

Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”
Кафедра теоретичної і прикладної хімії

Методичні вказівки і інструкція
до виконання лабораторної роботи з курсу
“Лабораторний практикум з органічного синтезу”

Лабораторна робота №1
Синтез бензойної кислоти

Затверджено на засіданні кафедри теоретичної і прикладної хімії
(протокол № 1 від “30” серпня 2017 р.)

Завідувач кафедрою _____ Миронюк І.Ф.

Підготувала _____ Федорченко С.В.

Івано-Франківськ
2017

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 1

1. ТЕМА: синтези бензойної кислоти з толуену і бензилового спирту.

2. МЕТА: вивчити типи реакцій, що використовуються в органічному синтезі; реакції утворення зв'язку карбон-окисген, зокрема, реакції окиснення.

2.1. У результаті проведення практичних (семінарських, лабораторних) занять студенти повинні:

знати

- теоретичні основи будови, ізомерії і номенклатури досліджуваних органічних сполук;
- техніку безпеки при проведенні хімічних експериментів;
- методику проведення хімічних експериментів;
- основні фізико-хімічні властивості речовин, способи їх одержання, застосування

вміти

- працювати з хімічним посудом, органічними речовинами;
- складати установки одержання речовин;
- встановлювати будову органічних сполук, виходячи з результатів аналізу;
- складати електронні та структурні формули речовин, складати рівняння реакцій, що характеризують властивості вивчених речовин, обчислювати масу, об'єм або кількість речовини за відомими даними, вихід продукту реакції, характеризувати окремі представники досліджуваних сполук, писати ізомери, рівняння реакцій одержання, хімічних властивостей органічних сполук

- виконувати обчислення за рівняннями хімічних реакцій;
- застосовувати основні поняття, закони та моделі органічних речовин та їх реакційної здатності в хімічній технології;
- виконувати вимоги безпечної роботи з хімічними об'єктами.

2.2. Самостійна робота на занятті:

- виконання тестових або індивідуальних завдань (перевірка домашньої самопідготовки).
- виконання лабораторної роботи;
- аналіз та обговорення основних питань, корекція вихідного рівня знань ;
- обговорення та математична обробка експериментальних результатів;
- обговорення висновків та оформлення протоколу (залік лабораторної роботи).

3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ:

3.1. Бензиловий спирт; толуен; перманганат калію; натрій сульфід; натрій гідросульфід; хлоридна кислота конц. (густина 1,19 г/мл); етиловий спирт, 96%;

3.2. Круглодонна колба об'ємом 150-200 мл; зворотній холодильник; мішалка; водяна баня; лійка Бюхнера; порцелянова чашка.

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Окиснення – це реакція, в якій речовина втрачає електрони. В органічних сполуках з ковалентними зв'язками це явище маскується, тому зручніше розуміти під окисненням перетворення, при якому молекула речовини

збагачується киснем або втрачає водень (або ж обидва ці процеси відбуваються одночасно).

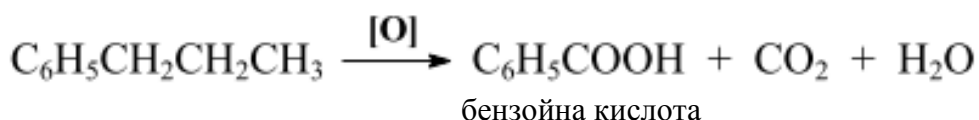
Кількість різних окиснювачів дуже велика. Найбільш вживаними з них в лабораторній практиці є калій перманганат в кислому або лужному середовищі, сполуки хрому (VI) (хромати, біхромати в кислому середовищі, CrO_3 і т.п.), нітратна кислота, MnO_2 в середовищі концентрованої сульфатної кислоти. Найчастіше використовуються сполуки Mn(VII) і Cr(VI). При дії цих окиснювачів зазвичай отримують ароматичні карбонові кислоти з гомологів бензолу, карбонові кислоти або альдегіди з первинних спиртів і кетони – з вторинних.

