывают 10%-ным раствором едкого натра и водой и отгоняют растворитель. Остаток перегоняют или перекристаллизуют.

Б. Соединения средней реакционной способности. К 0,5 моля ароматического соединения и 1 г порошка железа добавляют по каплям при хорошем перемешивании и комнатной температуре 0,5 моля брома. Если после добавления небольшого количества брома через некоторое время, необходимое для индукционного периода, бромистый водород не выделяется, то реакционную смесь можно осторожно подогреть до 30—40°C. Когда реакция начинается, продолжают работать при комнатной температуре. Реакционную смесь оставляют на ночь, затем ее промывают водой, в которую добавлено немного бисульфита натрия, 10%-ным раствором едкого натра, снова водой и перегоняют в вакууме.

В. Реакционноспособные соединения. Растворяют 0,5 моля ароматического соединения в 200 мл четыреххлористого углерода, раствор охлаждают до 0°C и при хорошем перемешивании медленно, по каплям прибавляют 0,4 моля брома (или соответственно больше, если должно быть введено большее число атомов брома) в 50 мл четыреххлористого углерода; температура должна постоянно поддерживаться при 0—5°C (смесь поваренной соли со льдом). После того как бром добавлен, перемешивание продолжают еще 2 ч при 0—5°C, доводя реакцию до конца. Обработка, как в варианте Б.

Реакцию можно проводить в полумикромасштабе, особенно если не образуются трудноразделяемые изомеры и продукт реакции твердый.

Бромирование фенола (методика для качественного анализа). 7,5 г бромистого калия растворяют в 50 мл воды и добавляют 5 г брома. Этот раствор добавляют по каплям при встряхивании к 0,5 г фенола, пока не появится устойчивая светло-желтая окраска реакционной смеси. После добавления 20 мл воды отсасывают бромированный продукт, промывают разбавленным раствором бисульфита натрия и перекристаллизуют из этанола или из водного этанола.

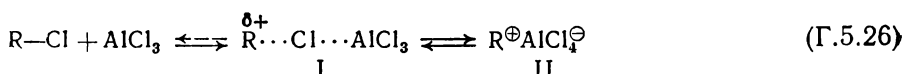
Бромирование ацетофенона в присутствии хлорида алюминия, который предотвращает бромирование боковой цепи: Пирсон Д. Х., Поп Х., Харгров У. В сб.: Синтезы органических препаратов. Сб. 12. Пер. с англ. — М.: Мир, 1964, с. 11.

В промышленности в качестве галогенирующего средства применяют главным образом хлор, причем получают в больших количествах прежде всего хлорбензол и некоторые хлорфенолы.

Хлорбензол перерабатывают преимущественно на фенол (разд. Г.5.2.2) и ДДТ (разд. Г.5.1.7.5). *n*-Дихлорбензол, получающийся также при хлорировании бензола, применяют как средство борьбы с насекомыми (особенно против моли). 2,4-Дихлор- и 2,4,5-трихлорфенолы служат исходными соединениями для получения соответствующих хлорфеноксикислот (ср. стр. 271), которые находят применение в качестве средств для уничтожения сорняков. Пентахлорфенол представляет собой важное средство для защиты древесины. Моно- и полихлорбензолы являются, кроме того, промежуточными продуктами производства красителей в фармацевтической промышленности.

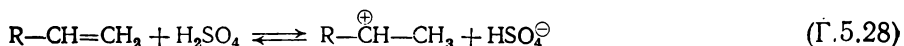
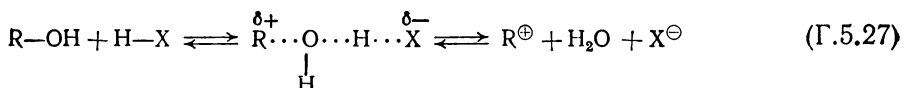
5.1.6. Алкилирование по Фриделю — Крафтсу

Подобно галогенам, алкилгалогениды могут быть так сильно поляризованы кислотами Льюиса (хлоридами алюминия и цинка, трифторидом бора и др.), что они становятся способными к электрофильному замещению в ароматическом ядре:



(Напишите схему реакции алкилирования!)

Поляризация связи $\text{R}-\text{X}$, происходящая с образованием комплекса [схема (Г.5.26)], возрастает от первичных к третичным алкилгалогенидам¹⁾ (почему?), следовательно, электрофильная активность алкилгалогенидов увеличивается в этой же последовательности. Реакционная способность уменьшается от алкилфторида к алкилиодиду (ср., однако, ацилирование по Фриделю — Крафтсу, разд. Г.5.1.7.1), так как образование комплекса с катализатором затрудняется с ростом радиуса галогена. Наряду с алкилгалогенидами в качестве алкилирующих средств применяют алкилтозилаты, спирты и олефины:



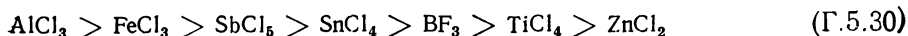
Реакция с олефинами протекает в соответствии с правилом Марковникова.

¹⁾ Комплексы с первичными алкилгалогенидами отвечают, по-видимому, сильнополяризованной форме, а поляризация третичных алкилгалогенидов приводит к образованию ионной пары II, где имеются сольватированные, а не свободные ионы [см. схему (Г.5.26)].

При алкилировании олефинами или спиртами в качестве катализаторов обычно применяют протонные кислоты. Их активность падает в ряду



Каталитическое действие кислот Льюиса тоже различно:



Согласно последним данным, кислоты Льюиса, вероятно, действуют только в виде протонных кислот; последние образуются в присутствии воды, спиртов или галогеноводородов, например:



Указанные последовательности активностей нельзя считать абсолютными, так как активность катализатора зависит также от условий реакции и строения взаимодействующих соединений.

Спирты требуют в качестве катализатора по меньшей мере молярных количеств кислот Льюиса (так как вода, образующаяся при реакции, дезактивирует эквимольные количества катализатора), в то время как при замещениях с участием алкилгалогенидов и олефинов достаточно добавлять незначительные количества катализатора.

В лабораториях алкилирование по Фриделю — Крафтсу имеет ограниченное значение, так как обычно при этой реакции образуются неоднородные продукты, что обусловлено следующими причинами:

а) Образующийся продукт алкилирования имеет более сильные основные свойства, чем исходное соединение, поэтому дальше преимущественно алкилируется продукт. Если хотят получить продукты моноалкилирования, то берут большой избыток ароматического соединения.

б) Как и сульфирование, реакция алкилирования по Фриделю — Крафтсу обратима.

Обычные правила ориентации соблюдаются здесь поэтому только до тех пор, пока процесс протекает при кинетически контролируемых условиях (см. разд. В.3.2). Следовательно, реакция должна быть вовремя прервана, что удастся только в том случае, если скорость реакции можно поддерживать небольшой, т.е. если работают при мягких условиях (при низкой температуре и с малыми количествами катализатора) (см. общую методику). Напротив, при термодинамическом контроле, т.е. при более высоких температурах, продолжительном времени реакции и больших количествах катализатора, алкилирование замещенных ароматических соединений часто приводит преимущественно к *мета*-замещенным продуктам. Например, при метилировании толуола метилхлоридом образуется при 0°C 27%, при 55°C 87% и при 106°C 98% *м*-ксилола. Кроме того, имеет место дезалкилирование и переалкилирование, особенно при применении сильнодействующих катализаторов. Если обрабатывают, например, *п*-ксилол хлоридом алюминия, то наряду с *о*- и *м*-ксилолами получают также бензол, толуол, триметилбензол и др. При алкилировании в присутствии серной или фтористоводородной кислот, трифторида бора или других мягких катализаторов эти побочные реакции наблюдаются в незначительной степени.

в) Даже при мягких условиях проведения реакции первичные и вторичные алкилгалогениды дают преимущественно вторичные или третичные алкилароматические соединения. Это становится понятным для условий, приближающихся к S_N1 -реакции [ср. схему (Г.2.4)]¹⁾; перегруппировки можно избежать, если работать при низких температурах.

Алкилирование *n*-олефинами ведет к смеси вторичных арилалканов, так как промежуточно образующийся карбкатион изомеризуется согласно схеме (Г.4.14).

Перегруппировки могут претерпевать также алкильные группы, уже находящиеся в ароматическом кольце в качестве заместителей. Однако такие превращения протекают только в жестких условиях.

Поскольку синтез связан с перечисленными выше осложнениями, далее приведена методика для замещения бензола. Относительно хорошо реагируют также фенолы и их простые эфиры, в то время как алкилирование ароматического кольца, характеризующегося незначительной основностью (например, нитробензола и пиридина), не происходит.

Общая методика алкилирования бензола по Фриделю — Крафтсу (табл. 73). Реакцию проводят в трехгорлой колбе на 1 л, снабженной мешалкой, внутренним термометром, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, отвод от которой ведет непосредственно в вытяжной шкаф. В реакционную колбу помещают:

А. При действии алкилгалогенидов: 5 молей свободного от тиофена сухого бензола (см. разд. Е), 0,1 моля безводного хлорида алюминия.

Б. При действии спиртов: 5 молей свободного от тиофена бензола, 1 моль безводного хлорида алюминия.

В. При действии олефинов: 5 молей сухого бензола, 1 моль концентрированной серной кислоты.

К содержимому колбы прибавляют по каплям при перемешивании 1 моль алкилирующего средства. При этом приливают сначала несколько миллилитров без охлаждения и ждут, пока реакция не начнется. Затем при охлаждении ледяной водой прибавляют по каплям остаток таким образом, чтобы температура в колбе не превышала 20 °C.

Часто реакционная смесь образует два слоя. Перемешивание продолжают в течение ночи или до окончания выделения хлористого водорода; затем содержимое колбы выливают на лед. Органическую фазу промывают водой, раствором соды и снова водой до нейтральной среды и сушат сульфатом магния. Растворитель отгоняют и остаток либо фракционируют на 20-сантиметровой колонке Вигре, либо перекристаллизовывают.

Четыреххлористым углеродом бензол алкилируется в зависимости от стехиометрического соотношения до трифенилхлорметана (трифенилметилхлорида, тритилхлорида) или дифенилдихлормета-

¹⁾ Электрофильное ароматическое замещение при действии алкилгалогенидов можно также рассматривать как нуклеофильное замещение алкилгалогенида ароматическими соединениями в качестве оснований (ср. табл. 28).

Таблица 73

Алкилирование бензола по Фриделю — Крафтсу

Продукт реакции	Алкилирующее средство	Вариант	Выход, %	Т. кип. и т. пл., °С	n_D^{20}
Изопропилбензол (кумол) ^а	<i>n</i> -Пропилхлорид <i>n</i> -Пропилбромид Изопропилхлорид Изопропилбромид Изопропиловый спирт Пропилен ^б	А Б В	80 50 75	Т. кип. 152	1,4915
<i>трет</i> -Бутилбензол	<i>Трет</i> -Бутилхлорид <i>Трет</i> -бутилбромид <i>Трет</i> -Бутиловый спирт Изобутилен ^б	А Б В	60 80 60	Т. кип. 169	1,4926
втор-Бутилбензол ^а	<i>n</i> -Бутилхлорид <i>n</i> -Бутилбромид 2-Хлорбутан 2-Бромбутан <i>втор</i> -Бутиловый спирт	А Б	60 60	Т. кип. 173	1,4901
Циклогексилбензол	Циклогексен	В	65	Т. кип. 110 (10 мм рт. ст.); т. пл. 8	1,5260

^а Наряду с данным соединением при алкилировании с помощью *n*-алкилгалогенидов получают немного *n*-алкилбензола.

^б Газообразный олефин. Поэтому сосуд для реакции должен быть снабжен газоподводящей трубой вместо капельной воронки. О дозировании газов см. разд. А,1.6.

на. Если дальнейшую обработку продукта реакции быстро выполнять при низких температурах, то можно изолировать эти галогениды, в противном случае они омыляются (ср. разд. Г,2.5.1) и при этом получают тритиловый спирт или бензофенон.

Получение тритилхлорида. Прибор состоит из трехгорлой колбы емкостью 1 л, мешалки, капельной воронки и холодильника с хлоркальциевой трубкой. К суспензии из 0,6 моля хлорида алюминия хорошего качества в 6 молях сухого, свободного от тиофена бензола (см. разд. Е) прибавляют по каплям 0,4 моля хорошо высушенного четыреххлористого углерода. Перемешивают до тех пор, пока не прекратится выделение хлористого водорода. Затем содержимое колбы выливают при перемешивании на смесь 300 г льда с 300 мл концентрированной соляной кислоты, причем температура не должна быть выше 0°C. Органический слой отделяют, трижды промывают охлажденной на льду разбавленной соляной кислотой и, наконец, ледяной водой. Пока органический слой тритилхлорид находится в соприкосновении с водным, надо работать по возможности быстро, чтобы уменьшить образование тритилкарбинола. После сушки хлоридом кальция растворитель отгоняют и остаток перекристаллизовывают из лигроина с т. кип. 90—100°C с добавкой небольшого количества ацетилхлорида или тионилхлорида.

Более чистый препарат получают перегонкой в высоком вакууме. Т. кип. 170°C (0,4 мм рт. ст.), т. пл. 114°C; выход 75%.

