**Тема: Органічні сполуки елементів ІІ та ІІІ групи**

Органічні похідні елементів другої і третьої груп є високореакційноздатними сполуками, які взаємодіють з багатьма речовинами енергійно і навіть з вибухом. Тому слід дотримуватися при роботі з ними тих самих правил техніки безпеки, як і з органічними сполуками елементів першої групи. Виділення зазначених сполук в лабораторних умовах вимагає від хіміка певних навичок і вмінь.

**Дослід 1. Методика синтезу метилдифенілкарбінолу (синтез з ацетофенону)**



*Реактиви:*

Магній….…………………………………………………………………3 г

Бромбензол…………………………........................................................20 г

Ацетофенон……………………………………………………………...12 г

Ефір диетиловий………………………….........................................200 мл

Хлоридна кислота 5 % розчин

Етиловий спирт

Натрій карбонат 10 % розчин

У трьохгорлу колбу на 250 мл, забезпечену мішалкою, холодильником і воронкою з хлоркальціевой трубкою, поміщаують 3 г магнію і кілька кристаликів йоду. Туди ж додають 20 мл абсолютного ефіру і 10 мл розчину, приготованого з 20 г бромбензолу і 100 мл абсолютного ефіру. Через кілька хвилин починається реакція і ефір закипає. Потім поступово додають решту розчину бромбензолу в ефірі, регулюючи його подачу таким чином, щоб ефір кипів інтенсивно, але не надто бурхливо. Після введення всього ефірного розчину бромбензолу реакційну суміш нагрівають на водяній бані, підтримуючи легке кипіння ефіру протягом 30 хвилин. Про закінчення реакції утворення магнійорганічної сполуки можна судити по майже повному зникненню металевого магнію.

Колбу охолоджують водою з льодом і поступово з крапельної воронки додають охолоджений розчин 12 г ацетофенону в 20 мл абсолютного ефіру. Після додавання всього ацетофенону колбу нагрівають при перемішуванні на водяній бані (40 °С) близько 30 хв. Потім колбу знову охолоджують водою з льодом і розкладають отриману сполуку розрахованою кількістю 5%-вої хлоридної кислоти. Ефірний шар, що містить метилдифенілкарбінол, відокремлюють від водного шару, з останнього роблять 2-3 ефірні витяжки (по 20 мл ефіру кожна). Ефірні розчини об’єднують, промивають розчином соди і відганяють ефір. Потім залишок обробляють водяною парою для видалення ацетофенону, що не прореагував, бромбензолу і дифенілу (продукту побічної реакції). Очищений таким чином метилдифенілкарбінол, після охолодження розчину відфільтровують на лійці Бюхнера, висушують на повітрі і перекристалізовують з етилового спирту. Вихід 15 г (76% теоретичного), т. пл. 78 ° С.

**Дослід 2. Методика синтезу метилдифенілкарбінолу (синтез з етилацетату)**

****

*Реактиви:*

Магній….…………………………………………………………………6 г

Бромбензол……………………................................................................40 г

Етилацетат……………………………………………………………….11 г

Ефір диетиловий………………………….........................................200 мл

Хлоридна кислота 5 % розчин

Етиловий спирт

Натрій карбонат 10 % розчин

Калій карбонат безводний

Для отримання реактиву Гріньяра беруть в два рази більше бромбензолу і магнію, так як в реакцію вступають дві молекули фенілмагнійброміду і одна молекула етилацетату. Реакцію проводять звичайним шляхом. Після промивання ефірних розчинів содою їх сушать безводним карбонатом калію, відганяють ефір і метилдифенілкарбінол, що залишився в колбі, перекристалізовують з етилового спирту.

Вихід 15 г (60% теоретичного), т. пл. 78 ° С.

