

Министерство образования и науки Российской Федерации
Южно-Уральский государственный университет
Кафедра органической химии

547(07)
Ш267

В. В. Шарутин, О. К. Шарутина, В. С. Сенчурин

**ХИМИЯ
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ**

Учебное пособие для лабораторных работ

Челябинск
Издательский центр ЮУрГУ
2014

УДК 547.1'13(076.5)
Ш267

Одобрено
учебно-методической комиссией химического факультета

Рецензенты:

Е.С. Климов, д.х.н., проф., зав. кафедрой «Химия» ФГБОУ ВПО «Ульяновский государственный технический университет»

А.П. Пакурина д. х. н., проф. кафедры «Химия» ФГБОУ ВО Дальневосточный ГАУ

Шарутин, В.В.

Ш267 Химия элементоорганических соединений. Учебное пособие для лабораторных работ / В. В. Шарутин, О. К. Шарутина, В. С. Сенчурин. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2014. – 78 с.

Учебное пособие для лабораторных работ «Химия элементоорганических соединений» составлено в соответствии с ФГОС ВПО по направлениям подготовки 04.04.01 и 04.03.01 (квалификации магистр и бакалавр). В первой главе изложены правила работы и техники безопасности в химической лаборатории, приведены примеры очистки и обезвоживания растворителей. Рассмотрены методы изучения состава органических соединений, их очистки, разделения и определения физических констант.

Вторая часть учебного пособия включает методики синтеза элементоорганических соединений непереходных и переходных элементов. Выполнение работ по синтезу элементоорганических соединений способствует формированию навыков и умений; необходимых при работе с лабораторным оборудованием. Учитывая одно из научных направлений кафедры органической химии ЮУрГУ, в учебном пособии уделено особое внимание арильным соединениям фосфора, сурьмы и висмута.

УДК 547.1'13(076.5)

© Издательский центр ЮУрГУ, 2014

ВВЕДЕНИЕ

Настоящее учебное пособие для лабораторных работ подготовлено в соответствии с учебным планом направлений подготовки 04.04.01 и 04.03.01 (квалификации магистр и бакалавр) и программами «Методы элементоорганической химии» и «Основы химии элементоорганических соединений». Химия элементоорганических соединений (ЭОС) изучает синтез, строение и свойства органических соединений, в молекулах которых имеется связь углерод-элемент. Это огромная и быстро развивающаяся область на стыке органической и неорганической химии, включающая в настоящее время вполне самостоятельные разделы. Достижения элементоорганической химии отражены в многочисленных монографиях и обзорах. Однако в настоящее время практически отсутствуют издания по препаративным методам элементоорганической химии, что затрудняет профессиональную подготовку студентов.

В настоящем учебном пособии приводятся методы синтеза ЭОС различных классов. Авторы отдали предпочтение наиболее известным соединениям, имеющим большое значение для теоретических исследований и практических целей. Приведенные методики в то же время позволяют овладеть всем многообразием приемов работы с ЭОС. Учитывая одно из научных направлений кафедры органической химии ЮУрГУ, в пособии уделено особое внимание арильным соединениям фосфора, сурьмы и висмута.

В главе I пособия приведены методы очистки органических растворителей, правила работы в лаборатории органического и элементоорганического синтеза, форма и порядок записи в лабораторном журнале при выполнении экспериментальных работ. Во второй главе, методики синтеза органических соединений непереходных и переходных элементов.

Учебное пособие способствует выработке следующих профессиональных компетенций: наличие представления о наиболее актуальных направлениях исследований в современной теоретической и экспериментальной химии (ПК-1); владение теорией и навыками практической работы в избранной области химии (ПК-3); способность анализировать полученные результаты, делать выводы, формулировать предложения (ПК-5)

I. ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1.1. Правила техники безопасности при работе в лаборатории элементоорганической химии

Успешная работа в лаборатории элементоорганической химии возможна лишь при условии строгого соблюдения установленных правил техники безопасности и гигиены труда. Режим работы в лаборатории определяется следующими основными правилами:

1. Каждый человек должен работать на закрепленном за ним рабочем месте.

2. Рабочее место следует содержать в чистоте, не загромождать его посудой и посторонними предметами, по окончании работы привести рабочее место в порядок.

3. Необходимо работать в халате, на рабочем месте иметь мыло, полотенце, тряпку для вытирания стола.

4. Во время работы не следует допускать торопливости, беспорядочности и неряшливости – они приводят к неудачам в работе, а иногда – к несчастным случаям.

5. Запрещается работать в лаборатории одному.

6. Категорически запрещается пить в лаборатории воду, принимать пищу и курить.

7. Нельзя оставлять без надобности горящие газовые горелки или включенные электроприборы.

8. По окончании пользования водой, газом или электричеством следует закрыть краны и выключить электрические приборы.

9. Запрещается сливать в раковины жидкие органические вещества, концентрированные растворы кислот и щелочей, пахучие, огнеопасные и ядовитые жидкости. Указанные вещества нужно сливать в предназначенные для них склянки, находящиеся в вытяжных шкафах.

10. Бумагу, использованные фильтры, осадки с фильтров, песок и другие твердые вещества выбрасывать в специальные урны.

11. В случае обнаружения неисправностей электропроводки, газовой или водопроводной сети, лабораторных приборов необходимо немедленно сообщить об этом ответственному лицу.

12. Приступая к работе, необходимо: уяснить технику выполнения работы, проверить правильность сборки прибора или установки, проверить соответствие взятых веществ указанным в выбранной методике.

13. Категорически запрещается оставлять действующую установку без присмотра.

14. Нельзя нагревать закупоренные сосуды, приборы, аппараты (кроме специально предназначенных приборов высокого давления). При перегонках нельзя наглухо присоединять приемник – это может вызвать взрыв.

15. При нагревании в пробирках, колбах и других сосудах жидкостей или твердых веществ нельзя направлять отверстие пробирки или открытую часть другого прибора на себя или на соседей – выброс нагретого вещества может привести к термическому и/или химическому ожогу.

16. При включении воды в стеклянные холодильники с водяным охлаждением необходимо установить небольшую скорость пропускания воды. Следить за тем, чтобы сливные воронки не переполнялись водой. Резиновая трубка, по которой сливается вода из холодильника, не должна своим концом выходить из сливной воронки или раковины.

17. Химические реактивы и полученные вещества следует хранить в соответствующей закрытой посуде с этикетками.

1.2. Особенности работы с огнеопасными веществами

Многие органические вещества являются огнеопасными. В особенности легко загораются летучие органические растворители: ацетон, эфир, спирт и др. Целый ряд веществ отличается ядовитостью и взрывоопасностью. Ввиду опасности, связанной с работой с органическими веществами, большое значение имеет предварительное ознакомление со свойствами тех веществ, с которыми предстоит работать, и с безопасными приемами работы.

Все стадии реакции, возможные побочные процессы, свойства исходных веществ и конечных продуктов, технические приемы работы должны быть уяснены до начала эксперимента. Незнание, неосторожность и невнимательность – главные причины несчастных случаев.

1.3. Работа с ядовитыми веществами

1. Некоторые вещества, используемые в органическом синтезе, являются ядовитыми, например: метиловый спирт, пиридин, диоксан, тетрагидрофуран, бензол, толуол, дихлорэтан и др. Особая осторожность необходима при работе с треххлористой сурьмой, хлором, бромом, ртутью, соединениями фосфора. Все неизвестные вещества также следует считать токсичными, пока их свойства достаточно не изучены.

2. Работу с малыми количествами ядовитых веществ необходимо проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу.

3. При работе с ядовитыми веществами необходимо особенно внимательно проверить качество сборки прибора, взять для опыта точно рассчитанные количества исходных веществ и в ходе опыта поддерживать заданные условия.