Получение бензофенона. В описанный прибор в методике синтеза тритилхлорида помещают 1,5 моля сухого четыреххлористого углерода и 0,3 моля хлорида алюминия хорошего качества (см. разд. Е). Колбу охлаждают до 10—15 °С и добавляют сразу 2 мл¹⁾ от общего количества 0,7 моля бензола. Когда реакция начнется, поддерживают температуру 5—10 °С и прибавляют по каплям остаток бензола (строгий контроль температуры!). После прибавления всего количества бензола продолжают перемешивание еще 3 ч при 10 °С, а затем оставляют на ночь при комнатной температуре.

Обратный холодильник заменяют нисходящим. Через капельную воронку осторожно прибавляют 250 мл воды (охлаждать не нужно, так как галогенопроизводное все равно должно быть омылено). Избыток четыреххлористого углерода отгоняют. Наконец, для омыления дигалогенида пропускают через раствор в течение 30 мин водяной пар. После охлаждения органический слой отделяют, водный слой экстрагируют еще раз бензолом, объединенные слои промывают водой и сушат сульфатом магния. После отгонки растворителя продукт фракционируют в вакууме. Т. кип. 190 °С (15 мм рт. ст.), т. пл. 48 °С; выход 65%.

С помощью алкилирования по Фриделю — Крафтсу возможна обратимая «защита» различных положений в ароматическом ядре при электрофильном замещении. Для этого вводят третичный бутильный остаток, который, будучи объемным, защищает, кроме того, два соседних с ним *орто*-положения и может быть снова отщеплен в виде изобутилена.

В промышленности реакция Фриделя — Крафтса имеет очень большое значение, особенно если в качестве алкилирующих средств используются олефины. Важнейшие продукты приведены в табл. 74.

Таблица 74

Промышленно важные продукты алкилирования по Фриделю — Крафтсу

Продукт	Применение
Этилбензол	→ Стирол → Полистирол; Буна S
Кумол	→ Гидроперекись кумола → Фенол (см. разд. Г, 1.6)
Додецилбензолы	→ Додецилбензолсульфонаты (см. разд. Г, 5.1.4)
Алкилфенолы (C ₄ —C ₈)	Бактерициды; антиоксиданты → Фенолформальдегидные смолы
Алкилфенолы (C ₁₂ —C ₁₅)	→ Алкилфенилполигликолиевые эфиры (см. табл. 63)
Бутилнафталин	→ Бутилнафталинсульфонат (см. разд. Г, 5.1.4).

5.1.7. Электрофильное ароматическое замещение при взаимодействии с карбонильными соединениями

Такие карбонильные соединения, как альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их производные, а также родственные им соединения, как, например, имидхлориды карбоновых кислот, пред-

¹⁾ При больших загрузках тоже не больше!

ставляют собой кислоты Льюиса, так как имеют полярную карбонильную группу (ср. разд. Г,7) и поэтому в принципе способны к электрофильному замещению ароматических соединений:

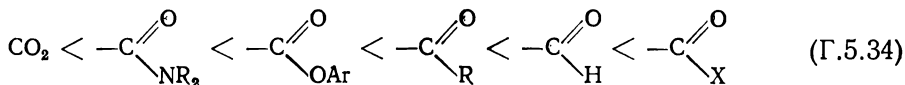


Электрофильная активность этих соединений, однако, относительно невелика и должна быть повышена действием кислот Льюиса или протонных кислот. При этом кислотный катализатор Е [схема (Г.5.33)] атакует атом кислорода карбонильного соединения (или атом азота соединения, аналогичного карбонильному) и, оттягивая электроны, повышает положительный заряд соседнего атома углерода:



В качестве катализаторов применяют соединения, используемые для синтезов по Фриделю — Крафтсу и перечисленные в предыдущем разделе; там обсуждалась их эффективность [см. ряды (Г.5.29) и (Г.5.30)].

Реакционная способность карбонильных соединений возрастает в ряду [подробнее см. (Г.7.3)]¹⁾



где X — галоген, кислотный остаток.

Применение электрофильного ароматического замещения с помощью карбонильных соединений ограничено: ароматические ядра с сильнодезактивирующими заместителями ($-\text{NO}_2$, $-\text{COR}$, $-\text{CN}$) не реагируют вообще, если только действие этих групп не компенсируется дополнительными окси-, алкил-, амино- и другими группами.

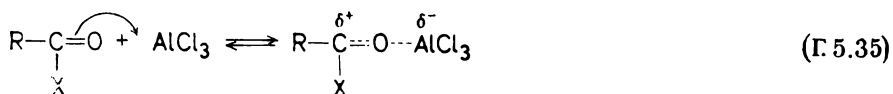
Самые реакционноспособные карбонильные соединения — хлорангидриды кислот — могут еще взаимодействовать по Фриделю — Крафтсу в присутствии очень эффективного хлорида алюминия с относительно инертными галогенидами бензола, в то время как хлорметилирование формальдегидом в присутствии хлористого водорода и хлорида цинка происходит лишь с ароматическими соединениями, имеющими реакционную способность, близкую к бензолу. Формилирование амидами кислот в присутствии хлорокиси фосфо-

¹⁾ Сложные эфиры алифатических спиртов действуют алкилирующе.

ра по Вильсмейеру удается гладко только для полициклических углеводов, фенолов, простых эфиров, фенолов и аминов. Наконец, очень инертная двуокись углерода реагирует без добавления электрофильного катализатора только с самыми реакционноспособными ароматическими соединениями — фенолятами.

5.1.7.1. Ацилирование по Фриделю — Крафтсу

Ацилирование ароматических углеводов по Фриделю — Крафтсу является важнейшим методом синтеза алкилароматических кетонов. В качестве ацилирующего средства применяют галогенангидриды кислот (чаще всего хлорангидриды кислот), ангидриды кислот, а в определенных условиях — карбоновые кислоты. Комплексообразование катализатора Фриделя — Крафтса с реагентом происходит по кислородному атому, обладающему наибольшей основностью:



Можно было бы также допустить, что атом галогена является донором электронов, однако реакционная способность галогенангидридов кислот в реакциях Фриделя — Крафтса увеличивается от фтора к йоду, т.е. она совершенно противоположна реакционной способности алкилгалогенидов (см. разд. Г.5.1.6), что указывает на комплексообразование по кислородному атому.

(Напишите схемы реакций ацилирования для препаративных примеров, следующих после общей методики!)

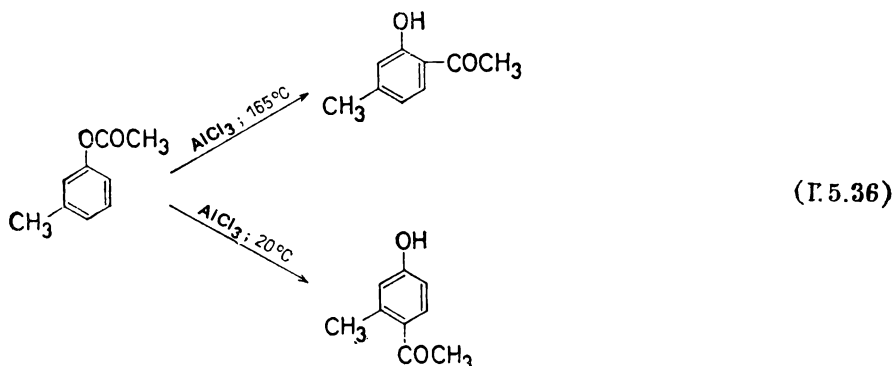
Выбор катализатора определяется реакционной способностью ароматического соединения. Чаще всего применяют хлорид алюминия и только для очень реакционноспособных систем (например, для тиофена) используют хлорид цинка, серную кислоту и др.

Тригалогениды алюминия образуют комплексы и с ацилирующим средством, и с получающимся карбонильным соединением; комплекс с последним в условиях реакции устойчив. Для синтезов по Фриделю — Крафтсу с ацилгалогенидами необходимы поэтому по меньшей мере молярные количества катализатора. При взаимодействии с ангидридами кислот получающаяся кислота связывает еще один моль катализатора, поэтому в целом необходимы по крайней мере два моля. В каждом случае по окончании реакции образовавшийся комплекс кетона с хлоридом алюминия должен быть гидролитически разрушен (соляной кислотой со льдом).

Ацилирование по Фриделю — Крафтсу может применяться к ароматическим углеводородам (в том числе и полициклическим), галогенопроизводным углеводов и реакционноспособным гетероциклическим соединениям (например, тиофену, фурану). Аро-

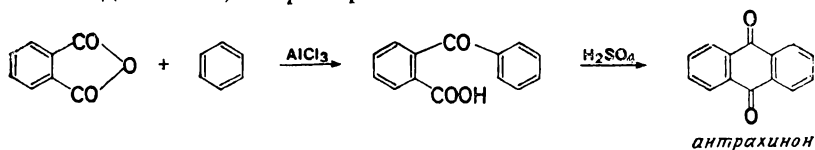
матические амины образуют с катализатором комплекс, который не ацилируется. Если же аминогруппа «защищена» ацелированием, то реакция удается.

Фенолы реагируют неоднозначно, и поэтому для получения ароматических окискетонов предпочитают внутримолекулярную перегруппировку сложных эфиров фенолов в присутствии хлорида алюминия (*перегруппировку Фриса*):



Ароматические ядра с сильнодезактивирующими заместителями, например с нитро-, циан- и карбонильными группами, не могут быть ацилированы по Фриделю — Крафтсу. Поэтому при ацилировании можно не опасаться вторичного замещения и полизамещения.

Наряду с взаимодействием по Фриделю — Крафтсу с простыми хлорангидридами и ангидридами кислот особый интерес представляет взаимодействие с ангидридами дикарбоновых кислот. При этом получают кетокислоты, которые в дальнейшем можно перевести в дикетоны, например:



(Г. 5.37)

Ароилбензойные кислоты могут быть применены для идентификации алкил- и галогенопроизводных (см. разд. Д). [Напишите схему получения 1,4-диоксиантрахинона (хинизарина)!].

Растворителем при ацилировании по Фриделю — Крафтсу может служить избыток ацилируемого углеводорода. Очень часто применяют сероуглерод, так как он практически не влияет на реакционную способность хлорида алюминия. Комплекс образованного ароматического кетона с хлоридом алюминия остается, ко-

нечно, чаще всего в твердой фазе, поэтому при больших нагрузках реакционная смесь с трудом перемешивается и обрабатывается. Кроме того, сероуглерод ядовит и очень легко воспламеняется (уже при 100 °С нагретые предметы вызывают опасность воспламенения; см. также разд. А,1.7.1). В нитробензоле или галогенопроизводных углеводородов (дихлорэтаноле или трихлорэтилене) активность катализатора несколько понижена из-за комплексообразования, но ацилирование по Фриделю — Крафтсу в них можно вести в значительной степени гомогенно. Галогенопроизводные углеводородов можно применять только при температурах < 50 °С, так как в противном случае они сами вступают в реакцию.

В менее полярном 1,2-дихлорэтаноле (этиленхлориде) из нафталина получают α -кетон и, напротив, в сильнополярной среде (нитробензоле) — β -кетон (см. ниже).

Общая методика ацилирования хлорангидридами кислот по Фриделю — Крафтсу (табл. 75).

1 *Внимание! Выделяется хлористый водород. Тяга!*

В трехгорлой колбе на 1 л, снабженной мешалкой, капельной воронкой и хлоркальциевой трубкой, смешивают 400 мл 1,2-дихлорэтана с 1,2 моля тонкорастертого хлорида алюминия и добавляют по каплям при перемешивании и охлаждении ледяной водой 1,05 моля хлорангидрида кислоты. Затем из капельной воронки при охлаждении водой добавляют 1 моль ароматического соединения таким образом, чтобы температура внутри колбы поддерживалась около 20 °С. Реакционную смесь перемешивают еще 1 ч и оставляют на ночь. При ацилировании галогенбензолов нагревают 5 ч при 50 °С, причем ацилируемое соединение используется и в качестве растворителя (общее количество галогенбензола указывается в методике).

Для разложения комплекса кетона с хлоридом алюминия содержимое колбы осторожно выливают на ~500 мл льда; выпадающую гидроокись алюминия переводят в раствор, добавляя небольшое количество концентрированной соляной кислоты. Затем в делительной воронке отделяют органический слой и дважды экстрагируют дихлорэтаном. Объединенные экстракты тщательно промывают водой, 2%-ным раствором едкого натра и снова водой. После сушки поташом растворитель отгоняют, а кетон перегоняют в вакууме.

Приведенная методика пригодна также для полумикросинтезов.

Получение β -нафтилметилкетона ацилированием нафталина в нитробензоле: *Bassilios H. F., Makar S. M., Salem A. Y. Bull. Soc. Chim, France, 1958, 430.*

m-Нитробензофенон из бензола и *m*-нитробензоилхлорида: *Oelschläger H. Arch. Pharmaz. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges., 1957, 290, 587.*

β -Бензоилпропионовая кислота из бензола и малеинового ангидрида: *Сомервилл Л., Аллен К.* В сб.: Синтезы органических препаратов. Сб. 2. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1949. с. 95.

β -Бензоилакриловая кислота из бензола и малеинового ангидрида: *Груммит О., Беккер Х., Миссе К.* В сб.: Синтезы органических препаратов. Сб. 4. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1953, с. 87.