У гомологів бензолу легко окиснюються вуглецеві атоми бічних ланцюгів. Бензольні кільця стійкі до дії звичайних окиснювачів. Легкість окиснення бокових ланцюгів обумовлена енергетичною вигідністю утворення проміжних частинок – радикалів або карбокатионів бензильного типу:

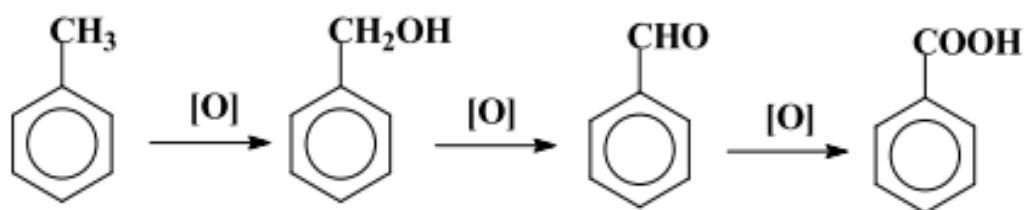


При дії на гомологи бензолу сильних окиснювачів ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , HNO_3) утворюється суміш карбонових кислот, причому обов'язково одна з них – бензойна кислота. Незалежно від довжини бічного ланцюга окиснення відбувається по α -CH- зв'язку:

1311.



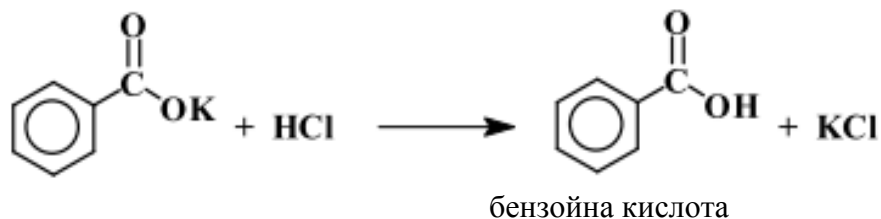
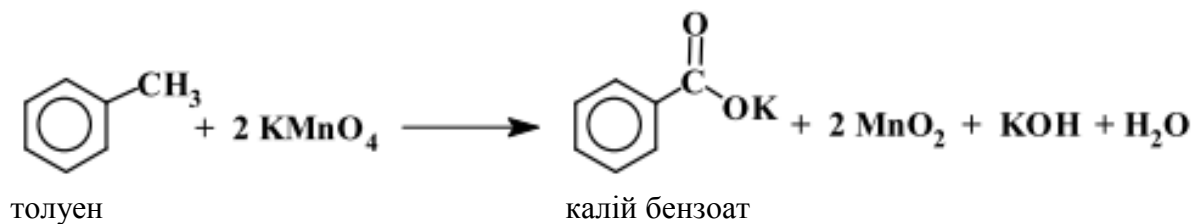
Окиснення ароматичних вуглеводнів до бензойної кислоти проходить через проміжні стадії утворення спирту і альдегіду або кетону:



Для реакцій окиснення вуглеводнів діє правило: чим більше окиснений проміжний продукт, тим легше він окиснюється. Тому якщо треба зупинити окиснення на стадії утворення альдегіду, доводиться застосовувати спеціальні прийоми.

5. ЗМІСТ РОБОТИ

5.1. Синтез бензойної кислоти (з толуену)