4. При работе с бромом, галогенидами элементов необходимо надевать резиновые перчатки.

5. По окончании работы с ядовитыми веществами следует тщательно вымыть с мылом посуду и руки.

6. Ядовитые вещества и их растворы нельзя оставлять на столе и на видном месте.

1.4. Работа с легковоспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ)

Одним из критериев горючести веществ является *температура вспышки* – минимальная температура при которой пары над поверхностью вещества способны вспыхивать в воздухе под воздействием источника зажигания, однако устойчивого горения после удаления источника зажигания не возникает. В зависимости от *температуры вспышки* ЛВЖ принято условно относить к одному из трех классов, которые представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Классы опасности ЛВЖ

Класс	Характеристика жидкости	Температура вспышки, °С:	
		в открытом тигле	в закрытом тигле
I	Особо опасные	до –18	до –13
II	Постоянно опасные	от –18 до 23	от –13 до 27
III	Опасные при повышенной температуре	от 23 до 61	от 27 до 66

К I классу относятся: акролеин, аллилхлорид, ацеталь, ацетальдегид, ацетон, бензин, гексан, диметилдихлорсилан, дипропиловый эфир, диэтиламин, диэтиловый эфир, изопропиламин, изопропилхлорид, метилметакрилат, метилформиат, пропиленоксид, петролейный эфир, пропилхлорид, сероуглерод, тетрагидрофуран, фуран, циклогексан, циклогексен, этиламин, этилформиат и др.

Ко II классу относятся: акрилонитрил, аллилбромид, аллиламин, амилхлорид, ацетонитрил, бензол, бутиламин, 2-метил-2-пропанол, бутилхлорид, винулацетат, гексаметилдисилоксан, гептан, дибутиловый эфир, диоксан, дихлорэтан, диэтилхлорсилан, диэтилкетон, изопропилацетат, 2-пропанол, изопропилформиат, лигроин, метилацетат, метанол, метилтрихлорсилан, метилхлорформиат, метилэтилкетон, пиперидин, пиридин, толуол, триэтиламин, циклогексиламин, этилакрилат, этилацетат, этилбензол, этиленамин, этиловый спирт и др.

К III классу относятся: амилацетат, анизол, ацетилацетон, бензилхлорид, бромбензол, бутанол, гексилхлорид, декан, диамиловый эфир, дикетен, диметиламиноэтанол, диметилсульфат, N,N-диэтиламиноэтанол, керосин, ксилол, метилакрилат, морфолин, муравьиная кислота, октиламин, пентанол, пропилбензол, пропанол, скипидар, стирол, уксусная кислота, уксусный ангидрид, хлорбензол, циклогексанон и др.

Жидкости, имеющие температуру вспышки выше 61 °С в закрытом тигле или выше 66 °С в открытом тигле и способные гореть после удаления источника зажигания, относятся к горючим жидкостям (ГЖ).

При работе с ЛВЖ необходимо придерживаться следующих основных принципов:

1. Нельзя нагревать на открытом огне, на сетке, вблизи открытого пламени или в открытых сосудах диэтиловый эфир, спирт, ацетон, петролейный эфир, бензин, сероуглерод, бензол и другие горючие и легковоспламеняющиеся жидкости. Указанные вещества разрешается нагревать или перегонять на водяной или воздушной бане с использованием электроплитки с закрытой спиралью. Эфир можно перегонять на водяной бане, предварительно нагретой на некотором расстоянии от прибора. Приемник для эфира нельзя помещать рядом с включенной электроплиткой или горячей газовой горелкой.

2. При работе с эфиром и другими легковоспламеняющимися летучими веществами:

а) необходимо следить, чтобы поблизости не было открытого пламени. Перед разборкой приборов, в которых имеются легковоспламеняющиеся вещества, надо сначала потушить горелки, находящиеся поблизости;

б) нельзя хранить легковоспламеняющиеся или легколетучие вещества в теплом месте, вблизи отопительной батареи, включенного термостата и т.д.;

в) нельзя выливать эфир, эфирные растворы и другие легковоспламеняющиеся вещества в мусорные урны, водопроводные раковины и сливные воронки. Для слива этих веществ имеются специальные склянки в вытяжных шкафах;

г) нельзя хранить легколетучие жидкости в тонкостенной посуде, плотно закрытой стеклянной или резиновой пробкой. Такие жидкости надо хранить в толстостенных реактивных склянках и банках. Эфир хранят в склянках, закрытых корковой пробкой с вставленной в нее хлоркальциевой трубкой;

д) совершенно недопустимо курение вблизи установок и приборов, содержащих эфир или другие воспламеняющиеся вещества.

3. Работы по перекристаллизации из горючих растворителей следует производить лишь в специальных приборах, снабженных обратным холодильником.

4. При работе с концентрированной азотной кислотой следует иметь в виду, что она может вызвать пожар, если придет в соприкосновение с легковоспламеняющимися органическими жидкостями, а также с ватой или тканью.

1.5. Работа со взрывоопасными веществами

1. При работах со щелочными металлами, едкими щелочами, концентрированными кислотами, взрывоопасными органическими веществами, а также при работах под уменьшенным давлением (перегонка в вакууме и др.) или при повышенном давлении (с запаянными стеклянными трубками, автоклавами и др.) необходимо надевать защитные очки.

2. Натрий и калий надо хранить с большой осторожностью – под слоем сухого керосина в банке, закрытой корковой пробкой. Нельзя закрывать банку притертой стеклянной пробкой.

3. Ни в коем случае нельзя допускать соприкосновения натрия и калия с водой – в результате бурной реакции возможен взрыв и пожар.

4. Нельзя сушить металлическим натрием или калием галогенпроизводные углеводороды: может произойти взрыв.

5. Нельзя брать куски металлического натрия или калия руками, необходимо пользоваться пинцетом или щипцами.

6. Очистку металлического натрия или калия от корки и разрезание на куски необходимо производить с большой осторожностью. Эти операции с натрием следует выполнять на бумаге непосредственно перед употреблением, вдали от приборов с действующими водяными холодильниками или водоструйными насосами. Калий необходимо разрезать под слоем керосина.

7. Обрезки натрия или калия и фильтровальную бумагу, на которой производилось резка металла, нельзя бросать в раковину или в мусорные ящики – это может вызвать возгорание. Нельзя оставлять эти обрезки лежать на столе открытыми. Обрезки натрия или калия должны храниться под слоем сухого керосина или ксилола в предназначенных для них банках.

8. Очень маленькие обрезки или небольшие остатки натрия или калия растворяют в большом количестве спирта. Лишь после полного растворения металла в спирте можно мыть прибор водой.

9. Нельзя проводить реакции с металлическим натрием или калием на кипящей водяной бане. При отгонке эфира над металлическим натрием применяйте водяную баню.

10. Работая с металлическим натрием в колбе, снабженной обратным холодильником, надо особенно тщательно проверить плотность всех соединений в приборе и хорошее качество внутренней трубки и муфты холодильника. Необходимо удалять капельки воды, стекающие с наружной

муфты холодильника из-за конденсации влаги воздуха, при помощи фильтровальной бумаги или сухой тряпки.

11. При запаивании и вскрытии ампул с органическими веществами необходимо надевать защитные очки.

12. Особую осторожность следует соблюдать при работе с пероксидами и с веществами, способными образовывать пероксиды при хранении. Надо помнить, что пероксиды взрывоопасны. При работе с пероксидами следует надевать защитные очки. Диэтиловый эфир перед работой необходимо проверить на содержание в нем пероксидов. Категорически запрещается перегонять не освобожденный от пероксидов диэтиловый эфир.