Ацилирование хлорангиридами кислот по Фриделю — Крафту

Продукт реакции	Исходное вещество	Ацилирующее средство	Т. кип. ^а , °С	Т. пл., °С	n_D^{20}	Выход, %
Ацетофенон	Бензол	Ацетилхлорид	94(20)	20	1,5340	70
Пропиофенон	»	Пропионилхлорид	92(11)	21	1,5270	70
Бутирофенон	»	Бутирилхлорид	105(11)	12	1,5202	70
<i>n</i> -Фенилацетофенон	Дифенил	Ацетилхлорид	195—210 (18)	120 (этанол)		60
<i>n</i> -Метилацетофенон	Толуол	»	110(14)		1,5335	70
2,4-Диметилацетофенон	<i>m</i> -Ксилол	»	93(5)		1,5340	75
α -Нафтилметилкетон	Нафталин	»	166(12) ^б			60
<i>n</i> -Метоксинацетофенон	Анизол	»	139(15)	39		60
3,4-Диметоксиацетофенон	Вератрол	»	155(9)	50		60
<i>n</i> -Хлорацетофенон	Хлорбензол	»	118(20)	21		80
<i>n</i> -Бромацетофенон	Бромбензол	»	130(15)	50		80

^а Цифры в скобках указывают давление (мм рт. ст.), которому соответствует данная температура кипения.^б Содержит около 5% β -нафтилметилкетона. Для чистого соединения n_D^{20} 1,6285.

α-Тетралон из бензола и γ -бутиролактона: *Олсон Ц., Бэдер А.* В сб.: Синтезы органических препаратов. Сб. М.: ИЛ, 1956. с. 49.

α-Тетралон из γ -фенилмасляной кислоты: *Мартин Х., Физер Л.* в сб.: Синтезы органических препаратов. Сб. 2. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1949, с. 448.

2-Ацетил- и 2-бензоилтиофены: *Hartough H. D., Kosak A. I. J.* Am. Chem. Soc., 1946, 68, 2639.

Ацилирование ароматических соединений карбоновыми кислотами по Фриделю—Крафту в присутствии полифосфорных кислот¹⁾: *Klemm L. H., Bower G. M. J.* org. Chem., 1958, 23, 344.

Ацилирование ароматических углеводородов фталевым ангидридом (общая методика для качественного анализа). К смеси 0,5 г углеводорода, 0,6 г фталевого ангидрида в 2—3 мл сухого метиленхлорида добавляют при охлаждении льдом 2,5 г хорошо растертого в порошок хлорида алюминия. В зависимости от интенсивности реакции оставляют после этого при комнатной температуре или нагревают с обратным холодильником, пока не перестанет выделяться хлористый водород (около 30 мин). Охлажденный продукт реакции разлагают, добавляя 5 мл смеси концентрированной соляной кислоты и льда, твердый осадок отсасывают и промывают водой. Для очистки растворяют его при нагревании в 5 мл концентрированного раствора соды, кипятят 5 мин с небольшим количеством активированного угля, горячим фильтруют и после охлаждения подкисляют разбавленной (1:1) соляной кислотой по конго красному. Выпавшую арилбензойную кислоту перекристаллизовывают из водного спирта или из смеси толуола с петролевым эфиром

Ацилирование по Фриделю—Крафту галогенангидридами муравьиной кислоты приводит к ароматическим альдегидам. Это, в частности, имеет место при ацетилировании фторангидридом муравьиной кислоты (напишите схему реакции!). Вместо неустойчивого хлорангидрида муравьиной кислоты может быть применена смесь хлористого водорода и окиси углерода в присутствии хлорида алюминия и хлорида меди(I) (синтез Гаттермана—Коха).

Катализирующее действие хлорида меди (I) состоит, вероятно, в том, что она присоединяет окись углерода, образуя нестабильный комплекс (газовый анализ!) При работе под высоким давлением необходимость в этом катализаторе отпадает.

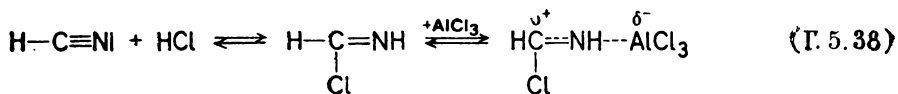
Получение п-толуилового альдегида: *Колеман Дж., Крэг Д.* В сб.: Синтезы органических препаратов. Сб. 2. Пер. с англ. М.: ИЛ, 1949, с. 46.

5.1.7.2. Синтез Гаттермана

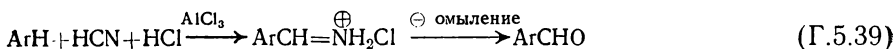
Альдегиды, которые нельзя получить по синтезу Гаттермана—Коха из фенолов и их простых эфиров, часто могут быть легко синтезированы при использовании в качестве формилирующего

¹⁾ См. также: *Улиг Ф., Снайдер Г.* В сб.: Успехи органической химии. Т. 1. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1963, с. 45—93.

агента синильной кислоты и хлористого водорода в присутствии хлорида алюминия или цинка:



Электрофильным агентом здесь является комплекс катализатора с формимидхлоридом. Вследствие этого при синтезе образуется вначале хлоргидрат альдимины, который при нагревании с разбавленными кислотами или основаниями легко гидролизуетс до альдегида:



Совершенно аналогично протекает синтез кетонов по Губену — Гешу, где вместо синильной кислоты применяются нитрилы.

Модификация синтеза Гаттермана по Адамсу избегает безводной синильной кислоты. Последнюю получают при действии хлористого водорода на цианид цинка. Одновременно при этом получается хлорид цинка, активность которого как катализатора бывает достаточна для реакции с более реакционноспособными фенолами. В других случаях надо дополнительно добавлять хлорид алюминия.

Синтез Гаттермана осуществим не только для фенолов и их простых эфиров, но также для некоторых углеводов, таких, как гетероциклические соединения, а именно производные фурана, пиррола и индола (незамещенные соединения не реагируют) или тиофена. При наличии заместителей, дезактивирующих ядро, реакция не идет. Синтез неприменим для ароматических аминов (почему?).

Альдегидная группа вступает (с хорошей избирательностью) обычно в *пара*-положение к активирующей группе и лишь затем в *орто*-положение, если *пара*-положение занято.

Общая методика формилирования фенолов цианидом цинка с хлористым водородом (синтез Гаттермана — Адамса) (табл. 76).

Внимание! Выделяется синильная кислота! Работать под очень хорошо действующей тягой! Противогаз!

В колбу на 250 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и широкой газоподводящей трубкой, помещают 0,05 моля ароматического соединения в 100 мл абсолютного эфира (см. разд. Е) и добавляют 0,1 моля продажного препарата цианида цинка и 0,1 г хлорида калия (для активизации цианида цинка). Газоподводящая трубка должна быть погружена в жидкость. При перемешивании и внешнем охлаждении льдом пропускают в течение 1 ч сильный ток сухого хлористого водорода (см. разд. Е). При этом цианид цинка переходит в раствор, а хлоргидрат альдимины выпадает. Перемешивают еще 0,5 ч и растворитель декантируют. (Осторожно! Синильная кислота! Уничтожать с предосторожностями! См. разд. Е). К твердому остатку при перемешивании добавляют 50 г льда и нагревают на водяной бане при

Таблица 76

Получение альдегидов по синтезу Гаттермана — Адамса

Продукт реакции	Исходное вещество	Т. пл., °С	Выход, %	Примечания
2,4-Диоксибензальдегид	Резорцин	136 (вода)	80	Маточный раствор оставить на 10—15 ч
2-Оксинафтаल्дегид-1	β-Нафтол	80 (50%-ный этанол)	80	При омылении добавить 50 мл этилового спирта. К маточному раствору добавить воды и оставить стоять
4-Оксинафтаल्дегид	α-Нафтол	180 (30%-ный этанол)	75	При омылении в колбу на 500 мл вносят 70 г льда и добавляют 150 мл 50%-ного спирта

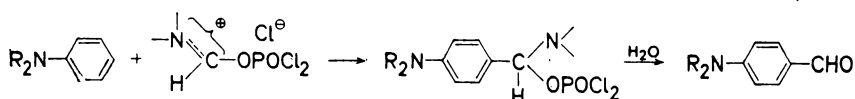
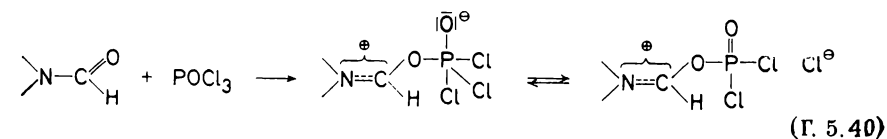
45—55 °С до испарения эфира. (Осторожно! При этом выделяется остаточное количество синильной кислоты!). Для полного омыления имина добавляют спирт (см. табл. 76), кипятят короткое время и охлаждают ледяной водой; при этом выпадает образовавшийся альдегид. Его перекристаллизовывают из воды или водяного спирта с добавлением активированного угля.

2,4,6-Триметилбензальдегид: *Фьюзон Р. и др.* В сб.: Синтезы органических препаратов. Сб. 3. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1952. с. 17.

Формилирование менее реакционноспособных фенолов и их простых эфиров *смесью цианида цинка, соляной кислоты и хлорида алюминия:* *Adams R., Montgomeri E.* J. Am. Chem. Soc., 1924, **46**, 1518.

5.1.7.3. Синтез Вильсмейера

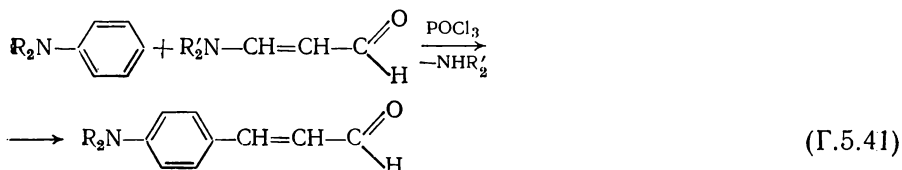
При синтезе Вильсмейера в качестве формирующего агента применяют амиды муравьиной кислоты. Особенно часто применяют диметилформамид и N-метилформанилид. N-Метилформанилид несколько реакционноспособнее, чем диметилформамид, хотя последний дешевле. Катализатором обычно служит хлорокись фосфора, образующая с амидом комплекс, который в случае N-метилформанилида был выделен:



Вместо хлорокиси фосфора применяют также фосген (особенно в промышленности).

Синтез Вильсмейера применим к реакционноспособным ароматическим соединениям, особенно к полициклическим соединениям, фенолам, их простым эфирам, а также к реакционноспособным гетероциклическим соединениям, содержащим кислород, серу и азот. В отличие от синтезов Гаттермана, Гаттермана — Коха и Гаттермана — Адамса в эту реакцию также хорошо вступают вторичные и третичные ароматические амины.

Область применения синтеза Вильсмейера в последнее время значительно расширилась, а именно винилологи формамидов¹⁾ с успехом применяют для этой реакции, причем образуются ненасыщенные альдегиды, например:



Растворителями для синтеза Вильсмейера обычно служат бензол, хлорбензол, *o*-дихлорбензол или избыток диметилформамида.

При применении *N*-метилформанилида температура реакции не должна превышать 70 °С, так как в противном случае он перегруппировывается в *p*-метиламинобензальдегид.

Общая методика формилирования по Вильсмейеру (табл. 77).

Внимание! Хлорокись фосфора обладает раздражающим действием! Тяга! Защитные очки!

Реакцию проводят в трехгорлой колбе на 250 мл, снабженной мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, внутренним термометром и канальной воронкой.

К смеси ароматического соединения и *N*-метилформанилида или диметилформамида при хорошем перемешивании и охлаждении ледяной водой прибавляют по каплям хлорокись фосфора так, чтобы температура в колбе не поднималась выше 20 °С. Перемешивание продолжают еще сначала 1 ч при этой же температуре, а затем температуру повышают (указание см. в последней графе табл. 77).

В зависимости от реакционной способности ароматического соединения применяют различные амиды и добавляют разные количества формилирующего комплекса.

Вариант А. 0,2 моля ароматического соединения, 0,3 моля *N*-метилформанилида, 0,3 моля хлорокиси фосфора нагревают 3 ч (температура указана в табл. 77).

Вариант Б. 0,2 моля ароматического соединения, 0,2 моля *N*-метилформанилида, 0,2 моля хлорокиси фосфора нагревают 2 ч при 60 °С.

¹⁾ О принципе винилологии см. разд. Г,7.4.

