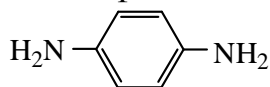


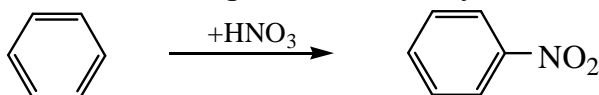
Лабораторна робота №1

Робота № 1

Синтез 4,4'-фенілендіаміну



1.1. Отримання аніліну



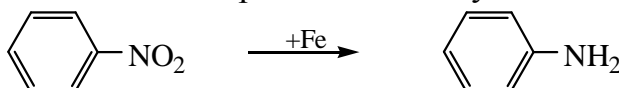
Реактиви, хімічний посуд, обладнання:

Трьохгорла колба на 100мл або хім.склянка на 100мл;	Бензен;
Лабораторна мішалка;	Сульфатна кислота, конц;
Мірний циліндр;	Нітратна кислота, конц;
Термометр до 100° С;	Карбонат натрію, 5%-ний розчин;
Крапельна лійка;	Холодильник Лібіха;
Водяна ванна	Ділильна лійка;

У колбу, яку вставлено у холодну водяну ванну, завантажують 20 мл бензену і при перемішуванні додають краплями нітруючу суміш (45 мл – HNO_3 : H_2SO_4 = 1:1), температура не повинна перевищувати 30°C. Реакційну масу повільно нагрівають зі зворотнім холодильником до 70°C і витримують за цієї температури 2 години. Після закінчення витримки масу повільно охолоджують і переносять у ділильну лійку. Нітробензен, що знаходиться у верхньому шарі, промивають двічі водою по 25 мл, тричі розчином соди по 20 мл і знову водою.

Нітробензен – масляниста світло-жовта рідина зі специфічним запахом мигдалю, добре розчиняється в органічних розчинниках, практично нерозчинний у воді. Вихід 23-24 г (~95%)

1.2. Отримання аніліну



Реактиви, хімічний посуд, обладнання:

Трьохгорла колба на 100мл;	Нітробензен;
Хімічна склянка;	Залізний порошок;
Лабораторна мішалка;	Хлоридна кислота, конц;
Зворотній холодильник;	Хлорид амонію;
Ділильна лійка.	

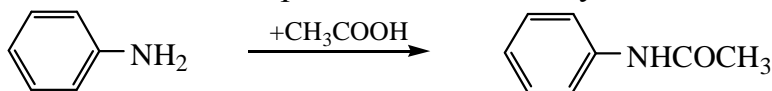
Трьохгорлу колбу з мішалкою, зворотнім холодильником і крапельною лійкою поміщають у масляну ванну. У колбу загрузають 70 мл води, 45 г дрібних залізних ошурків або порошку 5 мл концентрованої хлоридної кислоти і 0,5 г хлориду амонію. Для травлення заліза суміш кип'ятять 5хв. При хорошому перемішуванні до маси, яка кипить, повільно через холодильник приливають 23 мл нітробензену (25-30хв) і кип'ятять протягом 3 годин. Відновлення вважається закінченим, коли з холодильника стікає безбарвний дистилат або якщо крапля реакційної маси на фільтрувальному папері утворює безбарвний витік.

Реакційну масу охолоджують, перевіряють рН розчину, яке повинне бути слабо кислим або близьким до нейтрального. Розчинну фазу декантують, з твердого залишку додатково вилучають анілін промиванням 50 мл 2%-ного теплої розчину HCl. До з'єднаних розчинів додають соду до нейтрального рН, додають суху сіль з розрахунку 25 г на кожні 100 мл розчину. Масу переносять у ділильну лійку і відділяють маслянистий шар, який містить анілін.

При необхідності отримати чистий анілін у реакційну масу після відновлення невеликими порціями вносять 3,3 г соди до нейтрального рН середовища. Збирають установку для перегонки з водяною парою з перегінною колбою на 250мл. Реакційну масу переносять в колбу і відганяють з парою анілін до появи прозорого дистиляту (~150 мл). Анілін висолують з дистиляту при перемішуванні скляною паличкою дрібним хлористим натрієм, додаючи на кожні 100 мл рідини 20 г солі. Всю масу переносять в ділильну лійку на 200мл, додають декілька лусочок твердого NaOH і залишають на ніч. Збирають установку для перегонки при атмосферному тиску. Анілін поміщають у колбу, додають 0,1 г цинкового порошку, переганяють, збираючи фракцію, яка кипить при 182-184°C.

Вихід 17-18 г (85-90%). Анілін безбарвна масляниста рідина зі слабким запахом, темніє під дією світла і повітря; $t_{\text{кип.}}$ 184,4°C при атмосферному тиску, 102°C при 6,8 кПа, 92°C при 4,4 кПа; R_f 0,48 на силуфолі (хлороформ); добре розчиняється в метанолі, етанолі, ефірі, ацетоні, жирах; розчиняється у воді (до 5%), зберігають в темному посуді з притертою пробкою.