1.6. Техника безопасности при работе с термометром и способы демеркуризации

Хранить термометры необходимо в футлярах. При проведении измерения нужно быть очень аккуратным, избегать резких движений, оберегать термометр от ударов и повреждений.

Если термометр разбился, то в первую очередь необходимо провести *механическую очистку* поверхности от капелек ртути. Удобнее всего проводить сбор медицинской грушей, засасывая капельки ртути. Механическая очистка от ртути, как бы тщательно она ни была проведена, все же не может считаться достаточной. Мелкие капли, особенно из щелей и трещин, нельзя извлечь полностью, кроме того, невозможно удалить адсорбированные поверхностью пары ртути, поэтому после механической очистки обязательно проводят *химическую обработку загрязненных участков*.

Различные методы химической обработки основаны либо на окислении ртути с превращением ее в оксид или в хлорид, либо на переведении ее в мелкодисперсное состояние, что облегчает уборку. Однако следует иметь в виду, что ртуть в химическом отношении весьма устойчива. По этой причине химические дегазирующие агенты способны окислить только поверхность ртути и, следовательно, эффективны при обработке лишь очень мелких капель. На более крупных каплях образуется защитная пленка, но эффект снижения концентрации паров ртути в воздухе оказывается лишь временным. При повышении температуры или механическом воздействии оксидная пленка растрескивается и испарение ртути возобновляется.

Так же совершенно бесполезно засыпать ртуть порошком серы, так как при комнатной температуре и даже при нагревании до 100 °С ртуть и ее пары практически не взаимодействуют с измельченной серой. Нельзя применять для обработки металлические порошки, образующие амальгамы, во всяком случае без дальнейшей тщательной уборки, поскольку этот прием не уменьшает, а может даже увеличить скорость испарения ртути.

Не рекомендуется также применять газообразный сероводород. В безвредных для здоровья концентрациях сероводород неэффективен. Приме-

нение высоких концентраций ($1\text{г}/\text{м}^3$ и выше) в лабораторном помещении связано с серьезными техническими трудностями, к тому же образующаяся защитная пленка сульфида ртути не отличается прочностью, и через некоторое время после демеркуризации концентрация паров ртути в воздухе может восстановиться до опасного уровня.

Демеркуризация раствором хлорида железа (III)

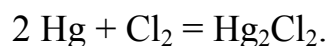
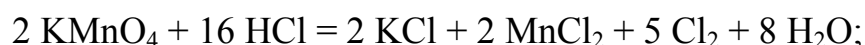
Метод демеркуризации, основанный на взаимодействии ртути с раствором FeCl_3 , считается одним из наиболее простых и надежных. В результате химической реакции мелкие капли ртути превращаются в оксиды и хлориды, более крупные при механическом перемешивании с раствором переходят в мелкодисперсное состояние, что увеличивает их реакционную способность и облегчает последующую уборку.

Для демеркуризации рекомендуется использовать 20 % водный раствор FeCl_3 . Более разбавленные растворы менее устойчивы вследствие гидролиза. Раствор готовят из расчета 10 л на 25–30 кв.м. площади помещения. Небольшие порции хлорида железа растворяют в холодной воде при перемешивании. Обрабатываемую поверхность обильно смачивают раствором, затем несколько раз протирают щеткой для лучшего эмульгирования ртути и оставляют до полного высыхания. Через сутки поверхность тщательно промывают сперва мыльным раствором, затем чистой водой для удаления продуктов реакции и непрореагировавшей ртути.

Следует иметь в виду, что раствор хлорида железа вызывает сильную коррозию металлического оборудования и приборов, а также порчу деревянной мебели и некоторых пластиков. Металлические части приборов рекомендуется защищать, смазывая их перед обработкой вазелином.

Демеркуризации раствором перманганата калия

Метод основан на взаимодействии ртути со свободным хлором, образующимся при реакции перманганата калия с соляной кислотой. В результате образуется малотоксичная нерастворимая в воде каломель:



Каломель, оставленная на воздухе, со временем разлагается с выделением металлической ртути, поэтому после демеркуризации обработанные поверхности тщательно промывают.

Рекомендуется использовать раствор, содержащий в 1 л 1–2 г KMnO_4 и 5 мл конц. HCl . Обработку удобно проводить с помощью пульверизатора. Через 1–2 ч можно приступить к уборке. Раствор вызывает коррозию металлического оборудования, хотя и в меньшей степени по сравнению с раствором хлорида железа. В случае образования бурых пятен на полу и мебели их можно удалить 3 % раствором пероксида водорода.

Демеркуризация хлорной известью и полисульфидом натрия

Метод достаточно эффективен, хотя несколько более трудоемок, так как включает последовательную обработку двумя растворами. При обработке хлорной известью образуется каломель, которая при взаимодействии с раствором полисульфида натрия превращается в сульфид ртути.

Хлорную известь употребляют в виде 20 % суспензии в воде. Для получения полисульфида натрия нагревают 1 кг кристаллического сульфида натрия до 105 °С и при перемешивании постепенно добавляют 100–150 г молотой серы до получения однородной массы, которую затем растворяют в 10–12 л воды.

Подлежащие демеркуризации поверхности вначале обрабатывают хлорной известью, через 2–3 ч известь смывают, после чего наносят раствор полисульфида натрия. Помещение закрывают и через сутки промывают обработанные места теплой мыльной водой.

1.7. Первая помощь при ожогах, отравлениях и других несчастных случаях

1. При термических ожогах к обожженному месту необходимо немедленно приложить примочку этилового спирта или раствора перманганата калия. В случае сильных ожогов обожженное место после обработки спиртом необходимо покрыть мазью от ожогов. Не допускается тугая перевязка.

2. При ожогах кислотами немедленно обмыть обожженное место большим количеством воды из-под крана, а затем 3 %-ным раствором пищевой соды и снова промыть проточной водой.

3. При попадании кислоты в глаза – промыть глаза большим количеством чистой воды и 3 %-ным раствором пищевой соды.

4. При ожогах едкими щелочами немедленно промыть пораженное место как можно большим количеством воды, а затем – 1 %-ным раствором уксусной кислоты и снова промыть проточной водой.

5. При попадании щелочи на роговицу глаза необходимо немедленно промыть глаза большим количеством воды, затем раствором борной кислоты, после чего впустить в глаза каплю касторового масла. Далее необходимо как можно быстрее обратиться к врачу.

6. При попадании на кожу разъедающего органического вещества промывание водой оказывается обычно бесполезным. Смывают большим количеством растворителя данного вещества, а затем быстро промывают пораженный участок большим количеством спирта и смазывают кремом.

7. При ожогах кожи бромом следует быстро смыть бром большим количеством спирта.

8. В случае вдыхания хлора или паров брома следует вдыхать спирт и затем выйти на свежий воздух.

9. При порезах стеклом обязательно удалить осколки стекла из раны. Остановить кровотечение и обработать края раны антисептиком, не допуская попадания этих средств внутрь раны, смазать края раны 5 %-ным спиртовым раствором иода и перевязать. При возобновлении кровотечения применяют 3 %-ный раствор пероксида водорода. Затем накладывают стерильную салфетку или тампон и плотно прибинтовывают.

1.8. Действия при возникновении пожара

1. При возникновении пожара необходимо: а) немедленно погасить газовые горелки и выключить электронагревательные приборы; б) убрать подальше от огня все горючие вещества и склянки с горючими жидкостями; в) очаг пожара спокойно, но быстро засыпать песком.

Помните, что песок – наиболее надежное и простое средство тушения пожара!