Альдегиды, полученные по способу Вильсмейера

Продукт реакции	Исходное вещество	Вариант	Т. кип. ^a , °C	Т. пл., °C	n_D^{20}	Выход, %	Примечания
Анисовый альдегид	Анизол	A	135 (16)		1,5731	30	При 60 °C; очищать через бисульфитное соединение
<i>n</i> -Этоксипбензальдегид	Фенетол	A	140 (20)	39		30	То же
2-Метоксинафта-льдегид-1	2-Нафтолметилловый эфир	A	205 (18)	84 (этанол)		65	Добавить 50 мл бензола и нагреть при 80 °C. Продукт реакции растворить в спирте, прокипятить 5 мин с активированным углем и отфильтровать. Некоторое количество альдегида можно выделить дополнительно, добавив к маточному раствору воду
4-Метокси-нафта-льдегид-1	1-Нафтолметилловый эфир	A	201 (10)	34 (этанол)		80	При 80 °C
2,4-Диметоксибен-зальдегид	Диметилловый эфир резорцина	B	110 (0,1)	70 (водн. этанол или лигроин)		85	Т. кип. 165 °C (10 мм рт. ст.)
3,4-Диметоксибен-зальдегид	Вератрол	B	169 (21)	45 (циклогексан)		40	Очищать через бисульфитное соединение
<i>n</i> -Диметиламинобен-зальдегид	N,N'-Диметиланилин	B	166 (17)	73 (водн. этанол)		80	
<i>n</i> -Диэтиламинобенз-альдегид	N,N'-Диэтиланилин	B	124 (2)	41 (водн. этанол)		80	
2,4-Диоксипбензальдегид	Резорцин	B		136 (вода)		40	Работать только с 0,2 моля диметилформамида, так как в противном случае сравнительно легко растворимый в воде альдегид может быть выделен лишь с трудом. Не нагревать
Тиофен-2-альдегид	Тиофен	B	198		1,5888	75	1,5 ч при 35 °C
Индол-3-альдегид	Индол	B		192 (этанол)		90	1 ч при 80 °C
Кориичный альдегид	Стирол	B	129 (20)		1,6195 ^b	30	

^a Цифры в скобках указывают давление (мм рт. ст.), которому соответствует данная температура кипения. При 25 °C.

Вариант В. 0,2 моля ароматического соединения, 0,6 моля диметилформамида (из них только 0,2 моля необходимо для реакции, остальное количество служит растворителем), 0,2 моля хлорокиси фосфора нагревают 3 ч на водяной бане (это не относится к очень реакционноспособным или чувствительным к нагреванию соединениям).

Для разложения комплекса, получающегося в процессе реакции, к реакционной смеси добавляют при охлаждении 200 г льда и нейтрализуют кислоту до pH 6, добавляя 5 н. раствор едкого натра. Твердые выпавшие продукты затем экстрагируют эфиром или отфильтровывают. Объединенные эфирные экстракты нейтрализуют водным раствором бикарбоната и сушат сульфатом натрия. Эфир отгоняют, а остаток очищают перегонкой или перекристаллизацией.

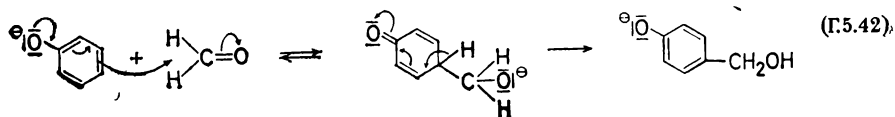
Для некоторых альдегидов простых эфиров фенолов, получающихся лишь с посредственными выходами, рекомендуется очистка через продукт присоединения к бисульфиту (см. табл. 71). Для этого эфирный экстракт встряхивают с 40%-ным раствором бисульфита, выпадающее бисульфитное соединение отсасывают и промывают эфиром. Затем бисульфитный аддукт нагревают с 2 н. серной кислотой, пока не прекратится выделение двуокиси серы, экстрагируют эфиром, нейтрализуют, сушат и перегоняют.

Если вещества получаются с хорошим выходом, то эту методику можно использовать для полумикросинтезов.

Получение антрацен-9-альдегида: *Campaigne E., Archer W. L.* J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 989.

5.1.7.4. Электрофильное замещение при реакциях с формальдегидом

Благодаря своей реакционной способности, а также по пространственным причинам формальдегид весьма склонен к электрофильному ароматическому замещению. С самыми активными ароматическими соединениями (фенолятами) он реагирует даже в отсутствие кислотного катализатора, причем оксиметильные группы вступают в *орто*- и *пара*-положения (оксиметилирование):

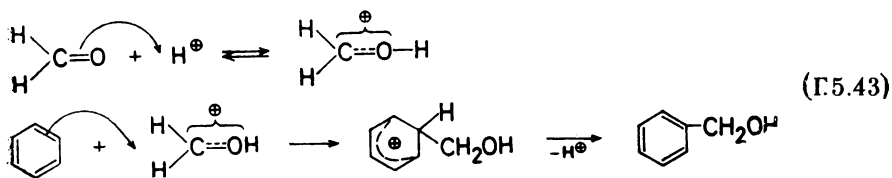


Реакцию трудно остановить на этой стадии; как правило, получают многократно оксиметилированные, а в некоторых условиях высококонденсированные продукты. Поэтому препаративное значение этих реакций незначительно. В промышленности, однако, эти процессы широко используются (резолы, см. ниже).

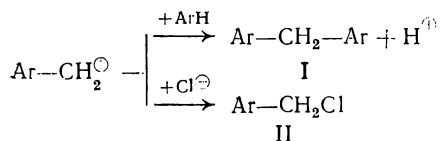
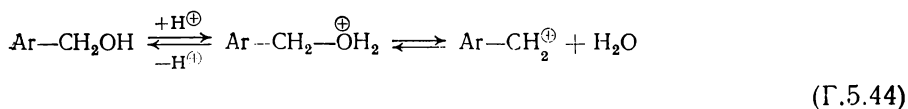
Такие реакционноспособные ароматические соединения, как, например, фенолы и некоторые гетероциклы, могут вступать в реакцию аминометилирования (при взаимодействии с формальдегидом и вторичным амином, ср. реакция Манниха, разд. Г.7.2.5).

В отсутствие кислотных катализаторов формальдегид взаимодействует и с менее реакционноспособными ароматическими ядрами, например с бензолом. Реакции с галогенариллами происходят

уже только при особо жестких условиях и дают неудовлетворительные выходы. При этом реакция протекает по обычному механизму:



Однако в условиях реакции (присутствие кислотных катализаторов) взаимодействие не останавливается обычно на стадии бензилового спирта, а путем алкилирования по Фриделю — Крафтсу еще не замещенного углеводорода образуются диарилметаны I [схема (Г.5.44)]. Если же замещение у ароматического ядра формальдегидом проводят при высоких концентрациях хлористого водорода, то из промежуточно образующегося бензилового спирта путем нормальной $\text{S}_{\text{N}}1$ -реакции получают соответствующий бензилхлорид (хлорметилирование, реакция Блана):



Образование диарилметанов I по схеме (Г.5.44) не всегда можно подавить в условиях хлорметилирования, особенно если применяемое ароматическое соединение очень реакционноспособно. Поэтому фенолы и их простые эфиры должны вводиться в реакцию при соблюдении особых мер предосторожности (разбавление инертным растворителем).

Для более реакционноспособных аренов бывает достаточно каталитического действия хлористого водорода, для реакций с более инертными соединениями, чтобы ускорить процесс, необходимо дополнительно вводить катализатор (серную или фосфорную кислоту, хлорид цинка). Хлорметилирующим агентом может быть также хлордиметиловый эфир.

В присутствии следов кислоты хлорметильные соединения легко переходят в производные диарилметана. (Как это можно объяснить?) Поэтому при перегонке целесообразно добавлять немного твердого бикарбоната натрия.

Таблица 78

Хлорирование ароматических соединений

Продукт реакции	Исходное вещество	Вариант	Т. кип. ^а , °С	n_D^{25}	Выход, %
Бензилхлорид	Бензол	А ^б	70(15)	1,5390 ^в	75
<i>n</i> -Метилбензилхлорид ^г	Толуол	А	90(20)		80
2,4-Диметилбензилхлорид	<i>m</i> -Ксилол	Б	103(12)	1,5371	65
2,5-Диметилбензилхлорид	<i>p</i> -Ксилол	Б	103(12)	1,5368	60
2,4,6-Триметилбензилхлорид	Мезитилен	Б	115(10); 37 (т. пл.)		55
3,4-Диметоксибензилхлорид (вератрилхлорид)	Вератрол	В	103(1); 50 (т. пл.; лигроин)		65

^аЦифры в скобках указывают давление (мм рт. ст.), которому соответствует данная температура кипения.

^бДобавляют 30 г ZnCl₂.

^вПри 20 °С.

^гСодержат 35% *o*-метилбензилхлорида; для чистого вещества n_D^{20} 1,5342.

Общая методика хлорметилирования ароматического ядра (табл. 78).

Внимание! Многие галогенметильные ароматические соединения сильно раздражают кожу и глаза. Тяга! Защитные очки! Резиновые перчатки! При ожогах соответствующие места промыть спиртом. До этого никакие мази не применять, так как они способствуют всасыванию (см. также разд. Г, 1.5.2).

А. Бензол и моноалкилароматические соединения. В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, газоподводящей трубкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, нагревают до 60 °С 4 моля соответствующего соединения (избыток в 3 моля служит в качестве растворителя), 1 моль параформальдегида, 60 г свежеприготовленного плавленного, тонкорастертого порошка хлорида цинка и одновременно при хорошем перемешивании пропускают энергичный ток сухого хлористого водорода (см. разд. Е). Нагревают до прекращения поглощения хлористого водорода (~20 мин) и израсходования основного количества параформальдегида. После охлаждения органический слой тщательно промывают ледяной водой и охлажденным на льду водным раствором бикарбоната натрия. Тщательно сушат поташом и перегоняют в вакууме над небольшим количеством бикарбоната натрия. Часть исходного вещества, взятого в качестве растворителя, перегоняется в виде головного погона.

Б. Ди- и полиалкилбензолы. Смешивают 1 моль углеводорода в пятикратном (по массе) количестве концентрированной соляной кислоты с 1,3 моля параформальдегида или с соответствующим количеством 40%-ного раствора формалина и нагревают 7 ч при 60—70 °С в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и газоподводящей трубкой, причем одновременно пропускают сильный ток хлористого водорода. Отделившееся выпавшее масло растворяют в бензоле и обрабатывают дальше, как описано в варианте А.

В. Простые эфиры фенола. В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, внутренним термометром, газоподводящей трубкой и хлоркальциевой трубкой, рас-

творяют 1 моль простого эфира фенола и 600 мл бензола и при перемешивании и охлаждении (ледяная баня) насыщают сухим хлористым водородом, подерживая температуру 5—10 °С. Продолжая интенсивно перемешивать и пропускать хлористый водород, вносят 1,3 моля параформальдегида. При этом температура не должна подниматься выше 20 °С. После перемешивания в течение 60 мин и пропускания хлористого водорода сливают жидкость с небольшого осадка на дне колбы; бензольный раствор моют и сушат, как описано в варианте А, и перегоняют в вакууме при добавлении бикарбоната натрия (на кончике шпателя).

Если продукт хлорметилирования далее используют для получения соответствующего нитрила (см. разд. Г,2.5.8), то применяют неочищенный продукт, который остается после отгонки бензола в вакууме.

n-Метоксibenзилхлорид (анизилхлорид): Muller A. и а. J. Org. Chem., 1951, 16, 1013.

α-Хлорметилнафталин: Груммит О., Бэк А. В сб.: Синтезы органических препаратов. Сб. 3. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1952, с. 481.

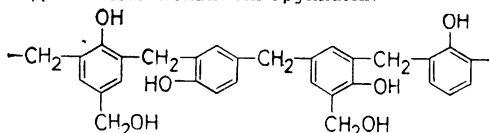
2-Хлорметилтиофен¹⁾: Виберг К., Мак-Шэйн Г. В сб.: Синтезы органических препаратов. Сб. 4. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1953, с. 537.

2-Окси-5-нитробензилхлорид (применение хлордиметилового эфира в качестве исходного соединения для получения формальдегида): Бюхлер К., Кирхнер Ф., Дибел Дж. В сб.: Синтезы органических препаратов. Сб. 3. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1952, с. 478.

Бензилгалогениды, полученные хлорметилированием, очень реакционноспособны (см. разд. Г,2.5.1) и могут быть легко переведены в соответствующие спирты, простые эфиры, нитрилы, кислоты и их производные, амины и альдегиды (реакция Соммле). Кроме того, группа —CH₂Cl может быть восстановлена до метильной группы. Метилирование ароматических соединений этим путем дает меньше побочных продуктов, чем при метилировании по Фриделю — Крафтсу (поскольку реакция хлорметилирования более селективна).

Аналогично хлорметилированию проходит реакция бромметилирования (ток бромистого водорода). С гомологами формальдегида (уксусным, пропионовым, масляным альдегидами) реакции галогеналкилирования большей частью происходят медленнее, поскольку они менее реакционноспособны.

Конденсация формальдегида с фенолами проводится в промышленности в больших масштабах для получения синтетических материалов (фенолформальдегидных смол). При взаимодействии в щелочной среде (сода, аммиак, едкий натр) с избытком формальдегида сначала получают полиоксиметилированные фенолы [см. схему (Г.5.42)] и далее линейные поликонденсаты (резолы) со свободными метильными группами:



(Г.5.45)

¹⁾ Даже при хранении 2-хлорметилтиофена на холоду и в темноте он способен к взрывоподобному разложению, с выделением хлористого водорода.

Они являются термореактивными, т. е. при нагревании у них происходит дальнейшая конденсация, приводящая к сшиванию цепей (*отверждение*). Такие вещества (дюропласты) нерастворимы во всех известных растворителях и не плавятся.

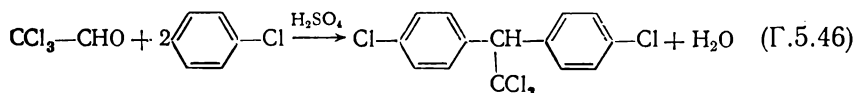
При взаимодействии же фенола с избытком формальдегида в кислой среде получают поликонденсаты (так называемые *новолаки*), которые не содержат свободных метилольных групп и при этом плавятся и не отвердевают (являются термопластическими). Однако при нагревании с гексаметиленetetрамин, который при этом распадается на формальдегид и аммиак, они могут также отвердевать.