**Дослід 3. Методика синтезу диметилетилкарбінолу**

****

*Реактиви:*

Магній….…………………………………………………………………6 г

Бромістий етил……………………........................................................30 г

Ацетон……………………………………………………………………14 г

Ефір диетиловий………………………….........................................150 мл

Хлорид аммонію ………………………………………………………..26 г

Калій карбонат безводний



У круглодонну трьохгорлу колбу, забезпечену мішалкою, зворотним холодильником і краплинної воронкою з хлоркальцієвими трубками, поміщають 6 г магнію (0,25 моль) в 20 мл абсолютного ефіру. Потім через крапельну воронку додають кілька крапель бромистого етилу і чекають початку реакції. Коли реакція почнеться, пускають в хід мішалку і додають розчин 30 г (0,25 моль) бромистого етилу в 50 мл абсолютного ефіру, регулюючи додавання так, щоб ефір злегка кипів. Після додавання всього бромистого етилу колбу нагрівають протягом 30 хвилин при кипінні ефіру на водяній бані. Про закінчення реакції можна судити по майже повному зникненню металевого магнію.

Колбу охолоджують льодом і доливають по краплях з крапельної воронки при працюючій мішалці розчин 14 г ацетону в 20 мл ефіру. Спочатку утворюється білий осад, який далі розчиняється в ефірі, а до кінця реакції осідає у вигляді досить густої маси сірого кольору. Щоб довести реакцію до кінця, колбу протягом 30 хв нагрівають на водяній бані при температурі 40 °С. Охолодивши колбу, розкладають алкоголят, що утворився, обережно доливаючи через крапельну воронку при охолодженні і перемішуванні, розчин 26 г хлористого амонію в 100 мл води. Після розкладання і розчинення солі магнію відокремлюють ефірний шар від водного, роблять з останнього 2 ефірні витяжки (по 20 мл кожна); основний ефірний розчин і витяжки з’єднують і сушать безводним карбонатом калію. Ефір відгонять на водяній бані, поки термометр не покаже 70 °С, залишок переливають в круглодонну колбу на 100 мл і переганяють спирт, збираючи фракцію в межах 100-104 °С. Чистий 2-метилбутанол-2 кипить при 102 °С.

Вихід – 11 г (50% теоретичного); n*D*20=1,4052.

**Дослід 4. Методика синтезу дифенілкарбінолу (бензгідролу) (з малими кількостями вихідних речовин**

****

*Реактиви:*

Магнієві ошурки…………………………………………………...0,15 г

Бромбензол свіжоперегнанний………….................................................1 г

Бензальдегід свіжоперегнанний……………………………………...0,8 г

Ефір диетиловий……………………………….....................................5 мл

Хлоридна кислота (1:1)……………………… ………….........................2 мл

Йод

Спирт

Бісульфіт натрію (40 % розчин)

Вуглекислий натрій (розчин)

Сірчанокислий натрій (прожарений)

Лід

У пробірку поміщають 0,15 г магнієвих ошурок і додають суміш 1 г бромбензолу і 3 мл абсолютного ефіру. Для початку реакції додають кристалик йоду. Пробірку закривають пробкою зі вставленою в неї холодильною трубкою. Реакція починається спонтанно; якщо вона йде дуже енергійно, пробірку занурюють в лазню з холодною водою. Через 20-30 хв. велика частина магнію переходить в розчин. Потім пробірку нагрівають в теплій воді для того, щоб весь узятий магній ввести в реакцію.

До реактиву при охолодженні доливають суміш 0,8 г бензальдегіду і 0,5 мл абсолютного ефіру, після цього нагрівають протягом 15 хв. на водяній бані. Потім пробірку поміщають в лід, видаляють зворотний холодильник і додають кілька шматочків (1-1,5 г) льоду. Для розчинення оксиду магнію з піпетки доливають 2 мл 5 н розчину хлоридної кислоти. Далі рідину переливають в ділильну воронку, споліскуючи пробірку невеликою кількістю ефіру, і добре струшують.

Якщо ефірний розчин пахне бензальдегідом, його промивають декількома мілілітрами розчину бісульфіту натрію, потім розчином соди і сушать прожареним сірчанокислим натрієм. Ефір зливають через горло ділильної лійки в коротку пробірку, споліскуючи воронку ефіром. Для випаровування ефіру пробірку поміщають в теплу водяну баню. Бензгідрол, що залишається після видалення ефіру, швидко твердне. Його перекристалізовують з невеликої кількості спирту. Т. пл. 68 °С.