2. Нельзя заливать водой загоревшийся эфир, бензол, бензин, воспламенившиеся смеси, содержащие металлический натрий – в этих случаях следует тушить пламя песком.

В ряде случаев нужно использовать асбестовые одеяла для ликвидации очагов пожара.

Большие очаги пожара нужно ликвидировать с помощью углекислотного огнетушителя: направить раструб огнетушителя на огонь, открыть вентиль до отказа и подвести струю углекислоты к огню с края.

3. В случае необходимости вызвать пожарную команду.

4. В случае загорания одежды нельзя бегать по лаборатории. С целью прекращения доступа воздуха к загоревшейся одежде надо немедленно набросить на пострадавшего асбестовое одеяло (халат, пальто, пиджак). Можно потушить пламя, перекатываясь по полу, или струей воды из шланга, присоединенного к водопроводному крану.

5. Нельзя использовать в лаборатории халаты, застегивающиеся сзади.

1.9. Правила работы на вакуумных установках

1. При работе на вакуумных установках обязательно надевать защитные очки, использовать защитные маски и защитные экраны из органического стекла.

2. Перед сборкой вакуумной установки следует убедиться, что ни одна из частей прибора не имеет царапин и трещин на стекле. Нельзя использовать в вакуум-установках плоскодонные тонкостенные колбы.

3. При работе с вакуум-эксикатором следует обернуть его полотенцем.

4. При фильтрации с использованием воронки Бюхнера колбу Бунзена следует поместить в защитный ящик.

5. Стекланные сосуды Дьюара должны быть обшиты материей и помещены в предохранительную упаковку (ящик с опилками или ватой).

1.10. Подготовка посуды

Посуда, которой пользуются в лаборатории, должна быть чистой, так как даже небольшое загрязнение может привести к неправильным результатам. Мерная посуда – цилиндры, мензурки, пипетки, бюретки, мерные колбы, пикнометры – должны быть предварительно вымыты, высушены. Для выбора способа мытья посуды в каждом случае необходимо знать, какими веществами она загрязнена и каковы их свойства. Если на поверхности посуды нет нерастворимых в воде веществ (смола, жиров и т.п.), то мыть ее следует теплой водой. Если на стекле имеется налет каких-либо солей, то посуду очищают щеткой или ершом, предварительно смочив их водой. При этом надо следить, чтобы нижний конец ерша не ударялся о дно и стенки посуды. Эффективным является использование мыла, синтетических моющих средств, 10 %-ного раствора фосфата натрия или соды совместно с кусочками фильтровальной бумаги либо асбеста. При встряхивании колбы бумага или асбест механически удаляют со стенок приставшие к ним загрязнения. Однако мерную посуду с узким горлом (мерные колбы, пикнометры) мыть с помощью бумаги или асбеста не следует, так как возможно закупоривание горла набухшими волокнами.

Для удаления из посуды смолистых, жировых и других органических веществ, не растворяющихся в воде, иногда используют различные органические растворители, такие, как диэтиловый эфир, ацетон, спирты, петролейный эфир, бензин, скипидар, тетрахлорид углерода, бензол, толуол, ксилолы, диметилацетамид, диметилформамид, диметилсульфоксид и др. Очистку можно также вести парами органических растворителей. Однако большинство из них огнеопасно, поэтому работать с ними следует вдали от огня. Загрязненные органические растворители собирают каждый отдельно и затем регенерируют их дистилляцией.

Помытую посуду обрабатывают хромовой смесью или другими окислителями. Для приготовления хромовой смеси в концентрированную серную кислоту добавляют около 5 % измельченного кристаллического дихромата калия и осторожно нагревают на водяной бане до полного растворения. Если применяют дихромат натрия, то 6 г этой соли растворяют в 100 мл воды, а затем осторожно добавляют 100 мл серной кислоты плотностью 1,84 г/см³. Такую смесь используют в самых различных случаях, за исключением тех, когда посуда загрязнена нефтепродуктами, воском, минеральными маслами. В этих случаях посуду моют паром или органическими растворителями.

При мытье хромовой смесью посуду сначала споласкивают водой, лучше горячей, а затем наливают в нее слегка подогретую (40–50 °С) смесь до 1/3 объема и осторожно смачивают внутренние стенки сосуда, после чего смесь выливают в склянку, где она постоянно хранится, стараясь смочить полностью края сосуда. Смоченной хромовой смесью посуде дают

постоять несколько минут, а затем моют теплой водой, сначала водопроводной, а потом два раза дистиллированной. В пипетки хромовую смесь набирают с помощью резиновой груши. Удлиненные трубки, пипетки, бюретки обычно помещают в толстостенный цилиндр, высота которого более половины их длины, и заливают хромовой смесью. Через некоторое время их опускают другим концом. Хромовую смесь используют многократно, пока она не приобретет темно-зеленую окраску.

В качестве моющих средств используют раствор 200 г дихромата калия в 1 л концентрированной азотной кислоты, 5 %-ный раствор перманганата калия, смесь равных объемов 6 н. раствора HCl и 5–6 %-ного раствора пероксида водорода (вместо соляной кислоты можно использовать уксусную). Все эти смеси, кроме раствора перманганата калия, могут служить длительное время.

Стеклопосуда считается чистой, когда на стенках ее не образуется отдельных капель и вода оставляет равномерную тонкую пленку. Если достичь этого каким-либо методом не удастся, то мытье повторяют, применяя другие моющие средства. При выборе моющих средств следует учитывать состав загрязнений. Нельзя, например, мыть посуду, в которой находились соединения бария, смесями, содержащими серную кислоту, и т.п.

1.11. Очистка растворителей

В тех случаях, когда вещества образуют азеотропные смеси, а другими физическими методами (кристаллизация, экстракция) разделить их невозможно, применяют химические методы очистки. Большинство это относится к органическим растворителям, чистота которых в значительной степени определяет успех синтеза. Чаще всего приходится освобождать растворитель от остатка воды, которая не может быть полностью удалена отгонкой. Однако промышленные образцы растворителей могут содержать и другие примеси. Например, бензолу всегда сопутствует тиофен, гомологам бензола – соответствующие гомологи тиофена, простые эфиры в процессе хранения образуют пероксиды и т.д. Поэтому в каждом конкретном случае в зависимости от возможных примесей разрабатывают индивидуальный способ очистки, хотя для соединений одного класса имеются и общие методы.

БЕНЗОЛ. Технический бензол содержит около 0,05 % тиофена, который нельзя отделить от бензола ни фракционной перегонкой, ни дробной кристаллизацией. Наличие тиофена обнаруживают «индофениновой» реакцией: 3 мл бензола встряхивают с раствором содержащим 1 мл изатина (индол-2,3-диона) в 5 мл концентрированной серной кислоты и оставляют стоять на 15–20 минут. Окрашивание сернокислотного слоя в синезеленый цвет указывает на присутствие тиофена. Для удаления тиофена из

бензола используют его способность сульфироваться концентрированной серной кислотой, тогда как бензол в этих условиях не вступает в реакцию.

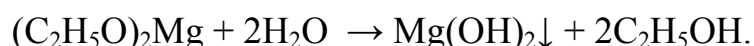
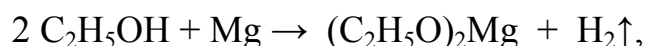
Технический бензол встряхивают несколько раз в течении 20–30 минут с отдельными порциями серной кислоты (10 % от объема бензола). После отстаивания отделяют нижний кислотный слой. Обработку ведут до тех пор, пока кислотный слой не останется бесцветным или слабо окрашенным в желтоватый цвет, а проба на тиофен станет отрицательной. Очищенный бензол промывают два раза водой, 10 %-ным раствором гидроксида натрия, а затем высушивают безводным хлоридом кальция и перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 80–81 °С, $n_D^{20}=1,5011$.