Фенолформальдегидные смолы (бакелиты) принадлежат к самым первым пластмассам, полученным в промышленности: их производство и в настоящее время является одним из основных в промышленности пластмасс. Прежде всего они широко используются в качестве прессовочных масс (с такими наполнителями, как древесная мука, текстиль, бумага), литевых смол, а также в качестве исходных веществ для лаков и клеев.

5.1.7.5. Катализируемые кислотами реакции ароматических соединений с другими альдегидами или кетонами

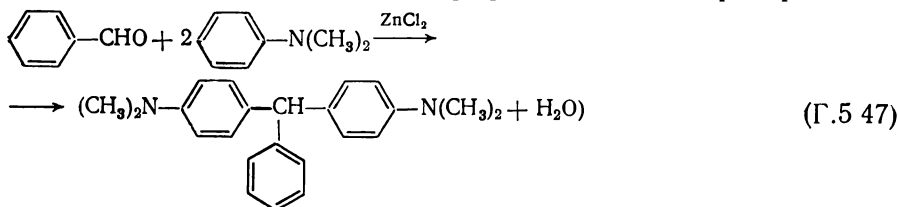
Так же как и формальдегид, при действии кислотных катализаторов могут реагировать с ароматическим ядром и другие альдегиды и кетоны. При этом сначала получают соответствующие замещенные бензиловые спирты, которые при аналогичных условиях превращаются в производные дифенилметана I [см. схему (Г.5.44)].

В качестве примера можно привести промышленно важный синтез контактного инсектицида ди-(*n*-хлорфенил)- β -трихлорэтана (ДДТ):



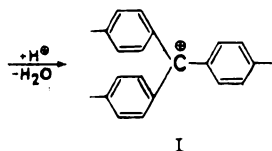
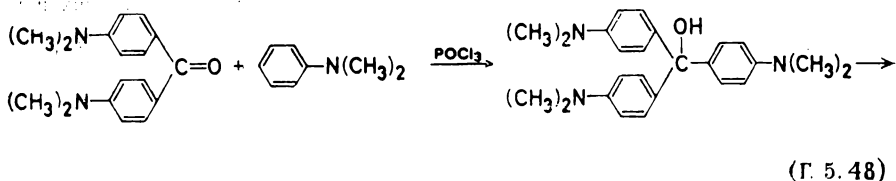
Аналогично из ацетона и фенола в присутствии серной кислоты образуется 2,2-ди(*n*-оксифенил)-пропан(диан), играющий важную роль при получении синтетических материалов (эпоксидных смол, модифицированных фенолформальдегидных смол).

При взаимодействии бензальдегида с ароматическими соединениями образуются производные трифенилметана, например:

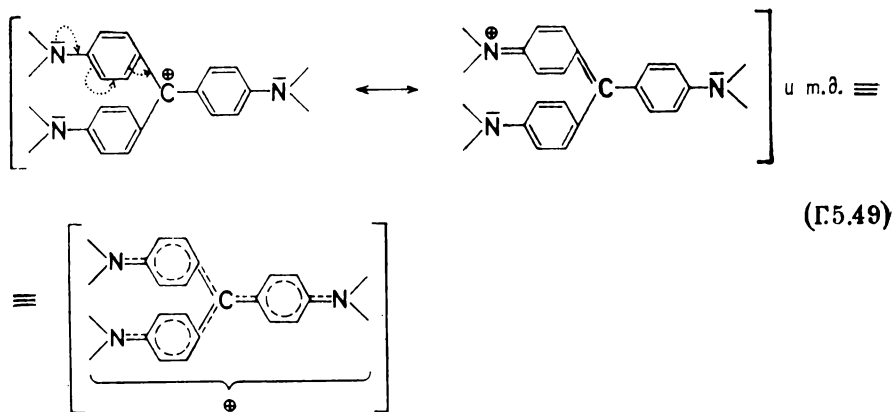


Аналогично реагируют диарилкетоны типа кетона Михлера (в качестве карбонильной компоненты), образуя замещенные тетрафенилметана. Однако обра-

зующийся вначале ион карбения настолько стабилен, что он вполне устойчив как в кислом и нейтральном растворе, так и в кристаллическом виде:



Такая высокая стабильность карбениевого иона объясняется тем, что положительный заряд делокализован по всей молекуле (карбо-иммониевый ион):



Вследствие делокализации π -электронов образующиеся карбениево-иммониевые ионы окрашены (цветные реагенты, основные трифенилметановые красители; см. также разд. А.3.6.1).

О других способах получения красителей трифенилметанового ряда см. учебники по органической химии.

Синтез ди-(*n*-хлорфенил)- β -трихлорэтана (ДДТ). В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, внутренним термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, к смеси 0,3 моля безводного хлораля¹⁾, 0,5 моля хлорбензола и 70 мл концентрированной серной кислоты прибавляют по каплям при 20—25 °С в течение 0,5 ч 50 мл 20%-ного олеума (защитные очки!). Перемешивание про-

¹⁾ Соответствующие количества хлоральгидрата встряхивают в делительной воронке с четырехкратным (по массе) количеством подогретой концентрированной серной кислоты; отделяющийся при этом хлораль используется для данного синтеза.

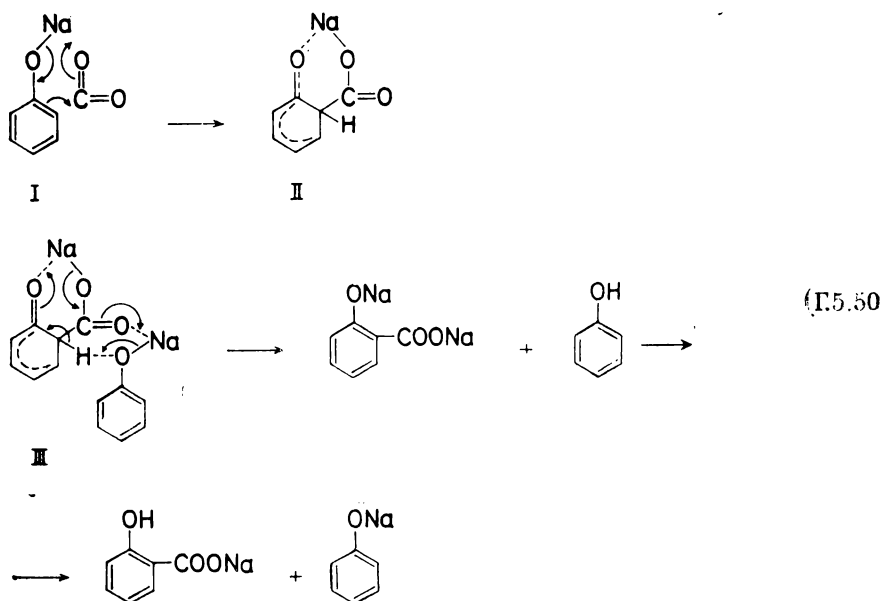
должают еще 4 ч при 30 °С и затем осторожно выливают на ~500 г льда. При этом сначала отделяется вязкое маслянистое вещество, которое затвердевает достаточно быстро при стоянии. Вещество отсасывают, хорошо промывают водой, переносят в фарфоровую чашку, где кипящей водой отмывают от кислоты, тщательно разминая кусочки. Воду сливают декантацией, в заключение продукт перекристаллизовывают из спирта. Т.пл. 108 °С; выход 65%.

Получение кристаллического фиолетового. Смесь 0,02 моля диметиланилина, 0,004 моля 4,4'-бис-(N,N-диметиламино)-бензофенона (кетон Михлера) и 0,01 моля хлорокси фосфора нагревают в пробирке 3 ч на кипящей водяной бане. Синий расплав растворяют в 50 мл воды, подщелачивают 2 н. едким натром и избыточный диметиланилин отгоняют с водяным паром. После охлаждения карбинольное основание отсасывают, промывают водой, тщательно растирают в ступке и тщательно (основательно) кипятят с 50 мл 0,4%-ной соляной кислоты. Горячий раствор фильтруют, краситель высаливают, добавляя тонкорастертую поваренную соль, и перекристаллизовывают из воды. Получаются крупные призмы с бронзовым блеском; выход количественный.

5.1.7.6. Карбоксилирование

Фенолы взаимодействуют даже со слабоэлектрофильной двуокисью углерода с образованием соответствующих фенолкарбоновых кислот. Правда, для этого в случае монофенолов необходимо нагревание, а для получения хороших выходов — повышение давления.

Ниже приведена схема реакции для промышленно важного синтеза салициловой кислоты:



В данном случае реакция происходит по хелатному механизму, где ион натрия играет роль электрофильного катализатора, повышающего полярность связи $C=O$ ($I \rightarrow II$). Фенолят-анион отщепляет протон от соединения II, давая хелатную структуру III. Так образуется динатриевая соль салициловой кислоты — конечный продукт синтеза *Кольбе без давления*. При работе над давлением (*синтез Кольбе — Шмитта*) реакция, как показано на схеме, идет до моонатриевой соли. (Какого максимального выхода можно достигнуть без давления?)

Положение, в которое карбонильная группа вступает в ароматическое кольцо, зависит от щелочного металла, применяемого для образования фенолята, и температуры. Тенденция к образованию хелата уменьшается от лития через натрий к калию, т. е. с увеличением ионного радиуса. Преимущественная *орто*-ориентация в случае фенолята натрия объясняется значительным выигрышем энергии, который получается при образовании хелата. Если ионный радиус металла слишком велик, что затрудняет образование хелата, то карбоксилируется сильно поляризующееся и вследствие этого более реакционноспособное *пара*-положение.

Вторая гидроксильная группа в *орто*- или *мета*-положении делает фенол таким реакционноспособным, что карбоксилирование возможно уже в водном растворе щелочей. Напротив, *мета*-аминогруппа или *пара*-оксигруппа вызывает лишь незначительное повышение реакционной способности кольца. Карбоксилирование может быть осуществлено с гетероциклическими соединениями: пиррол (аналогично фенолу) дает пиррол-2-карбоновую кислоту, карбазол превращается в карбазол-1-карбоновую кислоту.

При карбоксилировании малореакционноспособных фенолов необходимо применять тщательно высушенные феноляты: вода дает с фенолом более прочные хелаты, чем двуокись углерода, вода проявляет также более сильные кислотные свойства, а поэтому в присутствии воды из фенолята выделяется свободный фенол. Кроме того, под действием влаги фенолят комкуется, что также затрудняет его взаимодействие с двуокисью углерода.

Общая методика карбоксилирования фенолов (табл. 79).

А. *Очень реакционноспособные фенолы.* Нагревают 2 ч с обратным холодильником 1 моль фенола с 5 молями бикарбоната калия в 1 л воды. После охлаждения образовавшуюся кислоту осаждают концентрированной соляной кислотой, охлаждают до 0°C, отсасывают и перекристаллизовывают из воды при добавлении активированного угля.

Б. *Фенолы средней активности.* Хорошо смешивают 1 моль соответствующего фенола с 2,5 моля свежепрокаленного карбоната калия. Смесь переносят в автоклав, подают двуокись углерода до давления 24—40 атм и нагревают 6 ч при 130°C. После охлаждения и снятия давления плав растворяют в воде и обрабатывают, как описано выше.

В. *Малореакционноспособные фенолы.* Если должна быть получена *о*-окси-карбоновая кислота, то 1 моль соответствующего фенола смешивают с раство-

Карбоксилирование фенолов (синтез Колябе — Шмита)

Продукт реакции	Исходное вещество	Вариант	Т. пл., °С	Выход, %	Примечания
2,4-Диоксibenзойная зорциловая) кислота	Резорцин	А	213 (разл.)	50	Кислота теряет СО ₂ уже при кипячении с водой, поэтому не перекристаллизовывать, а растворить в растворе бикарбоната калия и осадить кислотой
2,4,6-Триоксibenзойная лота	Флороглюцин	А	Разл. при 60 ^а	30	
2,5-Диокситерфталевая лота	Гидрохинон	Б	197	50	
<i>n</i> -Аминносалициловая кислота	<i>m</i> -Аминофенол	Б	151 (т. пл. хлоргидрата 222)	70	Щелочной раствор подкислить концентрированной НСl до изменения окраски конго красного. (При подкислении до рН 1 выкристаллизуется хлоргидрат). Для очистки осаждают из раствора бикарбонатом натрия
Салициловая кислота	Фенол	В	159	70	Применять натриевую соль. Нагревать 24 ч
<i>n</i> -Оксибензойная кислота	»	В	214	70	Применять калиевую соль. Нагревать 12 ч
β -Нафтол-3-карбоновая лота	β -Нафтол	В	216	60	Применять натриевую соль. Нагревать 24 ч

^а Декарбоксилируется, так что расплав соответствует уже флороглюцину [т. пл. 219 °С (возгон)].

ром 1,05 моля едкого натра в 100 мл воды. Для *пара*-карбоксилирования берут такое же количество едкого кали. Упаривают в вакууме досуха и выдерживают еще 4 ч на масляной или металлической бане при 150 °С. Твердый остаток растирают в порошок, переносят в автоклав и подают двуокись углерода до давления 5 атм. Затем нагревают 24 ч (или 12 ч; см. табл. 79) при 190 °С, причем время от времени возобновляют подачу углекислоты, поддерживая давление примерно постоянным. После охлаждения автоклава давление снимают и далее обрабатывают, как описано выше.