Вихід: 0,6 г.

**Дослід 5. Методика синтезу трифенілкарбінолу (з малими кількостями вихідних речовин**

*В реакції Гріньяра зі складними ефірами перший моль реактиву приєднується по карбонільній групі. Отриманий продукт взаємодіє з другим молем реактиву Гріньяра. В результаті після розкладання водою виходить третинний спирт.*

**

**А. Бензойноетиловий ефір**

*Реактиви:*

Бензойна кислота……………………………………………………...0,6 г

Етиловий спирт (абс.)………………………………………………..1,5 мл

Сульфатна кислота (конц.)…………………………………………..3–4 краплі

Ефір диетиловий...………………………………………………….2–3 мл

Карбонат натрію

Хлористий кальцій гранульований

У короткій пробірці зі зворотною холодильною трубкою нагрівають на пальнику суміш бензойної кислоти і абсолютного спирту з 3-4 краплями концентрованої сульфатної кислоти. Спирт, що не вступив в реакцію, випаровують на водяній бані, після чого реакційну суміш переливають в ділильну воронку, споліскуючи стакан 2-3 мл води. Потім для нейтралізації сульфатної кислоти в ділильну воронку додають на кінчику шпателя твердої соди, доливають 2-3 мл ефіру і струшують. Нижній шар зливають, а верхній, ефірний, сушать декількома шматочками хлористого кальцію і переносять в колбу для перегонки. Після випаровування ефіру при 212 °С переганяється бензойноетіловий ефір. Вихід: 0,6 г (85% від теоретичного).

**Б. Трифенілкарбінол**

*Реактиви:*

Магнієві ошурки…………………………………………………...0,15 г

Бромбензол свіжоперегнанний………………………………………..1,0 г

Бензойноетиловий ефір………………………………………………..0,4 г

Ефір диетиловий

Хлоридна кислота (розв. 1:1)

Хлористий кальцій

Бензол

Реактив Гриньяра отримують так само, як при синтезі бензгідролу. До охолоджуваного льодом реактиву додають суміш 0,4 г бензойноетілового ефіру і 0,5 мл діетилового ефіру, після чого нагрівають 10 хв. на водяній бані. Подальшу обробку ведуть так само, як при синтезі бензгідролу. Утворений після випаровування ефіру твердий продукт кристалізують з невеликої кількості бензолу. Тпл 162 °С, вихід: 0,3 г (43% від теоретичного).

**Дослід 6. Методика синтезу трифенілкарбінолу**

**А. Бензойноетиловий ефір**

*Реактиви:*

Бензойна кислота………………………………………………………15 г

Етиловий спирт (абс.)………………………….........................39 г (50 мл)

Сульфатна кислота (конц.)………………………………………..2,8 г (1,5 мл)

Ефір диетиловий

Карбонат натрію

У круглодонну колбу поміщають 15 г бензойної кислоти, 50 мл абсолютного етилового спирту і 1,5 мл концентрованої сульфатної кислоти. Суміш нагрівають 2 год зі зворотним холодильником. Надлишок етилового спирту відганяють, до залишку доливають п’ятикратну кількість води, а бензойну кислоту, що не вступила в реакцію, нейтралізують твердим карбонатом натрію. Бензойноетиловий ефір екстрагують ефіром, трьома порціями по 20 мл, і сушать карбонатом натрію. Ефір відгонять на водяній бані, а залишок переганяють, збираючи фракцію з Ткип 210-212 °С. Вихід 15 г.

Бензойноетиловий ефір – безбарвна рідина, розчинна в етиловому спирті, діетиловому ефірі, хлороформі, малорозчинна у воді (0,08 г на 100 мл). Ткип 212,6 °С, n*D*20=1,5068.