Бензол представляет собой легковоспламеняющуюся жидкость. Пары бензола образуют с воздухом взрывоопасные смеси с нижним пределом взрываемости 1,4 % (по объему) и верхним 6,7 %. При вдыхании паров бензола поражается нервная система, появляются головные боли, тошнота. Бензол оказывает наркотическое действие, является кровавым и сосудистым ядом. Попадание на кожу может вызвать дерматит.

Аналогично описанному проводят очистку толуола, следя за тем, чтобы температура не превышала 25–30 °С, так как толуол сульфировается легче бензола.

СПИРТЫ. Продажный этиловый спирт-ректификат представляет собой азеотропную смесь, содержащую обычно 95,6 % этилового спирта и 4,4 % воды. Для многих целей используют спирт, называемый «абсолютным», с содержанием основного вещества не менее 99,5 %. В промышленности такой спирт получают азеотропной перегонкой с бензолом, а в лаборатории – обезвоживанием с помощью различных осушителей, например сульфатом меди. Для получения безводного сульфата меди из кристаллогидрата удаляют воду нагреванием при перемешивании в фарфоровой чашке при 220 °С до тех пор пока не получится белый или сероватый порошок. Обезвоженный сульфат меди прибавляют к 95 % спирту из расчета 20–25 г на 100 мл спирта. Кипятят с обратным холодильником в течении 1,5 часов и отгоняют. Получают спирт примерно 99 % концентрации.

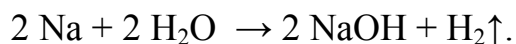
В ряде случаев необходима еще более высокая концентрация спирта. Этого можно добиться действием магния или натрия. При использовании магния его гидроксид остается в осадке:



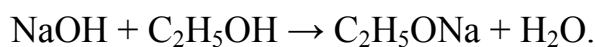
В круглодонную колбу вместимостью 2 л, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 5 г магниевой стружки, 0,5 г иода и приливают 70–75 мл абсолютного этилового спирта. Смесь нагревают до тех пор, пока окраска иода не исчезнет. Если водород выде-

ляется медленно, то добавляют еще 0,5 г иода и продолжают нагревать, пока весь магний не превратится в этилат. После этого в колбу вливают 900 мл абсолютного спирта и кипятят смесь в течение 30 мин. Затем колбу охлаждают, заменяют обратный холодильник нисходящим, герметично присоединяют приемник через аллонж с хлоркальциевой трубкой и перегоняют. Если соблюдать все меры предосторожности против попадания влаги воздуха, то чистота полученного спирта превышает 99,95 %. Такой обезвоженный спирт чрезвычайно гигроскопичен.

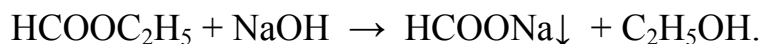
Натрий в отличие от магния прежде всего реагирует с водой:



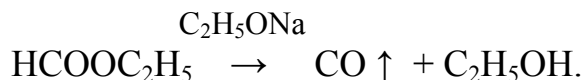
Образовавшаяся щелочь обратимо реагирует с этиловым спиртом:



Следовательно, таким способом полностью удалить воду невозможно. Однако, добавляя избыток этилового эфира какой-нибудь карбоновой кислоты (например, этилформиата), можно заставить гидроксид натрия необратимо прореагировать по уравнению:



Формиат натрия практически не растворяется в спирте и выделяется в виде осадка. Избыток этилформиата в присутствии этилата натрия каталитически разлагается при температуре кипения спирта:



Получаемый этим путем спирт содержит 99,97 % основного вещества. Абсолютный спирт очень гигроскопичен и поэтому его надо хранить в склянке с притертой пробкой. Температура кипения этилового спирта 78,16 °С, а ректификата 78,3 °С, $n_D^{20} = 1,3613$.

Описанные способы используются для практически полного обезвоживания и других спиртов (метилового, пропилового, изопропилового, изоамилового, гексилового и т.д.).

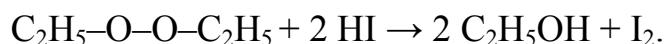
В отличие от этилового **метиловый спирт** не образует с водой азеотропной смеси и поэтому может быть освобожден от нее фракционной перегонкой с хорошо действующей колонкой. Однако его можно абсолютировать и всеми указанными выше методами. Нагревание с оксидом кальция позволяет получить метанол с содержанием воды не более 0,1 % при условии, что 10 % от общего объема спирта отбрасывается в качестве предгона и столько же остается в перегонной колбе. Перегонкой с метила-том магния можно получить совершенно сухой спирт.

Синтетический метанол может содержать до 0,1 % ацетона. Если же его содержание больше, то ацетон удаляют обработкой фурфуролом и щелочью. В круглодонную колбу вместимостью 2 л, снабженную обратным холодильником, помещают 1 л метанола, 50 мл свежеперегнанного фурфурола, 120 мл 10 %-ного раствора гидроксида натрия и кипятят смесь в течение 10–12 ч. Образующийся дифурфуральацетон и другие высококипящие вещества оседают в виде смолообразной массы.

После этого метиловый спирт перегоняют с хорошо действующим дефлегматором, отбрасывая первые 15–20 мл, в которых содержатся следы формальдегида.

Спирты являются легковоспламеняющимися жидкостями, обладают наркотическим действием, поражают центральную нервную систему, печень, сердечно-сосудистую систему и т.д. Высшие спирты вызывают дерматиты. Особую опасность представляет метиловый спирт, температура вспышки которого +1 °С. Пары метанола образуют с воздухом взрывоопасные смеси с нижним пределом взрываемости 5,5 % (по объему) и верхним 21 %. Кроме того, при вдыхании они действуют одурманивающе, вызывают ухудшение зрения, потерю сознания, перебои в работе сердца. Прием внутрь 5–10 мл вызывает тяжелое отравление, необратимую слепоту, а прием внутрь около 30 мл приводит к смерти. Температура кипения метанола 64,7 °С, $n_D^{20} = 1,3286$.

ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. Одним из наиболее распространенных растворителей и в то же время одним из наиболее опасных легковоспламеняющихся веществ является диэтиловый эфир, имеющий температуру вспышки +41 °С. Пары эфира образуют с воздухом взрывоопасные смеси с нижним и верхним пределами взрываемости 2,3 и 7,7 % (по объему). Пары эфира в 2,5 раза тяжелее воздуха и поэтому распространяются по горизонтальной поверхности рабочего стола, что приводит к их воспламенению от горелки, находящейся от работающего с эфиром на расстоянии 1,5–3 м. При стоянии на свету в соприкосновении с воздухом эфиры окисляются с образованием различных весьма нестойких и взрывоопасных соединений пероксидной природы, которые при перегонке эфира концентрируются и могут вызвать сильный взрыв. Поэтому прежде чем начать работу с любым простым эфиром, надо провести испытание на присутствие пероксидов. Для этого пробу эфира (2–3 мл) встряхивают в пробирке с равным объемом 2 %-ного раствора иодида калия, подкисленного несколькими каплями разбавленной соляной кислоты. Появление бурого окрашивания эфирного слоя или синей окраски при добавлении раствора крахмала указывает на присутствие пероксидов:



Удалить пероксиды можно действием щелочей или восстановителей – например, раствором соли железа (II):



В первом случае на 1 литр эфира берут 70 г гидроксида калия, встряхивают, после отстаивания и пробы на отсутствие пероксида сливают эфир со щелочи. Во втором – готовят раствор из 6 г сульфата или 10 г хлорида железа (II), 1–2 мл концентрированной серной кислоты и 100 мл воды. Затем 1 л эфира встряхивают в делительной воронке с приготовленным раствором. После 10-минутного отстаивания отбирают пробу эфира и проверяют на наличие или отсутствие пероксидов. Очистку ведут до тех пор, пока проба перестает давать реакцию на пероксиды.