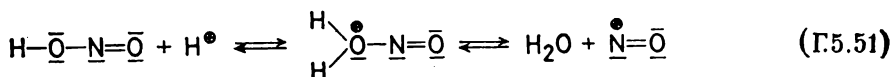
Наряду с салициловой кислотой, которую в значительной степени перерабатывают в лекарственные препараты (салол, аспирин) и красители, в промышленности путем карбоксилирования соответствующих фенолов получают также 2-окси-4-аминобензойную кислоту [*п*-аминосалициловую кислоту (ПАСК) — средство против туберкулеза], 2-оксинафталин-3-карбоновую кислоту (для красителей типа нафтола AS) и другие кислоты.

О получении терефталевой кислоты, применяемой в производстве для приготовления полиэфирных синтетических волокон, см. учебники по органической химии.

5.1.8. Нитрозирование

Нитрозирование представляет собой электрофильное ароматическое замещение атома водорода на нитрозогруппу при взаимодействии с азотистой кислотой.

Реакция аналогична нитрованию азотной кислотой. Подобно иону нитрония при нитровании, при нитрозировании в качестве электрофильного агента выступает, по-видимому, нитрозил-катион NO^+ :



Поскольку ион NO^+ не может существовать при больших концентрациях, то нитрозирование возможно только для реакционно-способных ароматических систем (фенолы, третичные ароматические амины). Оно дает преимущественно *пара*-замещенные продукты. *п*-Нитрозофенол — хинонмонооксим — таутомерные формы:

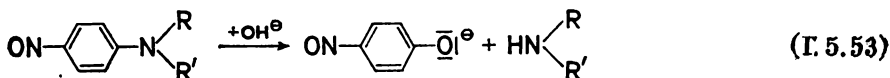


Первичные и вторичные ароматические амины с азотистой кислотой реагируют по атому азота (образование солей диазония из первичных или N-нитрозаминов из вторичных аминов; см. разд. Г.8.2.1). При действии минеральных кислот N-нитрозамины перегруппировываются в C-нитрозосоединения.

Получение *p*-нитрозо-*N,N*-диметиланилина. В химический стакан на 25 мл помещают 4 мл концентрированной соляной кислоты и 10 г льда; к этой смеси добавляют 10 ммоль диметиланилина. Затем медленно при охлаждении на ледяной бане и перемешивании приливают раствор 12 ммоль нитрита натрия в 3 мл воды, причем температура не должна быть выше 5°C. Окислы азота не должны выделяться. После охлаждения в течение 15 мин на ледяной бане желтый осадок солянокислой соли¹⁾ отсасывают или центрифугируют и промывают охлажденной на льду разбавленной соляной кислотой, а затем спиртом. Т.пл. 177°C (разл.).

Для получения свободного основания хлоргидрат осторожно подщелачивают разбавленным раствором соды. Экстрагируют эфиром, пока эфирные вытяжки не будут больше окрашиваться в зеленый цвет, и упаривают эфирный раствор до начала кристаллизации основания изумрудно-зеленого цвета. Т.пл. 88°C (эфир или петролейный эфир); выход 95%.

Нитрозирование диалкиланилинов используется для синтеза чистых диалкиламинов (нуклеофильное ароматическое замещение, см. ниже):

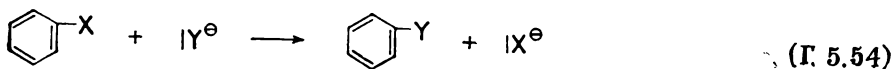


[Уясните себе, что речь идет о гидролизе фенолога амида азотистой кислоты. (О принципе винилологии и фенологии см. разд. Г.7.4).]

Нитрозогруппа является сильным хромофором, поэтому нитрозосоединения в свободном, мономерном состоянии окрашены в синий или зеленый цвет (см. разд. А.3.6.1).

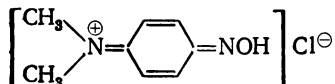
5.2. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ У АРОМАТИЧЕСКОГО ЯДРА

Ароматические соединения, имеющие систему конъюгированных двойных связей, являются основаниями Льюиса. Поэтому обмен заместителей под действием нуклеофильных агентов (например, введение окси- или аминогруппы) удастся в целом значительно труднее, чем электрофильное замещение:



При нуклеофильной реакции заместитель X отщепляется вместе со связывающей парой электронов. Поэтому имеет весьма существенное значение, какую частицу может он образовать: энергетически бедный анион или незаряженную молекулу. Это важно при замене галогена (\longrightarrow Галоген-анион), сульфоксила (\longrightarrow Сульфит-ион), диазониевой группы (\longrightarrow Молекулярный азот) и в других

¹⁾ *n*-Нитрозосоединения вторичных и третичных ароматических аминов дают с минеральными кислотами нейтральные соли, имеющие хиноидную структуру:

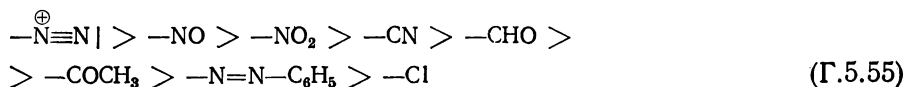


аналогичных случаях, которые сравнительно легко протекают нуклеофильно. И, напротив, нуклеофильное замещение атома водорода протекает с трудом и удается, как правило, только в том случае, если сильноосновной и реакционноспособный гидрид-анион, образующийся в реакции, может быть переведен, например окислением, в нейтральную частицу.

Нуклеофильная замена диазогруппы рассмотрена в разд. Г,8.3.

5.2.1. Нуклеофильное замещение у активированных ароматических колец

—*I* и —*M*-Заместители, которые понижают основность ароматического ядра, а потому затрудняют электрофильное замещение (см. разд. Г,5.1.2), чрезвычайно благоприятствуют нуклеофильному замещению. Активирующее действие этих заместителей особенно велико в том случае, если они находятся в *орто*- или *пара*-положении к замещаемой группе, и идет параллельно с их электроноакцепторностью:



В ароматических структурах, активированных таким образом, водородный атом и другие заместители уже в мягких условиях могут быть заменены (см. препаративные примеры) на окси-, алкокси-, амино-, меркапто- и другие группы.

Если в качестве нуклеофильного агента используют анион диметилсульфоксида $\ominus\text{CH}_2-\text{SO}-\text{CH}_3$ или метилендиметил оксисульфур $\ominus\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{S}}(\text{CH}_3)_2$ (см. также разд. Г,3.1.5), то возможно,

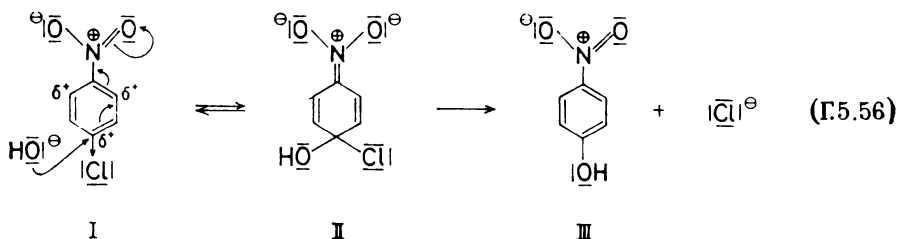


например, метилирование хинолина, изохинолина, акридина и нитробензола. В качестве уходящих групп — анион метилсульфениловой кислоты или диметилсульфоксид. (Напишите реакцию метилирования хинолина в положение 4!)

В то время как, например, хлорбензол может быть гидролизован до фенола только при очень жестких условиях (см. разд. Г,5.2.2), замена галогена в *о*- или *п*-хлорнитробензоле удается уже при действии раствора карбоната натрия при 130 °С. Наконец, пикрилхлорид (2,4,6-тринитрохлорбензол) имеет такую же реакционную способность, как и хлорангидрид кислоты.

Нуклеофильное замещение у таких гетероциклов, как пиридин и хинолин (аналоги нитробензола), по вышеперечисленным причинам проходит так же легко.

Механизм нуклеофильного замещения у активированных ароматических структур, соответствующий *механизму присоединения — элиминирования*, разберем на примере технически важного гидролиза *p*-хлорнитробензола:



Реакция в некоторой степени напоминает бимолекулярное нуклеофильное замещение (S_N2) у алифатических соединений. Она протекает в целом также бимолекулярно, причем образование аниона II является самой медленной стадией. Однако анион II в отличие от продуктов при S_N2 -реакциях и по аналогии с σ -комплексом при электрофильном замещении оказывается не переходным состоянием, а подлинным промежуточным соединением. Скорость реакции зависит поэтому как от плотности электронов нуклеофильного агента (здесь это OH^-), так и от оттягивания электронов от реакционного центра ароматического кольца. Появление положительного заряда у реакционного центра происходит под влиянием активирующих заместителей (в приведенном примере это нитрогруппа в *para*-положении) и под действием атакующей группы (хлор). Согласно вышеизложенному, галогены в активированных ароматических структурах могут быть заменены в общем с возрастающей легкостью в последовательности $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} \ll \text{F}$. Этот ряд коренным образом отличается от ряда, найденного для S_N2 -реакций ($\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} \gg \text{F}$). Там отщепление галогена протекает одновременно с присоединением нуклеофильного реагента, чего не происходит в данном случае.

Реакционная способность соответствующих нуклеофильных агентов увеличивается с их нуклеофильной силой.

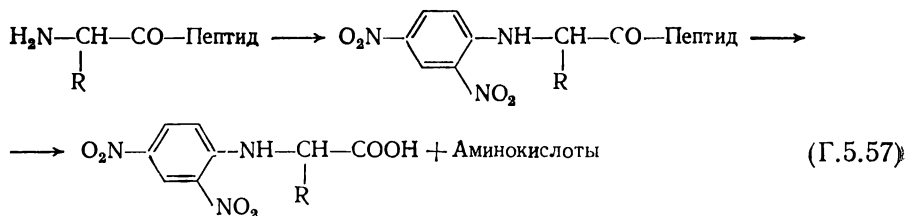
Особенно важным в препаративном и техническом отношении являются нуклеофильные замещения у активированных арилгалогенидов.

Напишите схемы следующих реакций:

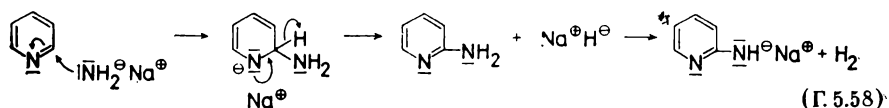
2,4-Динитрохлорбензол $\xrightarrow{\text{OH}^-}$ 2,4-Динитрофенол ($\xrightarrow{\text{HNO}_3}$ Пикриновая кислота);

2,4-Динитрохлорбензол $\xrightarrow{\text{N}_2\text{H}_4}$ 2,4-Динитрофенилгидразин;
n-Нитрозо-*N,N*-диалкиланилины \rightarrow Диалкиламин + *n*-Нитрозофенол [см. схему (Г.5.53)].

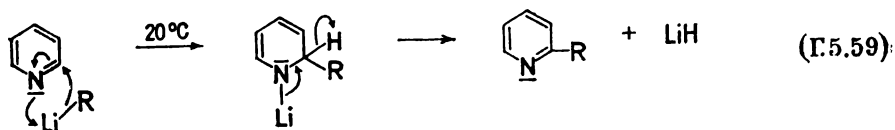
Взаимодействие 2,4-динитрофтор- и 2,4-динитрохлорбензола с аминами, спиртами и меркаптанами можно использовать при идентификации этих соединений. Особенно большое значение это имеет для определения концевых аминокислот в пептидах. Для этого аминогруппу пептида арилируют 2,4-динитрофторбензолом и гидролизуют. Концевая аминокислота в виде 2,4-динитрофенильного производного (ДНФ-производное) может быть легко отделена от других аминокислот и идентифицирована [F. Sanger]:



Из нуклеофильных замещений у активированных ароматических систем, которые протекают при замене атома водорода, особое значение имеет синтез по Чичибабину 2- или 4-аминопиридинов и 2- или 4-аминохинолинов с применением амида натрия. Образующийся при этом гидрид натрия реагирует с активным водородом аминопиридина:



Аналогично протекает алкилирование или арилирование пиридинов или хинолинов под действием литийалкилов и литийариллов. В этом случае при низких температурах даже может быть выделен промежуточный продукт I:

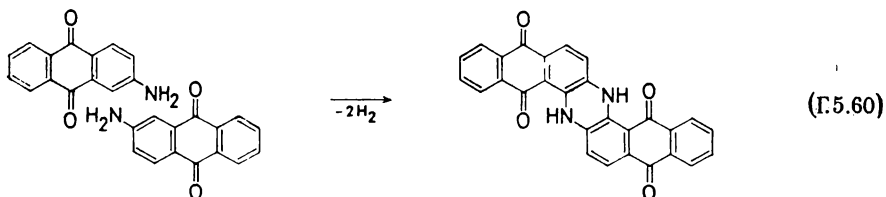


Гидрид лития, образовавшийся при нагревании, выпадает в осадок и выводится таким образом из равновесной системы. Промежуточное соединение I можно разрушить также водой; при этом образуется 1,2-дигидросоединение, которое должно окисляться.