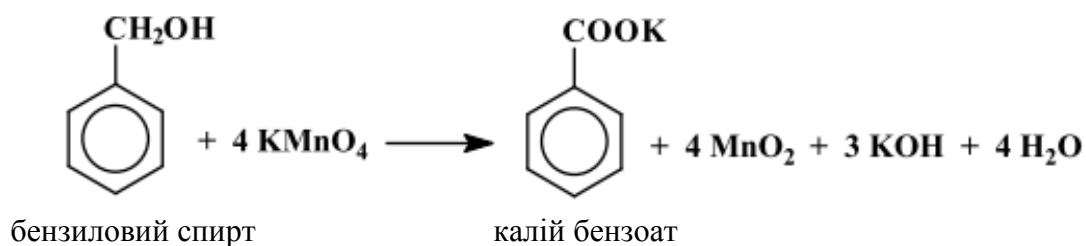
У круглодонній колбі об'ємом 150-200 мл, забезпеченій зворотним холодильником і мішалкою, нагрівають на киплячій водяній бані 1 г толуену і 3,4 г калій перманганату в 75 мл води. Нагрівання продовжують впродовж 4 годин до зникнення малинового забарвлення. MnO_2 відфільтровують на лійці Бюхнера і двічі промивають киплячою водою порціями по 10-15 мл. Фільтрати з'єднують, упарюють на киплячій водяній бані до об'єму 10-15 мл і осаджують бензойну кислоту з розчину хлоридною кислотою, додаючи її по краплях. Бензойну кислоту, що випала, відфільтровують на лійці Бюхнера, промивають невеликою кількістю крижаної води, висушують і визначають температуру плавлення.

Вихід: 1 г (64%), $T_{\text{пл}}$ 121 °С.

Примітка

Якщо після 4-годинного нагрівання знебарвлення розчину не відбудеться, до реакційної суміші додають розчин натрій гідросульфіту або натрій сульфіту до зникнення забарвлення калій перманганату.

5.2. Синтез бензойної кислоти (з бензилового спирту)



У круглодонну колбу об'ємом 150-200 мл, забезпечену зворотним холодильником, поміщають 100 мл води, 4,5 г калій перманганату і 2 мл бензилового спирту. У колбу вносять кілька невеликих шматочків порцеляни. Суміш доводять до слабкого кипіння і кип'ятять до тих пір, поки в дистилаті, що стікає в колбу з зворотного холодильника, перестануть бути помітні маслянисті крапельки неокисненого бензилового спирту (30-90 хв). Від перманганату, що не прореагував, позбавляються, додаючи в реакційну суміш невелику кількість натрій сульфіту, натрій гідросульфіту або етилового спирту. Чорний осад марган(IV) оксиду відфільтровують на лійці Бюхнера, двічі промивають 5-10 мл окропу і добре відтискають. Фільтрат разом з промивними водами переносять в порцелянову чашку і випарюють розчин на водяній бані до 25-30 мл. До охолодженого упареного розчину додають хлоридну кислоту до кислої реакції за індикаторним папірцем. Бензойну кислоту, що випала, відфільтровують на лійці Бюхнера і промивають на фільтрі 10-15 мл крижаною водою. Осад, не висушуючи, перекристалізують з киплячої води.

Вихід: 1,9 г (80%), $T_{пл}$ 121 °С.

5.3. Пояснення до синтезів бензойної кислоти (пункти 5.2 і 5.3)

Кінець реакції окиснення визначають за зникненням малинового забарвлення калій перманганату. Для цього краплю реакційної суміші наносять на фільтрувальний папір. Якщо весь перманганат прореагував, в місці нанесення краплі залишається чорна пляма MnO_2 , а водний розчин, що розтікається, безбарвний. Таку пробу можна проводити тільки в тому випадку, якщо перманганат взятий в деякій нестачі по відношенню до речовини, яку окиснюють. В іншому випадку можна контролювати присутність речовини, яку окислюють, в парах, що виходять з реакційної колби, і припиняти реакцію, як тільки вона в них зникне. Так роблять, наприклад, при отриманні бензойної кислоти з бензилового спирту. Надлишок перманганату видаляють, додаючи в реакційну суміш будь-який відновник: натрій сульфід або гідросульфід, етиловий спирт, формальдегід і т.п., наприклад:



Утворений при окисненні етилового спирту оцтовий альдегід не забруднює основний продукт – бензойну кислоту, так як, маючи низьку температуру кипіння, відлітає з реакційної суміші.