**Б. Трифенілкарбінол**

*Реактиви:*

Магнієві ошурки…………………………………….........................3,4 г

Бромбензол свіжоперегнанний………………………………………22,6 г

Бензойноетиловий ефір………………………………………………..9,4 г

Ефір диетиловий…………………………………….........................100 мл

Бензол…………………………………………………………………..25 мл

Сульфатна кислота (конц.)…………………………………........................5 мл

5 % розчин карбонату натрію..............................................................25 мл

Вуглець чотирьоххлористий

Лід

Вода

*Приготування реактиву Гріньяра.* У трьохгорлій колбі об’ємом 0,5 л, забезпеченою крапельної воронкою, зворотним холодильником і мішалкою, користуючись методикою, описаною вище (див. Синтез метілдіфенікарбінолу), отримують фенілмагнійбромід, виходячи з 3,4 г магнію, 22,6 г бромбензолу і 100 мл діетилового ефіру. У деяких випадках, для того щоб весь магній прореагував, необхідно, після того як додавання реактивів буде закінчено, нагріти суміш на водяній бані.

*Отримання тріфенілкарбінола*. До реактиву Гріньяра додають розчин 9,4 г бензойноетилового ефіру в 25 мл бензолу зі швидкістю, необхідною, щоб підтримувати слабке кипіння суміші, при цьому колбу охолоджують в лазні з холодною водою. Після закінчення додавання суміш нагрівають на водяній бані протягом 0,5 год, потім охолоджують в лазні з льодом і сіллю, після чого повільно виливають при безперервному перемішуванні в суміш 200 г колотого льоду і 5 мл концентрованої сульфатної кислоти. Проводити періодичне перемішування суміші продовжують до тих пір, поки тверда речовина, що виділилася на межі розділу бензол-вода, не розчиниться. Якщо потрібно, то для полегшення розкладання магнієвого комплексу додають 5 г хлористого амонію, а також додаткову кількість бензолу, якщо раніше взята кількість виявиться недостатньою для розчинення всієї речовини. Коли тверда фаза розчиниться, бензоловий шар відокремлюють і промивають послідовно 25 мл води, 25 мл 5%-вого розчину карбонату натрію і, нарешті, знову 25 мл води. Розчинники (ефір і бензол) відганяють по можливості повніше, а розчин, що залишився, або тверду масу піддають перегонці з водяною парою, щоб видалити дифеніл і бромбензол, який не прореагував. Основну масу речовини фільтрують, осад промивають водою і сушать. Неочищений тріфенілкарбінол перекристалізовують з чотирихлористого вуглецю (4 мл розчинника на 1 г твердої речовини). Загальний вихід тріфенілкарбінолу з Тпл 161-162 °С становить 14,5-15,1 г (89-93% від теоретичного; див. Примітку).

*Примітка:* Тріфенілкарбінол кристалізується з чотирихлористого вуглецю, утворюючи з останнім сольват. При висушуванні кристалів на повітрі розчинник легко випаровується. Наведена вище кількість (в грамах) відноситься до речовини, звільненої від розчинника.

**Дослід 7. Методика синтезу бензойної кислоти**

****

*Реактиви:*

Магнієві ошурки…………………………………….........................3,6 г

Бромбензол свіжоперегнанний………………………………………23,5 г

Ефір диетиловий…………………………………….........................190 мл

10 % розчин гідроксиду натрію

Вуглекислий газ

Хлоридна кислота

Лід

У трьохгорлу колбу об’ємом 0,5 л, забезпеченою крапельної воронкою, зворотним холодильником і мішалкою, поміщають 3,6 г ошурок магнію, доливають 50 мл абсолютного ефіру і додають кристалик йоду. З крапельної воронки доливають 5 мл розчину 23,5 г бромбензолу в 100 мл абсолютного ефіру. Замість бромбензолу в реакції можна використовувати 30,6 г йодбензолу, в цьому випадку активація магнію йодом не потрібна. Якщо реакція не починається сама (ефір повинен помутніти і закипіти), колбу занурюють в лазню з теплою водою і нагрівають деякий час до початку реакції. Коли реакція почнеться, додають по краплях ефірний розчин бромбензолу з такою швидкістю, щоб ефір весь час рівномірно і не занадто сильно кипів. Після додавання всього бромбензолу реакційну колбу нагрівають на водяній бані 0,5 год до практично повного розчинення магнію.