Очищенный от пероксидов эфир для удаления примеси этилового спирта промывают водой (100 мл на 1 л эфира), а затем насыщенным раствором хлорида кальция (200 мл на 1 л эфира). Промытый эфир переливают в сухую бутылку, вносят 150 г безводного хлорида кальция и оставляют стоять не менее чем на сутки, время от времени перемешивая смесь. Затем эфир фильтруют через большой складчатый фильтр в сухую бутылку. В эфир вносят тонко нарезанные кусочки натрия, очищенного от оксидов, и закрывают корковой пробкой с хлоркальциевой трубкой. Через сутки проверяют состояние натрия. Эфир можно считать сухим, если поверхность натрия существенно не изменилась и при добавлении свежих кусочков натрия не наблюдается выделения водорода. Если поверхность натрия сильно изменилась, необходимо отфильтровать эфир в другую сухую темную склянку и повторить обработку натрием. Иногда эфир дополнительно перегоняют над натрием со всеми предосторожностями, используя предварительно нагретую водяную баню. Чистый эфир кипит при температуре 34,6 °С, $n_D^{20} = 1,3528$ Пары эфира с воздухом образуют взрывоопасные смеси (нижний предел взрываемости 1,2 % по объему, верхний – 51%).

1,4-ДИОКСАН. Технический продукт может содержать примеси воды и ацетальдегида. При длительном хранении в нем также образуются пероксиды. Поэтому очистку надо начинать с их удаления путем длительного (6–8 ч) кипячения с порошкообразным гидроксидом калия KOH (60–70 г на 1 л диоксана) при механическом перемешивании в колбе с обратным холодильником. Затем с помощью разбавленной соляной кислоты гидролизуют этиленацеталь ацетальдегида. Для этого в круглодонную колбу вместимостью 1,5–2 л, снабженную обратным холодильником и стеклянной изогнутой трубкой, помещают 1 л диоксана, 14 мл концентрированной соляной кислоты и 100 мл воды. Смесь кипятят 6–12 ч, пропуская через нее слабый ток азота для удаления образующегося ацетальдегида. Затем

колбу охлаждают и добавляют при перемешивании кусочки гидроксида калия до тех пор, пока он не перестанет растворяться. Отделив образовавшийся водный слой, диоксан переливают в склянку, где выдерживают над твердым гидроксидом калия, время от времени встряхивая содержимое. После этого его переносят в колбу с обратным холодильником и кипятят над натрием в течение 6–12 ч, пока реакция не прекратится, и поверхность металла будет оставаться блестящей. Диоксан перегоняют над натрием и хранят с соответствующими предосторожностями.

Диоксан оказывает токсическое действие на печень и почки. Пары вызывают раздражение слизистых оболочек. Температура кипения $101,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} = 1,422$, температура вспышки $5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ТЕТРАГИДРОФУРАН при хранении на воздухе образует пероксиды, поэтому его следует проверять на их содержание. Это делается добавлением к тетрагидрофурану 2 % раствора иодида калия. Появление желтой окраски свидетельствует о наличии пероксидов. Тетрагидрофуран очищают от пероксидов щелочью. Для этого берут 150–200 мл тетрагидрофурана и столько же концентрированной водной щелочи, помещают в делительную воронку, встряхивают 1–2 мин. и проверяют на наличие пероксидов. После того, как качественная реакция покажет отсутствие пероксидов, тетрагидрофуран сушат над твердой щелочью и затем перегоняют над металлическим натрием. Хранить тетрагидрофуран следует в неокислительной атмосфере.

АЦЕТОН. Технический ацетон может содержать примеси воды, метанола и уксусной кислоты. Ацетон легко воспламеняется (температура вспышки $16,7\text{ }^{\circ}\text{C}$). Его пары образуют с воздухом взрывоопасные смеси с пределами взрываемости 2,55–12,8 %. Поэтому при работе должны применяться меры предосторожности против пожара и взрыва.

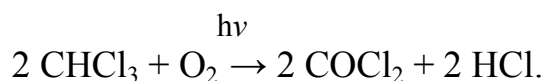
Для очистки 1 л ацетона смешивают с 300–500 мл воды и перегоняют на водяной бане из круглодонной колбы вместимостью 2 л с дефлегматором высотой 25–30 см, собирая фракцию, кипящую до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Эту фракцию помещают в колбу с хорошо действующим холодильником, добавляют перманганат калия (5 г на 1 л ацетона) и кипятят на водяной бане 4–5 часов до обесцвечивания раствора. Затем добавляют еще 2 г перманганата и кипятят 1 час. Если раствор за это время не обесцвечивается, то обратный холодильник заменяют нисходящим и отгоняют ацетон.

Для высушивания ацетон помещают в колбу с обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой, добавляют хлорид кальция (120 г на 1 л) и кипятят, дважды заменяя осушитель через каждые 5–6 часов. Переливать ацетон на свежий осушитель следует как можно быстрее, так как ацетон гигроскопичен.

Окончательно ацетон перегоняют над хлоридом кальция. Температура кипения ацетона $56,24\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} = 1,3591$.

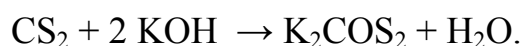
ХЛОРОФОРМ. Продажный хлороформ содержит около 1 % этилового спирта, который прибавляется в качестве стабилизатора. Примесь спирта удаляют многократным встряхиванием с 5–6 частями воды (2:1 по объему). Затем очистку ведут концентрированной серной кислотой (5 % от объема хлороформа каждая порция) до тех пор, пока кислота не перестает окрашиваться, тщательно промывают от кислоты водой в делительной воронке, а затем отделяют от воды, сушат безводным поташом и перегоняют над небольшим количеством пентаоксида фосфора. Температура кипения хлороформа 61,3 °С, $n_D^{20} = 1,4456$. **Хлороформ нельзя сушить натрием – произойдет взрыв!**

Чистый, не содержащий спирта хлороформ, следует хранить в темноте в коричневых склянках, чтобы предотвратить фотохимическое образование фосгена:



Хлороформ является наркотиком, а также негативно влияет на обмен веществ. При хранении на свету возможно отравление образующимся фосгеном.

ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ УГЛЕРОД. Технический четыреххлористый углерод может содержать до 4 % сероуглерода. Для очистки 1 л его помещают в круглодонную колбу вместимостью 2 л, снабженную мешалкой и обратным холодильником, прибавляют раствор 114 г гидроксида калия в 100 мл воды и 100 мл этилового спирта. В течение 30 мин при энергичном перемешивании выдерживают смесь при температуре 50–60 °С. За это время сероуглерод прореагирует с гидроксидом калия:



Отделив щелочной слой, четыреххлористый углерод промывают водой и опять повторяют очистку водно-спиртовым раствором щелочи. После промывания водой проводят несколько раз обработку концентрированной серной кислотой (каждый раз ее берут 5 % от объема CCl_4) до прекращения окрашивания. После этого четыреххлористый углерод тщательно промывают водой, высушивают безводным хлоридом кальция и перегоняют, предохраняя от влаги. Т. кип. 76,8 °С, $n_D^{20} = 1,4603$.

Четыреххлористый углерод нельзя сушить натрием – произойдет взрыв! Тяжелые пары четыреххлористого углерода не воспламеняются, однако при соприкосновении с пламенем в присутствии воздуха он разлагается с образованием фосгена. Четыреххлористый углерод, подобно хлороформу, является наркотиком, но вызывает более тяжелые изменения в организме.