Ароматические нитросоединения легко гидроксилируются. Так, нитробензол уже при стоянии над твердой гидроокисью калия дает о-нитрофенол, возникающий гидрид-ион восстанавливает избыточный нитробензол, в том числе до азосоединений (красное окраши-

вание!) [см. схему (Г.8.9)]¹. Поэтому нитросоединения нельзя сушить едким кали.

Промышленное значение имеют нуклеофильные замещения у антрахинонов для получения красителей, полупродуктов и их синтеза. Так, например, из 2-аминоантрахинона при сплавлении со смесью гидроокиси калия или натрия в присутствии нитрата натрия или хлората калия (окислители) при 220 °С получают важнейший кубовый краситель индантрон (индантреновый синий RS):



Для удаления образующегося гидрид-иона добавляется окислитель.

Получение арил- и алкил-2,4-динитрофенилтиоэфиров (общая методика для качественного анализа). Растворяют 5 ммоль соответствующего меркаптана или тиофенола и 5 ммоль 2,4-динитрохлорбензола в 15 мл спирта; к этому раствору приливают раствор 5 ммоль едкого натра в 2 мл спирта. Реакционную смесь нагревают 10 мин с обратным холодильником. Горячий раствор фильтруют от выпавшей соли. При охлаждении раствора тиоэфир кристаллизуется. Он может быть перекристаллизован из спирта.

Получение 2,4-динитрофенилгидразина. В трехгорлой колбе на 500 мл, снабженной внутренним термометром, мешалкой и обратным холодильником, растворяют 0,25 моля чистого 2,4-динитрохлорбензола (т. пл. 51—52 °С) в 125 мл подогретого диэтиленгликоля. При 15—20 °С при перемешивании и охлаждении добавляют по каплям 0,3 моля гидразингидрата (60—65%-ный водный раствор). После окончания экзотермической реакции реакционную смесь нагревают при перемешивании 20 мин на кипящей водяной бане с 50 мл метилового спирта, чтобы перевести в раствор незамещенный 2,4-динитрохлорбензол. После охлаждения 2,4-динитрофенилгидразин отсасывают, промывают небольшим количеством метилового спирта и перекристаллизовывают. Т. пл. 200 °С (бутиловый спирт или диоксан); выход 80%.

Получение 2-аминопиридина.

Осторожно! Амид натрия разлагается при добавлении воды со взрывом! В присутствии воздуха, двуокиси углерода и влаги он образует вещества, которые можно опознать по их желтой окраске. Подобные окрашенные препараты нельзя применять для синтезов! Защитные очки! Защитные перчатки!

Чтобы синтез прошел удачно, амид натрия должен быть безупречного качества.

В трехгорлой колбе на 500 мл, снабженной эффективной мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником с осушительной трубкой, наполненной натронной известью, готовят суспензию, состоящую из 0,5 моля тонкоразмолотого амида натрия (см. разд. Е) в 75 мл диметиланилина, тщательно высушенного едким кали и перегнанного. При перемешивании добавляют по каплям 0,4 моля тщательно высушенного (порошкообразным едким кали или гидроокисью бария) и перегнанного пиридина, заменяют капельную воронку на внутренний термо-

метр и нагревают 10 ч при 105—110 °С (до прекращения выделения водорода). Реакционная смесь окрашивается при этом в коричневый (до черного) цвет и через некоторое время отвердевает (прекратить перемешивание!). После охлаждения реакционную смесь разлагают, медленно добавляя 80 мл разбавленного раствора едкого натра, и выливают в 300 мл воды; для завершения гидролиза натриевой соли раствор насыщают твердой гидроокисью натрия и отделяют органическую фазу. Затем сушат едким кали и перегоняют в вакууме на 40-сантиметровой колонке Вигре. Вначале отгоняется диметиланилин, т. кип. 81—82 °С (13 мм рт. ст.); затем — 2-аминопиридин, т. кип. 95—96 °С (13 мм рт. ст.); т. пл. 56 °С (лигроин). Из промежуточной фракции с т. кип. 82—95 °С (13 мм рт. ст.), добавляя петролейный эфир, можно выделить еще немного 2-аминопиридина. Общий выход 60%.

Получение β -нафтола¹⁾.

Осторожно! Защитные перчатки! Защитные очки!

Нагревают 0,75 моля гидроокиси натрия и 3 мл воды в никелевом тигле (емкостью ~75 мл) до 270 °С, медленно вносят 0,044 моля тонкоразмолотой натриевой соли β -нафталинсульфокислоты²⁾. При этом раствор перемешивают термометром, который вставляют в никелевую гильзу, наполненную высококипящим парафином. Затем медленно повышают температуру в течение ~20 мин до 315 °С и выдерживают при этой температуре 3 мин. Расплав выливают на кафель (лабораторный стол или пол), измельчают, переносят в стакан, растворяют в воде и при охлаждении сильно подкисляют концентрированной соляной кислотой. Оставляют на ночь, отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из воды. Т. пл. 122—123 °С; выход 80%.

Получение 3-цианпиридина (нитрила никотиновой кислоты)³⁾.

Осторожно при работе с цианидом натрия (см. разд. Е)!

Хорошо перемешивают 0,2 моля натриевой соли пиридин-3-сульфокислоты⁴⁾ с 0,6 моля растертого в порошок цианида натрия; в колбе, снабженной мешалкой (см. рис. 5, е), насадкой для перегонки воздушным холодильником и приемником (см. рис. 46) смесь нагревают на металлической бане. При температуре бани 340 °С смесь реагирует, что сопровождается расплавлением и вспениванием. После небольшого головного погона (пиридин) начинает перегоняться нитрил никотиновой кислоты. Температуру бани поднимают после этого до 400 °С и выдерживают при этой температуре 40—50 мин. Затем продукт реакции перегоняют еще раз, причем после головного погона (около 3 г пиридина) переходит нитрил никотиновой кислоты (до 206 °С). Его перекристаллизовывают из смеси эфира с петролейным эфиром. Т. пл. 49—50 °С; выход 45%.

5.2.2. Нуклеофильное замещение у неактивированных ароматических соединений

Ароматически связанный галоген, который не активирован —/— или —М-заместителями, как правило, не может быть заменен на

¹⁾ May C. E. J. Am. Chem. Soc., 1922, 44, 650.

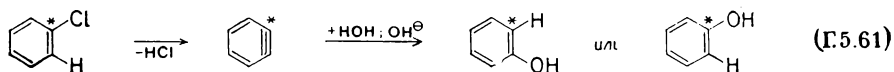
²⁾ Целесообразно применять β -нафталинсульфокислый натрий, свободный от карбоната и полностью растворимый в воде, так как в противном случае расплав сильно пенится.

³⁾ [McElvain S. M., Goese M. A. J. Am. Chem. Soc., 1943, 65, 2235].

⁴⁾ Получают упариванием пиридин-3-сульфокислоты с эквимольным количеством едкого натра.

гидроксильную, amino- или цианогруппу в мягких условиях, которые были описаны для S_N -реакций (см. разд. Г.2). Для гидролиза хлора в хлорбензоле в присутствии 10—15%-ного раствора едкого натра необходима температура порядка 350 °C.

Если метить связанный с хлором углеродный атом хлорбензола с помощью изотопа C^{14} , то в конечном продукте гидроксильную группу находят не только у этого (до 58%), но и у соседнего с ним углеродного атома (42%). По-видимому, при элиминировании хлористого водорода вначале образуется производное бензола с формальной тройной связью («арин», «дегидробензол», «бензин»), после чего нуклеофильно присоединяется вода (*механизм элиминирования — присоединения*):



При нуклеофильном замещении у галогенбензолов, имеющих другой заместитель, такой механизм проявляется в образовании изомеров. Так, при взаимодействии *n*-хлортолуола с амидом натрия в жидком аммиаке получают смесь *m*- и *n*-толуидинов (62 : 38).

Однако во многих случаях нуклеофильные замещения у неактивированных ароматических колец протекают как через арины, так и по механизму, приведенному в схеме (Г.5.56). Перегруппировки наблюдаются в незначительной мере или вообще не наблюдаются, как, например, при щелочном плавлении α - или β -нафталинсульфокислот, которые дают исключительно α - или β -нафтолы. Из ароматических сульфокислот при взаимодействии с цианидами металлов также обычно без перегруппировок получают соответствующие нитрилы.

Как гидролиз хлорбензолов, так и щелочное плавление ароматических сульфокислот имеет большое техническое значение для получения фенолов. Важнейшими продуктами этих реакций являются фенол (о применении см. разд. Г.5.1.7.4 и Г.5.1.7.6, табл. 63 и 68), резорцин (из *m*-бензолдисульфокислоты), *m*-аминофенол (из *m*-аминобензолсульфокислоты, применение см. разд. Г.5.1.7.6), β - и α -нафтолы и их производные (из соответствующих сульфокислот; см. разд. Г.5.1.4 и табл. 143); 2,4,5-трихлор- и пентахлорфенол (из 1,2,4,5-тетрахлорбензола или гексахлорбензола, см. разд. Г.5.1.5).

Ряд окси- и аминоантрахинонов получают из хлорантрахинонов и антрахинонсульфокислот. Они дают очень важные красители и их промежуточные продукты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Общие вопросы ароматического замещения

- Stock L. M., Brown H. C. in: Adv. Physic. Org. Chem. Bd. 1. 1962, pp.35—154.
 Pearson D. E., Buehler C. A. Synthesis, 1971, 455.

Замещение у гетероароматических соединений

- Thomas K., Jerchel D.* Angew. Chem., 1958, 70, 719.
Katritzky A. R., Johnson C. D. Angew. Chem., 1967, 79, 629—656.
Goldfarb Ja. L., Vol'kenstejn Ju. B., Belenkij L. S. Angew. Chem., 1968, 80, 547—557.
Аксельрод З. С., Березовский В. М. Усп. хим., 1970, 39, с. 1337—1368.

Нитрование

- Seidenfaden W., Pawellek D.* in: Houben-Weyl. Bd. X/1. 1971. S. 479—818.
Титов А. Я. Усп. хим., 1958, 27, 845—890.

Сульфирование

- Muth F.* in: Houben-Weyl. Bd. IX. 1955. S. 429—535.
Сьютер С. М., Вестон А. В. В сб.: Органические реакции. Сб. 3. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1951, с. 140—189.

Список дополнительной литературы

- Фьюзон Р.* Реакции органических соединений. Пер. с англ. — М.: Мир, 1966.

Сульфохлорирование

- Muth F.* in: Houben-Weyl. Bd. IX. 1955. S. 572—579.

Список дополнительной литературы

- Ивановский Э. Э.* Реакции и методы исследования органических соединений. Т. 2. — М.: Госхимиздат, 1952, с. 209—244.

Хлорирование, бромирование, иодирование

- Roeding A.* in: Houben-Weyl. Bd. V/4. 1960. S. 233—331, 557—594.
Stroh R. in: Houben-Weyl. Bd. V/3. 1962. S. 651—725.

Алкилирование по Фриделю — Крафтсу

- Asinger F., Vogel H. H.* in: Houben-Weyl. Bd. V/1a. 1970. S. 501—539.
Прайс Ч. В сб.: Органические реакции. Сб. 3. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1951, с. 7—87.

Ацилирование по Фриделю — Крафтсу

- Schellhammer C. W.* in: Houben-Weyl. Bd. VII/2a. 1973. S. 15—378.
Gore P. H. Chem. Rev., 1955, 55, 229—281.
Берлинер Э. В сб.: Органические реакции. Сб. 5. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1951, с. 195—270.

Реакция Фриса

- Ненеcka H.* in: Houben-Weyl. Bd. VII/2a. 1973. S. 379—389.
Блатт А. В сб.: Органические реакции. Сб. 1. Пер. с англ. — М.: Издательство, 1948, с. 455—491.

Реакция Гаттермана — Коха

- Мачинская И. В.* Реакции и методы исследования органических соединений. Т. 7. — М.: Госхимиздат, 1958, с. 277—306.

Bayer O. in: Houben-Weyl. Bd. VII/1. 1954. S. 16—20.

Краунз Н. В сб.: Органические реакции. Сб. 5. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1951, с. 271—283.

Синтез Гаттермана

Мачинская И. В. Реакции и методы исследования органических соединений. Т. 7. — М.: Госхимиздат, 1958, с. 307—365.

Трюс У. В сб.: Органические реакции. Сб. 9. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1959, с. 45—81.

Bayer O. in: Houben-Weyl. Bd. VII/1. 1954. S. 20—29.

Синтез Геша

Schellhammer C. W. in: Houben-Weyl. Bd. VII/2a. 1973. S. 389—421.

Сперри П., Дюбуа А. В сб.: Органические реакции. Вып. 5. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1951, с. 284—318.

Синтез Вильсмейера

Минкин В. Я., Дорофеев Г. Н. Усп. хим., 1960, 29, с. 1301—1335.

Bayer O. in: Houben-Weyl. Bd. VII/1. 1954. S. 29—36.

Vilsmeier A. Chem.-Ztg., 1951, 75, 133—135.

Хлорметилирование (реакция Блана)

Фьюзон Р., Мак-Кивер. В сб.: Органические реакции. Сб. 1. Пер. с англ. — М.: Издательство, 1948, с. 84—114.