1.3. Отримання ацетаніліду



Реактиви, хімічний посуд, обладнання:

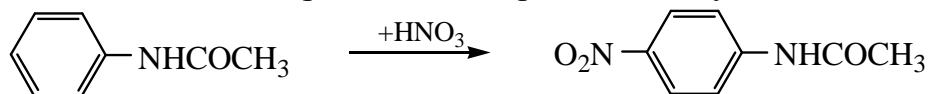
Двохгорла колба на 100мл	Анілін;
Гліцеролова ванна;	Оцтова кислота, льодяна;
Дефлегматор;	Лід;
Прямий холодильник;	Термометри до 150 і 200°C;
Хімічна склянка на 250 мл;	Колба Бунзена;
Воронка Бюхнера.	

Двохгорлу круглодонну колбу з термометром і дефлегматором поміщають в гліцеролову ванну. Дефлегматор з'єднують з прямим холодильником і споряджають другим термометром. У колбу заливають 15 мл аніліну і 40 мл оцтової кислоти. Суміш нагрівають до 105 С і витримують 1 годину. Потім знімають дефлегматор, температуру поволі піднімають і відганяють суміш оцтової кислоти і води зі швидкістю 5мл/год (температура в парах 103-105°C). Коли температура реакційної маси підніметься до 180°C (температура в парах 115°C), відгонку оцтової кислоти припиняють (приблизно 4 години). Сумарно відганяється приблизно 20 мл дистиляту. Куб, який представляє собою світло-жовту рідину виливають в хімічну склянку на 250 мл, яка містить 50 г льоду, додають 50 мл холодної води, перемішують скляною паличкою і дають відстоятися 5-10 хв. Потім обережно зливають розчин з осаду, приливають 100 мл води і знову зливають розчин. Осад відфільтровують на воронці Бюхнера, віджимають, промивають на фільтрі п'ять разів холодною водою порціями по 20-30 мл, ще раз віджимають, переносять в чашку Петрі і сушать у вакуум-ексикаторі над CaCl₂.

Вихід 23-24 г (93-95%). Сірий порошок; $t_{\text{топл.}}$ 110-113°C; після перекристалізації з 1 л води з добавкою активованого вугілля отримують 20 г безбарвного кристалічного порошку

з $t_{\text{топл.}}$ 114°C; R_f 0,82 на силуфолі (етилацетат); розчиняється в метанолі, етанолі, ефірі, ацетоні, хлороформі, гарячій воді; погано розчиняється в бензені, толуолі.

1.4. Отримання 4-нітроацетаніліду



Реактиви, хімічний посуд, обладнання:

Трьохгорла колба на 100мл	Ацетанілід;
або хім.склянка на 100мл;	Сульфатна кислота, конц;
Лабораторна мішалка;	Нітратна кислота, конц;
Мірний циліндр;	Карбонат натрію;
Термометр до 100° С;	Крапельна лійка;
Водяна ванна;	Колба Бунзена;
Воронка Бюхнера.	

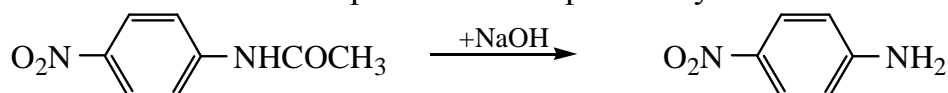
Попередньо готують нітруючу суміш з 7,5 мл 62%-ної нітратної кислоти і 6 мл концентрованої сульфатної кислоти.

Трьохгорлу круглодонну колбу на 100мл з мішалкою, термометром і крапельною лійкою поміщають у ванну з льодом. У колбу завантажують 35 мл концентрованої сульфатної кислоти і потім при перемішуванні 13,5 г сухого дрібнорозтертого в ступці ацетаніліду; для запобігання гідролізу температура при змішуванні не повинна перевищувати 25° С. Після повного розчинення ацетаніліду при інтенсивному перемішуванні і доброму охолодженні сумішшю льоду з кухонною сіллю добавляють з крапельної лійки протягом 30 хв. нітруючу суміш. При нітруванні температура не повинна перевищувати 5°С, так як відносно більш низька температура сприяє зниженню кількості 2-нітроацетаніліду, який утворюється побічно. Після придачі всієї нітруючої суміші розчин перемішують ще 3 години за 3-5°С. Відбирають пробу, розбавляють її водою і кип'ятять в пробірці з 30% розчином NaOH; відсутність запаху аніліну свідчить про кінець реакції.