В таблице 1.2 приведены наиболее часто применяемые в лабораторном практикуме растворители, их температуры кипения, способы обезвоживания и некоторые особенности применения.

Таблица 1.2

Температуры кипения, способы обезвоживания и некоторые особенности применения растворителей

Растворитель	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Способ обезвоживания	Примечания
Ацетон	56	CaCl ₂ безв. CuSO ₄ безв. K ₂ CO ₃ безв.	Смешивается с водой во всех соотношениях; хороший растворитель
Бензол	80	CaCl ₂ Na (мет.) P ₂ O ₅	Для углеводородов, спиртов, альдегидов, кетонов, нитросоединений
Вода	100	–	Для карбоновых кислот, некоторых альдегидов, фенолов, аминов
Гексан	60–69	CaCl ₂ Na (мет.) (в отсутствие примесей галогенидных соединений)	Растворяющая способность выше чем у пентана
Гептан	до 100	CaCl ₂ Na мет. (в отсутствие примесей галоидных соединений)	Значительно большая растворяющая способность, чем у пентана и гексана
Диметилсульфоксид	188 разл.	–	Высокая растворяющая способность. Нельзя перегонять при атмосферном давлении
Диоксан	101	Кипячение над КОН и фракционирование	Смешивается с водой, эффективный растворитель. При хранении на воздухе образует пероксиды
Диэтиловый эфир	34	CaCl ₂ Na (мет.) Na ₂ SO ₄ прокал.	Несколько растворим в воде, эффективный растворитель широко применяемый в химии ЭОС. При хранении на воздухе образует пероксиды
Изоамиловый спирт	128–132	Кипячение над СаО или ВаО	Растворим в воде, хорошая растворяющая способность
Ксилол	~136	CaCl ₂ Na мет. P ₂ O ₅	Растворяющая способность выше, чем у толуола
Лигроин	60-80	CaCl ₂ Na (мет.)	Хороший растворитель для жироподобных веществ

Окончание таблицы 1.2

Растворитель	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Способ обезвоживания	Примечания
Метанол	65	Кипячение над CaO или BaO	По растворяющей способности сходен с водой. Ядовит
Нитробензол	211	CaCl ₂ на водяной бане, перегонка в вакууме	Для очень плохо растворяющихся веществ
Пентан	33–39	CaCl ₂ Na (мет.) (в отсутствии галоидных соединений)	Ограниченная растворяющая способность
Петролейный эфир	40–80	CaCl ₂ Na (мет.) (в отсутствии галоидных соединений)	Хороший растворитель для жироподобных веществ
Пиридин	116	KOH, BaO	Частично растворяется в воде
Сероуглерод	46	CaCl ₂ , P ₂ O ₅	По растворяющей способности сравним с хлороформом. Чувствителен к свету
Тетрагидрофуран	64–66	KOH, перегонка над Na	Хорошая растворяющая способность. При хранении на воздухе образует пероксиды
Толуол	111	CaCl ₂ Na мет. P ₂ O ₅	Несколько большая растворяющая способность, чем у бензола.
Уксусная кислота	т. пл. 16 т. кип. 116	Многочесное вымораживание	Хороший растворитель для карбоновых кислот.
Хлороформ	61	K ₂ CO ₃ безв., перегонка над P ₂ O ₅	Хороший растворитель для галоидпроизводных и жиров. Чувствителен к свету. С CaCl₂ образует фосген
Четыреххлористый углерод	77	K ₂ CO ₃ , CaCl ₂ , P ₂ O ₅	Меньшая растворяющая способность чем у хлороформа. Нельзя сушить над щелочью. Негорюч
Этиловый спирт	78	Кипячение над CaO или BaO	Чаще всего применяется в виде 96 % раствора
Этилацетат	77	Na ₂ SO ₄ прокал., перегонка над Na	Высокая растворяющая способность

1.12. Форма и порядок записи в лабораторном журнале

При выполнении экспериментальных работ следует вести рабочий журнал, записывая в него возможно подробнее все расчеты, наблюдения, результаты опытов и зарисовывая схемы приборов. Не надейтесь лишь на свою память!

1. Перед выполнением экспериментальной работы необходимо:

а) записать в рабочем журнале порядковый номер эксперимента, название синтеза и дату;

б) написать уравнение основной реакции (по которой производится расчет), а также уравнения промежуточных и побочных реакций, если они есть;

в) произвести расчет количеств веществ для синтеза, сравнить рецептурные количества с количествами, рассчитанными теоретически, т.е. по уравнению реакции;

г) вычислить теоретический выход синтезируемого вещества;

д) выписать из справочника физические свойства (т. кип., т. пл., плотность, показатель преломления, растворимость), а также молекулярные массы всех веществ, принимающих участие в реакции (исходных и конечных).

2. При проведении экспериментальной работы в рабочий журнал вносятся следующие записи:

а) описание очистки исходных веществ (если она производилась);

б) описание прибора, установки и их изображения в виде схемы;

в) подробная запись количеств взятых реактивов и растворителей;

г) описание условий проведения реакции, характерных особенностей ее протекания (изменение цвета, разогревание, выделение газа и т.д.);

д) указания на допущенные отступления от намеченного в руководстве образа действий, причины таких отступлений и их последствия;

е) указания о продолжительности отдельных операций;

ж) описание методов очистки продуктов реакции с указанием количеств неочищенных и очищенных препаратов;

з) константы, выходы полученных веществ (в граммах и в процентах от теоретически вычисленных выходов).

Описание хода синтеза должно быть хорошо продуманным и изложенным. Так, чтобы при необходимости методику получения соединения можно было воспроизвести.

II. ПРАКТИКУМ ПО СИНТЕЗУ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕПЕРЕХОДНЫХ И ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Во II главе учебного пособия приведены методики синтеза органических соединений непереходных и переходных элементов. Органические соединения элементов I и II групп являются промежуточными высокорекреационноспособными реагентами, не подлежащими длительному хранению и поэтому они должны максимально быстро использоваться в дальнейших синтезах.

Лабораторные работы двух типов: классические, для проведения которых требуются вытяжной шкаф, холодильник, стандартная химическая посуда и лабораторные работы с малыми количествами исходных веществ проводимые в пробирках или стаканах и не требующие специальной посуды и оборудования. Рекомендуется вначале выполнить работы отмеченные звездочкой, не требующие от студентов высокой квалификации, а затем уже переходить к более сложным синтезам. Ряд работ, по синтезу арильных соединений сурьмы и висмута выполняются по типовым методикам и могут быть полезными при планировании и выполнении научно-исследовательской работы магистрантами.

2.1. Классификация и номенклатура элементоорганических соединений

К настоящему времени удалось синтезировать органические соединения почти всех элементов Периодической системы Д.И. Менделеева. Химия некоторых элементов изучена еще недостаточно, но уже можно утверждать, что атом углерода способен образовать химическую связь со всеми элементами.

ЭОС по характеру элемент-углеродной связи могут сильно различаться. Это зависит, прежде всего, от природы самого элемента, его степени окисления в ЭОС, а также от природы органической группы, связанной с атомом элемента. В зависимости от природы элемента ЭОС можно разделить на две большие и различающиеся между собой группы – производные непереходных и переходных элементов.

К непереходным элементам относятся *s*- и *p*-элементы. На образование элемент-углеродной связи Э–С эти элементы предоставляют только внешние *s*- и *p*-орбитали. Химическая связь Э–С – двухэлектронная и двухцентровая σ -связь. К непереходным элементам относятся также *d*- и *f*-элементы с заполненными валентными соответственно *d*- и *f*-подуровнями, когда орбитали этих подуровней не участвуют в образовании связи Э–С. К таким элементам относятся, например, цинк, кадмий и ртуть.