На прикладі останньої реакції можна показати, як зазвичай зрівнюються органічні реакції окислення-відновлення.



Півреакція (1) відображає процес відновлення перманганату в лужному середовищі. Півреакція(2) – процес окиснення спирту до альдегіду. Помноживши стехіометричні коефіцієнти півреакції (2) на три і складаючи після цього рівняння (2) і (1), отримують повне рівняння окиснення етанолу.

При проведенні синтезу бензойної кислоти потрібне енергійне перемішування. У міру проходження реакції випадає важкий осад MnO_2 , тому навіть при незначних перегрівках спостерігаються поштовхи нерівномірно киплячій суміші, що може призвести до розтріскування реакційної колби. Щоб уникнути цього, доцільно перед початком синтезу в колбу покласти "кипільки", наприклад, шматочки порцеляни.

Слід мати на увазі, що продуктом окиснення як толуолу, так і бензилового спирту калій перманганатом є не вільна бензойна кислота, а її калієва сіль, розчинена у воді. Вільну кислоту виділяють шляхом підкиснення водного розчину калієвої солі. Малорозчинна в холодній воді бензойна кислота випадає в осад. Необхідно враховувати, що хлоридна кислота витрачається також і на нейтралізацію лугу, утвореного в ході реакції. При розрахунку кількості хлоридної кислоти, необхідної для нейтралізації лугу і перетворення бензоату калію в вільну бензойну кислоту, можна керуватися правилом: кількість еквівалентів кислоти має дорівнювати кількості молей взятого $KMnO_4$.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Навіщо при отриманні бензойної кислоти з толуолу або бензилового спирту реакційну колбу обладнують зворотним холодильником? З якою метою в колбу додають осколки порцеляни?

2. Напишіть рівняння окиснення калієм перманганатом у водному середовищі: а) натрій сульфїту; б) формальдегіду.

3. Розрахуйте, скільки мілілітрів хлоридної кислоти з густиною $1,18 \text{ г/см}^3$ потрібно додати до реакційної суміші для осадження бензойної кислоти при синтезі її по використаною методикою?

4. Проведіть порівняльну характеристику фізичних властивостей толуолу або бензилового спирту і бензойної кислоти (в залежності від використаної методики).

5. Чому кінцевий продукт промивають крижаною водою?

6. Яка кислота сильніша: оцтова або бензойна? Як впливає будова кислоти на її силу?

7. Як залежить сила бензойних кислот від наявності в їх молекулах електроніоакцепторних або електроніодонорних заступників?

ЛІТЕРАТУРА

1. Практикум з методології органічного синтезу: Матеріал прикладного характеру для студентів хімічних спеціальностей // Фізер М.М., Кривов'яз А.О., Сливка М.В., Лендел В.Г. – Ужгород: кафедра органічної хімії ДВНЗ «УжНУ», 2019. – 92 с.
2. Голубчиков, О. А. Органический практикум: учеб. пособие / О. А. Голубчиков, Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2014. – 139 с.
3. Лабораторный практикум по синтезу промежуточных продуктов и красителей: учеб. пособие для вузов/ Под ред. А. В. Ельцова. –Л.:Химия, 1985.
4. Органикум. Практикум по органической химии. В 2 т. – М.: БИНОМ, 2008.
5. Бюлер К., Пирсон Д., Органические синтезы. В 2 т. – М.: Мир, 1973.
6. Агрономов А.Е., Шабаров Ю.С., Лабораторные работы в органическом практикуме. – М.: Химия, 1974.
7. Гитис С.С., Глаз А.И., Иванов А.В. Практикум по органической химии. – М.: Высшая школа, 1991.
8. Вейганд-Хильгетаг Ф.Х.Г. Методы эксперимента в органической химии. – М.: Химия, 1968.
9. Васильев Н.В., Смолина Т.А., Тимофеева В.К., Куплетская Н.Б., Птицына О.А. Органический синтез. – М., 1986.