Stroh R. in: Houben-Weyl Bd. V/3. 1962. S. 1001—1007.

Карбоксилирование

Henecka H., Ott E. in: Houben-Weyl. Bd. VIII. 1952. S. 372—384.

Lindsey A. S., Jeskey H. Chem. Rev., 1957, 57, 583—620.

Нуклеофильные ароматические замещения

Sauer J., Huisgen R. Angew. Chem., 1960, 72, 294—315.

Bunnett J. F., Zahler R. E. Chem. Rev., 1951, 49, 273—412.

Замещение, проходящее через промежуточное образование аринов

Heaney H. Chem. Rev., 1962, 62, 81.

Huisgen R., Sauer J. Angew. Chem., 1960, 72, 91—108.

Wittig G. Angew. Chem., 1965, 77, 752.

Kauffmann Th. Angew. Chem., 1965, 77, 557.

Hoffmann R. W. Dehydrobenzene and Cycloalkynes. — Organic Chemistry, New York/London. Verlag Chemie G. m. b. H., Weinheim/Bergstr.; Academic Press, 1967.

Аминирование гетероциклических оснований амидами щелочных металлов

Möller F. in: Houben-Weyl. Bd. XI/1. 1957. S. 9—17.

Лефлер М. В сб.: Органические реакции. Сб. 1. М.: Издательство, 1948, с. 115—132.

Содержание

От переводчиков	5
Предисловие авторов к первому изданию	7
Предисловие к пятому изданию	9
Предисловие к девятому изданию	10
Предисловие к пятнадцатому изданию	11
А. ВВЕДЕНИЕ В ЛАБОРАТОРНУЮ ТЕХНИКУ	13
1. Оборудование и методы, используемые для проведения реакций в органической химии	13
1.1. Сорты стекла. Способы соединения стеклянных деталей	13
1.2. Химическая посуда	16
1.3. Холодильники	17
1.4. Стандартное оборудование для проведения реакций в органической химии	20
1.5. Перемешивание и встряхивание	22
1.5.1. Типы мешалок	22
1.5.2. Монтаж мешалок. Затворы	23
1.5.3. Моторы	25
1.5.4. Встряхивание	25
1.6. Введение газов в реакцию и их дозировка	26
1.7. Нагревание и охлаждение	29
1.7.1. Нагреватели. Теплопередача. Нагревательные бани	29
1.7.2. Нагревание огнеопасных жидкостей	33
1.7.3. Охлаждающие средства	34
1.8. Работа под давлением	35
1.8.1. Толстостенные трубки для работы под давлением	35
1.8.2. Автоклавы	36
1.8.3. Баллоны для газов	37
1.9. Работа под уменьшенным давлением	38
1.9.1. Приборы для создания вакуума	40
1.9.2. Измерение давления в вакуумных системах	42
1.9.3. Работа под вакуумом	43
1.10. Высушивание	45
1.10.1. Сушка газов	46
1.10.2. Обезвоживание жидкостей	46
1.10.3. Сушка твердых веществ	46
1.10.4. Наиболее распространенные осушители	47

2. Способы разделения веществ	50
2.1. Фильтрация и центрифугирование	50
2.2. Кристаллизация	54
2.2.1. Выбор растворителя	54
2.2.2. Проведение перекристаллизации	55
2.2.3. Кристаллизация из расплава	57
2.3. Перегонка и ректификация	58
2.3.1. Зависимость температуры кипения от давления	58
2.3.2. Простая перегонка	60
2.3.2.1. Физические основы процесса разделения	60
2.3.2.2. Проведение простой прямоточной перегонки	61
2.3.2.3. Отгонка растворителей	66
2.3.3. Ректификация	68
2.3.3.1. Физические основы ректификации	68
2.3.3.2. Проведение ректификации	73
2.3.4. Перегонка с водяным паром	78
2.3.5. Перегонка азеотропных смесей	80
2.4. Сублимация (возгонка)	82
2.5. Экстракция, распределение и распределительная хроматография	83
2.5.1. Экстракция твердых веществ	84
2.5.1.1. Однократная простая экстракция	84
2.5.1.2. Многократная простая экстракция	85
2.5.2. Экстракция жидкостей	87
2.5.2.1. Извлечение веществ из растворов или суспензий	87
2.5.2.2. Непрерывная экстракция	89
2.5.3. Противоточное распределение	90
2.5.4. Распределительная хроматография	92
2.5.4.1. Хроматография на бумаге	92
2.5.4.2. Распределительная хроматография в колонках	95
2.5.4.3. Газовая хроматография	95
2.6. Адсорбция и адсорбционная хроматография	100
2.6.1. Обесцвечивание растворов	102
2.6.2. Адсорбционная хроматография	103
2.6.3. Тонкослойная хроматография	105
3. Определение физических свойств органических соединений	109
3.1. Температура плавления	110
3.1.1. Определение температуры плавления в капилляре	111
3.1.2. Микроопределение температуры плавления с помощью микроскопа с нагревательным столиком	113
3.2. Температура кипения	114
3.3. Плотность	116
3.4. Рефрактометрия	117
3.5. Поляриметрия	118
3.6. Адсорбционная спектроскопия	120
3.6.1. Ультрафиолетовая и видимая спектроскопия	122

3.6.2. Инфракрасная спектроскопия	127
3.6.3. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	137
3.7. Масс-спектроскопия	145
3.8. Установление структуры органических соединений спектральными методами	153
4. Хранение химических реактивов. Уничтожение вредных остатков	164
4.1. Хранение химических реактивов	164
4.2. Отбросы и их уничтожение	166
5. Список необходимого лабораторного оборудования и посуды	166
6. Список литературы	168
Б. ЛИТЕРАТУРА ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	
ВЕДЕНИЕ ЛАБОРАТОРНОГО ЖУРНАЛА	174
1. Реферативная литература	174
2. Химические журналы	178
3. Патентная литература	179
4. Руководства, пособия и обзоры	179
5. Справочная литература	181
6. Учебники	182
Учебники по органической химии	182
Учебники по теоретической органической химии	183
Учебники по технологии органических веществ	184
7. Ведение лабораторного журнала	184
8. Список литературы	185
В. НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ	186
1. Классификация органических реакций	186
1.1. Классификация по направлению реакций	186
1.2. Классификация по характеру изменения связей	187
1.3. Классификация по количеству молекул, принимавших участие в стадии, определяющей скорость реакции	188
2. Понятия кислоты и основания	188
3. О протекании органических реакций во времени	191
3.1. Последовательные (консекутивные) реакции	193
3.2. Конкурирующие (параллельные) реакции	195
4. О влиянии заместителей на распределение электронной плотности и на реакционную способность органических соединений	196
4.1. К вопросу о распределении электронной плотности в органических молекулах	196
4.1.1. Поляризация и индукционный эффект	198
4.1.2. Мезомерия и мезомерный эффект	200

4.2. Влияние заместителей на реакционную способность органических соединений. Уравнение Гаммета	203
5. Список литературы	208
Г. ПРЕПАРАТИВНАЯ ЧАСТЬ	210
1. Радикальное замещение	212
1.1. Получение и стабильность радикалов	212
1.2. Реакции свободных радикалов. Цепные радикальные реакции	215
1.3. Реакционная способность и избирательность при реакциях радикального замещения	218
1.4. Обнаружение радикалов и признаки радикальных реакций	222
1.5. Радикальное галогенирование	222
1.5.1. Хлорирование	223
1.5.2. Бромирование	226
1.6. Окисление молекулярным кислородом	231
1.7. Другие важнейшие реакции радикального замещения	234
1.8. Список литературы	235
2. Нуклеофильное замещение при насыщенном атоме углерода	236
2.1. Общий ход реакции и ее молекулярность	236
2.1.1. Мономолекулярное нуклеофильное замещение (S_N1)	238
2.1.2. Бимолекулярное нуклеофильное замещение (S_N2)	240
2.2. Факторы, влияющие на ход нуклеофильного замещения	241
2.2.1. Влияние растворителей и катализаторов	242
2.2.2. Влияние заместителей субстрата	243
2.2.3. Влияние замещаемых групп X	246
2.2.4. Нуклеофильные свойства реагентов	248
2.3. Некоторые особенности протекания реакций с амбифункциональными нуклеофильными реагентами	251
2.4. Нуклеофильное замещение в спиртах и простых эфирах	253
2.4.1. Замещение гидроксильной группы в спиртах на остаток неорганической кислоты	254
2.4.2. Образование простых эфиров из спиртов с участием кислот. Расщепление простых эфиров	260
2.5. Нуклеофильное замещение в алкилгалогенидах, алкилсульфатах и алкилсульфонатах	262
2.5.1. Гидролиз	262
2.5.2. Синтез простых эфиров из алкоголятов или фенолятов	266
2.5.3. Синтез эфиров карбоновых кислот	271
2.5.4. Алкилирование аммиака и аминов	272
2.5.5. Алкилирование серусодержащих соединений	276
2.5.6. Синтез алкилгалогенидов по реакции Финкельштейна	280
2.5.7. Получение нитроалканов путем нуклеофильного замещения	282
2.5.8. Получение алкилнитрилов (синтез нитрилов по Кольбе)	285
2.6. Список литературы	290
3. Элиминирование с образованием кратных углерод-углеродных связей	291
3.1. Ионное элиминирование	291

3.1.1. Замещение и элиминирование как конкурирующие реакции.	291
Механизм реакций ионного элиминирования	293
3.1.1.1. Мономолекулярное элиминирование	295
3.1.1.2. Бимолекулярное элиминирование	297
3.1.2. Влияние молекулярности и общих пространственных соотношений на направление элиминирования	300
3.1.3. Пространственно-электронные соотношения и направление элиминирования. Пространственное протекание элиминирования	304
3.1.4. Отщепление воды (дегидратация) от спиртов и отщепление спиртов от простых эфиров	312
3.1.5. Отщепление галогеноводородов от алкилгалогенидов (дегидрогалогенирование)	318
3.1.6. Элиминирование триалкиламина из четвертичных аммониевых оснований (гофмановский распад)	320
3.2. Термическое <i>цис</i> -элиминирование	324
3.3. Список литературы	325
4. Присоединение к неактивированным кратным углерод-углеродным связям	326
4.1. Электрофильное присоединение к олефинам и ацетиленам	326
4.1.1. Электрофильное присоединение как кислотно-основное взаимодействие	328
4.1.2. Механизм электрофильного присоединения	331
4.1.3. О пространственном протекании электрофильного присоединения	333
4.1.4. Присоединение протонных кислот и воды к олефинам и ацетиленам	337
4.1.5. Присоединение галогенов и кислородсодержащих кислот галогенов низших степеней окисления к олефинам и ацетиленам	342
4.1.6. Эпоксидирование и гидроксילирование	347
4.1.7. Гидроборирование	349
4.1.8. Озонирование	354
4.1.9. Катионная полимеризация	355
4.2. Нуклеофильное присоединение	356
4.2.1. Анионная полимеризация олефинов	359
4.2.2. Нуклеофильное присоединение к ацетилену	366
4.3. Радикальное присоединение	371
4.4. Циклоприсоединение. Диеновый синтез (реакция Дильса—Альдера)	377
4.5. Присоединение, катализируемое металлами и комплексами металлов	386
4.5.1. Гомогенные реакции олефинов в присутствии катализаторов	389
4.5.2. Гетерогенное гидрирование	390
4.6. Список литературы	393
5. Электрофильное и нуклеофильное замещение в ароматическом кольце	390
5.1. Электрофильное ароматическое замещение	390
5.1.1. Механизм электрофильного ароматического замещения	393
5.1.2. Влияние заместителей на реакционную способность ароматических соединений и на положение вступления второго заместителя	

5.1.3. Нитрование	397
5.1.4. Сульфирование	402
5.1.5. Галогенирование	410
5.1.6. Алкилирование по Фриделю—Крафтсу	414
5.1.7. Электрофильное ароматическое замещение при взаимодействии с карбонильными соединениями	415
5.1.7.1. Ацилирование по Фриделю—Крафтсу	420
5.1.7.2. Синтез Гаттермана	424
5.1.7.3. Синтез Вильсмейера	426
5.1.7.4. Электрофильное замещение при реакциях с формальдегидом	429
5.1.7.5. Катализируемые кислотами реакции ароматических соединений с другими альдегидами или кетонами	433
5.1.7.6. Карбоксилирование	435
5.1.8. Нитрозирование	438
5.2. Нуклеофильное замещение у ароматического ядра	439
5.2.1. Нуклеофильное замещение у активированных ароматических колец	440
5.2.2. Нуклеофильное замещение у неактивированных ароматических соединений	444
5.3. Список литературы	445
Содержание	448

Органикум

т. I

Научный редактор Т. И. Почкаева
Мл. научный редактор Н. Д. Котовщикова
Художник В. П. Сысоев
Художественный редактор Г. В. Шотина
Технический редактор Е. С. Потапенкова
Корректор Т. П. Пашковская

ИБ № 2073

Сдано в набор 24.04.79. Подписано к печати
20.08.79. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага типографская
№ 1. Гарнитура латинская. Печать высокая.
Объем 14,25 бум. л. Усл. печ. л. 28,50. Уч.-изд. л.
31,91. Изд. № 3/9756. Тираж 15 000 экз. Зак. № 1465
Цена 2 р. 60 к.

Издательство «Мир»
Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР по делам
издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.