Потім добре охолоджують колбу снігом з сіллю, і замінивши крапельну воронку газопровідної трубкою, яка доходить до дна колби, пропускають 2-3 год не дуже швидкий струм вуглекислого газу (з апарату Кіппа або з балона), висушивши його попередньо пропусканням через промивалку з сульфатною кислотою. Кращий результат досягається, якщо в ефірний розчин магнійорганічної сполуки вводити тверду вуглекислоту. В цьому випадку крапельна воронка замінюється пробкою; періодично виймаючи пробку, всипають невеликими порціями шматочки твердої вуглекислоти. Цим досягається одночасно і сильне охолодження реакційної суміші. Додавання твердої вуглекислоти припиняють, коли реакційна суміш загусне і колба покриється зовні шаром інею. Не можна застосовувати тверду вуглекислоту, що довго зберігалася на повітрі і покрита інеєм (вологою); перед вживанням треба протерти великі шматки такої вуглекислоти сухою ганчіркою, швидко розбити їх і ввести дрібні шматки в колбу. Потім замінюють газопровідну трубку крапельної воронкою і, продовжуючи сильно охолоджувати колбу, додають по краплях розчин 24 мл концентрованої хлоридної кислоти в 24 мл води. Розкладання вважають закінченим, коли утворюються два прозорих розчини – ефірний і водний. Ефірний розчин відокремлюють, а водний двічі екстрагують ефіром (порціями по 20 мл). Сполучені ефірні витяжки повторно обробляють в ділильної воронці 10%-вим розчином гідроксиду натрію. Лужну витяжку подкислюють розведеною хлоридною кислотою до слабокислої реакції і бензойну кислоту, що виділилася, відсмоктують, промивають невеликою кількістю холодної води і висушують. Бензойну кислоту перекристалізовують з гарячої води. Тпл 121-122 °С. Вихід 9 г (50% теоретичного).

**Дослід 8. Методика синтезу 1,1-дифенілетилену**

****

Магнієві ошурки…………………………………….........................3,5 г

Бромбензол свіжоперегнанний………………………………………...23 г

Етилацетат………………………………………………………………5,5 г

Хлорид аммонію………………………………………………………..6,3 г

Ефір диетиловий…………………………………….........................200 мл

20 % розчин сульфатної кислоти

Вода

У трьохгорлу колбу об’ємом 0,5 л, забезпеченою крапельної воронкою, зворотним холодильником і мішалкою, поміщають 3,5 г ошурок магнію, доливають 50 мл абсолютного ефіру і додають кристалик йоду. З крапельної воронки доливають 5 мл розчину 23 г бромбензолу в 100 мл абсолютного ефіру. Якщо реакція не починається сама протягом декількох хвилин (ефір повинен помутніти і закипіти), то колбу занурюють в лазню з теплою водою і нагрівають деякий час до початку реакції. Коли реакція почнеться, відставляють водяну баню і додають по краплях ефірний розчин бромбензолу з такою швидкістю, щоб ефір весь час рівномірно і не занадто сильно кипів. Коли вся кількість бромбензолу буде додана, перемішування продовжують ще 10 хв. Після цього реакційну суміш охолоджують зануренням колби в крижану воду і поступово доливають до неї суміш 5,5 г сухого оцтовоетилового ефіру (висушеного над безводним карбонатом калію) і рівного об’єму диетилового ефіру.

Після додавання першої порції етилацетату до реактиву Гріньяра реакція часто починає йти дуже бурхливо, тому розчин слід додавати дуже обережно. Після закінчення додавання ефіру охолодження припиняють, а перемішування продовжують ще 10 хв. Після цього колбу знову охолоджують крижаною водою і доливають протягом 3 хв, спочатку дуже повільно, розчин 6,3 г хлориду амонію в 20 мл води, при цьому випадає пастоподібний осад. Ефірний шар декантирують в ділильну воронку, пастоподібний осад екстрагують 15 мл ефіру і від об’єднаних ефірних витяжок відганяють ефір при нагріванні колби на водяній бані. До залишку від перегонки доливають 12 мл 20%-вої сульфатної кислоти, колбу приєднують до зворотного холодильника і вміст нагрівають до кипіння і кип’ятять зі зворотним холодильником 1 год.