Хімічну склянку закріплюють в кільце, завантажують 35 мл води і 35 г льоду. При перемішуванні на магнітній мішалці виливають в склянку тонким струменем реакційну масу після нітрування. Суспензію нітроацетаніліду залишають на 1 годину. при повільному перемішуванні для формування кристалів і потім відфільтровують. Осад ретельно промивають на фільтрі холодною водою (порціями по 10-20 мл) до слабкокислих промивних вод по універсальному папері (рН 3-4), віджимають на фільтрі і переносять в термостійку хімічну склянку на 250 мл з мішалкою, який встановлено на азбестову сітку. До вологого нітроацетаніліду добавляють 70 мл води і порціями по 0,3 г соду до чіткої лужної реакції. Перемішують 5-10 хв. і швидко нагрівають до кипіння. В цих умовах омиляється тільки 2-нітроацетанілід, який переходить в розчин. Потім склянку швидко поміщають у ванну з холодною водою. Охолоджену до 40-50°С суспензію відфільтровують, промивають кілька разів водою (порціями по 20 мл) до нейтральної реакції промивних вод. Осад ретельно віджимають і використовують вологим на наступній стадії.

Вихід 16,2г (90%, з розрахунку на висушений продукт); світло-жовтий порошок, $t_{\text{топл.}}$ 213-214°C; R_f 0,63 на силуфолі (етилацетат), 0,24 (бутилацетат).

1.5. Отримання 4-нітроаніліну



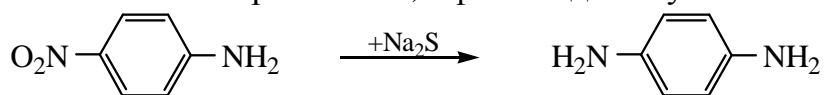
Реактиви, хімічний посуд, обладнання:

Трьохгорла колба на 100мл	4-нітроацетанлід;
Гліцеролова ванна;	Їдкий натрій;
Зворотній холодильник;	Хлоридна кислота;
Колба Бунзена;	Воронка Бюхнера.

Трьохгорлу круглодонну колбу на 100 мл з мішалкою і зворотнім холодильником поміщають у гліцеролову ванну. Завантажують весь вологий 4-нітроацетанлід, 20мл води і перемішують 10-15 хв. До густої суспензії додають 15 мл 35%-ного розчину NaOH і нагрівають зі зворотнім холодильником до кипіння. Кип'ятіння продовжують протягом 2-3 годин. На протязі витримки реакційна маса повинна мати чітку лужну реакцію. Якщо проба суспензії повністю розчиняється в 15% HCl з утворенням прозорого розчину, тоді гідроліз вважається закінченим. Реакційній масі дають охолонути до 40°C і відфільтровують. Осад ретельно промивають (порціями по 10 мл) до нейтральних промивних вод, віджимають, переносять в чашку Петрі і сушать в сушильній шафі при 50-60° С.

Вихід 10г (70%, з розрахунку на ацетанлід). Жовтий порошок, т. пл. 145-146° С; R_f 0,73 на силуфолі (бутилацетат).

1.6. Отримання 1,4-фенілендіаміну



Реактиви, хімічний посуд, обладнання:

Трьохгорла колба на 100мл	4-нітроацетанлід;
Гліцеролова ванна;	Їдкий натрій;
Зворотній холодильник;	Хлоридна кислота;
Колба Бунзена;	Воронка Бюхнера.

Круглодонну трьохгорлу колбу з мішалкою і зворотнім холодильником поміщають в гліцеролову ванну. Загружають 30мл 20%-ного розчину сульфїду натрію, при перемішуванні підвищують температуру до 50-55°C і додають 8,5 г 4-нітроаніліну. Суспензію поволі нагрівають при перемішуванні до 90°C. Реакція протікає швидко з виділенням тепла, можливе скіпання реакційної маси. В останньому випадку зовнішній обігрів швидко забирають і вміст колби охолоджують. Підтримують помірно кипіння реакційної при постійному розмішуванні 1,5 годин. Проводять пробу на кінець відновлення методом ТШХ. На хроматограмі повинна бути відсутня пляма вихідного 4-нітроаніліну з R_f 0,73 на силуфолі (бутилацетат). За необхідності нагрів реакційної маси продовжують до позитивної проби.

Після закінчення відновлення вміст колби розбавляють 20 мл води і дають охолонути на повітрі при повільному перемішуванні до 25°C. З розчину починають виділятися кристали 1,4-фенілендіаміну. Додатково охолоджують суспензію до 8-10°C в льодяній ванні. Не варто проводити охолодження реакційної маси нижче 8° С або швидке охолодження, так як це приводить до утворення дрібних кристалів, що затрудняє фільтрацію. Осад у вигляді сірих кристалів відфільтровують на воронці Бюхнера, віджимають, промивають на фільтрі заохолодженою водою (10°C, порціями по 10 мл) до нейтральної реакції промивних вод, ретельно віджимають. Осад переносять в чашку Петрі і сушать при 60°C.

Вихід 4 г (60%), t_{топл.} 137-138°C.