Після цього водний шар відокремлюють, а масло, що залишилося без попередньої промивки переганяють у вакуумі при тиску близько 30 мм рт. ст. Спочатку відганяється низькокипляча фракція, що складається з бромбензолу і води, потім дифенілетилен у вигляді безбарвної рідини, останні порції якого мають злегка жовтувате забарвлення. Бурий залишок містить продукти полімеризації і осмоления. Чистий вуглеводень після вторинної перегонки має температуру кипіння в залежності від тиску: 113 °С при 2 мм рт. ст., 123-125 °С при 5 мм рт. ст., 134 °С при 10 мм рт. ст., 139 °С при 11 мм рт. ст., 156 °С при 25 мм рт. ст., 164 °С при 34 мм рт. ст., 277 °С при 760 мм рт. ст. n*D*20 1,6085. Вихід 7,5 г (67 % теоретичного).

**Дослід 9. Методика синтезу фенілборної кислоти**





**А. *н*-Бутиловий ефир борної кислоти (*три*-*н*-бутилборат)**

*Реактиви:*

Борна кислота…………………………………….................................6,2 г

*н*-Бутиловий спирт……………………………………........................22,2 г

У круглодонну колбу об’ємом 100 мл, забезпечену насадкою Діна-Старка для відбору води і зворотним холодильником з хлоркальціевою трубкою, поміщають 6,2 г борної кислоти і 22,2 г н-бутилового спирту. Суміш при перемішуванні нагрівають при температурі 110-120 °С поки в насадці не накопичиться 5-6 мл води. Потім відганяють непрореагований бутиловий спирт (7-8 г). Масу, що залишилася після відгону бутилового спирту, переганяють у вакуумі і збирають фракцію, що кипить за температури 104-105 °C/10 мм рт. ст. і представляє собою безбарвну рідину. Вихід 32-33 г (92-93% від теоретичного).

**Б. Фенілборна кислота**

*Реактиви:*

Магнієві ошурки………………………………………………………3 г

Бромбензол свіжоперегнанний………………………………………19,6 г

Ефір диетиловий…………………………………….........................350 мл

*н*-Бутиловий ефір борної кислоти……………………........................29 г

Розчин сульфатної кислоти 10 %.………………………………………..75 мл

Вода

*Приготування реактиву Гріньяра.* У трьохгорлій колбі об’ємом 0,5 л, забезпеченою крапельної воронкою, зворотним холодильником і мішалкою, користуючись методикою, описаною вище, отримують фенілмагнійбромід, виходячи з 3 г магнію, 19,6 г бромбензолу і 100 мл диетилового ефіру.

*Отримання фенілборной кислоти*. Розчин фенілмагнійброміда охолоджують в ацетоновій лазні (сухий лід + ацетон) до -73 °С і протягом 1 год, додають розчин 29 г н-бутилборату в 150 мл ефіру, підтримуючи зазначену температуру. Після закінчення додавання суміш перемішують при тій же температурі 30 хв. і виливають в 75 мл 10%-вої сульфатної кислоти (попередньо охолодженої льодом). Ефірний шар відокремлюють; водний шар двічі екстрагують ефіром (порціями по 50 мл). Ефірні витяжки об’єднують і відганяють на водяній бані ефір. До суміші, що залишилася, додають 50 мл води і відганяють бутиловий спирт в вакуумі (при температурі лазні 40 °С), залишок перекристалізовують з води. Отримують 4 г фенілборної кислоти у вигляді голочок, що мають Тпл 215 °С. Матковий розчин упарюють до половини початкового об’єму. Після охолодження отримують додатково 2-2,5 г фенілборної кислоти тієї ж якості.