В отличие от последних, элементы медь, серебро и золото, хотя и имеют полностью заполненный *d*-подуровень предвнешнего слоя, способны

переходить в возбужденное состояние: $(n-1)d^{l^0}ns^1 \rightarrow (n-1)d^2ns^1np^1$. У возбужденных атомов имеются неспаренные d -электроны, которые могут участвовать в образовании связей. Эти элементы в своих соединениях проявляют переменную валентность и относятся к переходным.

К группе переходных элементов относятся d - и f -элементы с незаполненными соответствующими валентными d - и f -подуровнями. Электроны этих подуровней могут участвовать в образовании химических связей. Наличие свободных орбиталей в d - и f -подуровнях переходных элементов оказывает существенное влияние на характер σ -связей Э–С, возникающих за счет электронов внешней оболочки. Как правило, эти σ -связи непрочны. Поэтому ЭОС переходных элементов с σ -связями менее характерны и менее устойчивы, чем ЭОС непереоходных элементов. Зато большинство переходных элементов способно образовывать многоэлектронные металл-углеродные связи за счет π -орбиталей атомов углерода. Возникающие при этом органические производные принято называть π -комплексами. К π -комплексам относятся, например, ареновые (типа *бис*(бензол)хром $(C_6H_6)_2Cr$) и циклопентадиенильные (типа ферроцен $(C_5H_5)_2Fe$) соединения переходных элементов.

ЭОС делятся на полнозамещенные R_nM и смешанные $R_{n-m}MX_m$ ($X =$ галоген, H , $RCOO$, RO и т. д.). В свою очередь, полнозамещенные могут быть как симметричными R_nM , так и несимметричными $R_{n-m}MR'_m$.

Названия ЭОС принято производить от названий органических групп, связанных с металлом (с указанием их количества) и названия металла:

CH_3Li – метиллитий,
 $(C_2H_5)_2Hg$ – диэтилртуть,
(изо- C_4H_9) $_3Al$ – триизобутилалюминий,
 $(C_2H_5)_4Pb$ – тетраэтилсвинец,
 $(C_2H_5)_3Sn-Sn(C_2H_5)_3$ – гексаэтилдиолово,
 $CH_3HgC_6H_5$ – метилфенилртуть,
 $C_2H_5Hg-Si(C_2H_5)_3$ – этил(триэтилсилил)ртуть,
 $(C_2H_5)_2AlH$ – гидрид диэтилалюминия,
 $(CH_3)_2TiCl$ – хлорид диметилталлия,
 $n-C_3H_7HgI$ – иодид *n*-пропилртути.

Аналогичным образом строят названия и органических производных переходных элементов:

$(C_6H_5)_3Cr$ – трифенилхром,
 $(C_6H_6)_2Cr$ – ди(бензол)хром или *бис*(бензол)хром,
 $(C_5H_5)_2Fe$ – дициклопентадиенилжелезо,
 $(C_6H_5)_2Ti(C_5H_5)_2$ – дифенилдициклопентадиенилтитан,
 $(C_5H_5)_2TiCl_2$ – дихлорид дициклопентадиенилтитана.

Допускаются и тривиальные названия, например, дициклопентадиенилжелезо обычно называют ферроценом.

Названия органических производных неметаллов чаще производят от названий их гидридов: борана, силана (дисилана), германа, фосфина, арсина:

$(C_2H_5)_3B$ – триэтилборан (триэтилбор),
 $(C_2H_5)_3SiH$ – триэтилсилан (гидрид триэтилкремния),
 $(CH_3)_4Si$ – тетраметилсилан (тетраметилкремний),
 $(CH_3)_3SiCH_2C_6H_5$ – триметилбензилсилан (триметилбен-зилкремний),
 $(CH_3)_3Si-Si(CH_3)_3$, $(CH_3)_6Si_2$ – гексаметилдисилан,
 $(C_2H_5)_2GeH_2$ – диэтилгерман (дигидрид диэтилгермания),
 $(CH_3)_3As$ – триметиларсин (триметилмышьяк),
 $(CH_3)_2AsCl$ – диметилхлорарсин (хлорид диметилмышьяка)
 $(C_6H_5)_3P$ – трифенилфосфин (трифенилфосфор),
 $(C_6H_5)_5P$ – пентафенилфосфор.

2.2. Органические производные элементов первой группы

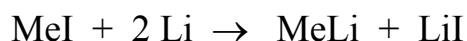
Органические соединения элементов первой группы являются чрезвычайно чувствительными к действию влаги и кислорода воздуха, поэтому при работе с ними следует обращать внимание на то, чтобы все детали прибора, в котором осуществляют синтез, были тщательно высушены. Нижние концы капельной воронки и форштоса холодильника не должны быть погружены слишком глубоко внутрь колбы и должны быть хорошо видны при проведении реакции.

При наличии свеженарезанных пластинок металла и соблюдении предосторожностей, связанных с исключением влаги и кислорода воздуха из реакционной смеси, реакция с галогенсодержащими соединениями, как правило, начинается немедленно после прибавления небольшого количества галогеналкила или -арила. При этом раствор мутнеет, разогревается и начинает кипеть. **Прибавлять сразу большое количество реагента нельзя, так как реакция может пойти слишком бурно!** При неконтролируемой реакции эфир и его пары могут быть выброшены из колбы, и возникает опасность их загорания и даже взрыва. На этот случай рядом с лабораторной установкой должны находиться баня с холодной водой и огнетушитель. **При нормальном протекании реакции эфир должен стекать с нижнего конца форштоса обратного холодильника отдельными каплями, а не бежать струей.** Оставшуюся часть галогенорганического соединения прибавляют из капельной воронки с такой скоростью, чтобы эфир все время спокойно кипел. После добавления всего галогенпроизводного колбу нагревают для полноты протекания реакции в течение 0,5–1 часа на теплой водяной бане.

Очень часто для галогенариллов и высших галоген-алкилов реакция не начинается даже после длительного нагревания реакционной смеси. В таких случаях следует применять активаторы, например, кристаллический иод (1–2 кристаллика). Если реакция не начинается даже после использования активатора, следует декантировать эфирный раствор с металла, промыть последний эфиром и начать синтез снова в тщательно просушенной колбе с использованием свободных от влаги и кислорода воздуха растворителей.

Все металлы первой группы, особенно натрий и калий, а также образующиеся металлоорганические производные, являются пожароопасными веществами, способными взрываться при контакте с водой и другими соединениями, поэтому следует проявлять максимальную осторожность и внимательность при работе с ними.

2.2.1 Методика синтеза метиллития



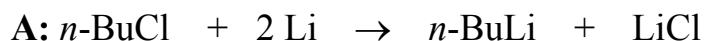
Реактивы:

Литий.....	2,4 г
Иодистый метил.....	23 г
Эфир диэтиловый.....	200 мл
Хлороформ.....	1 мл
Иод	
Аргон	

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником, вводом для аргона, помещают 100 мл абсолютно-го эфира и через широкую воронку прибавляют 2,4 г (0,35 моль) мелко нарезанного лития (литий, предварительно очищенный от оксидной пленки, взвешивают в бюксе, затем режут на небольшие кусочки и каждый кусочек, завернув в полиэтиленовую пленку, разбивают молотком в тонкие пластинки толщиной 2–3 мм), а затем, вынув полученную пластину из полиэтилена, режут тонкими полосками во встречном токе аргона в колбу с эфиром). Для начала реакции добавляют 2 мл иодистого метила, а затем по каплям прибавляют раствор 23 г (0,16 моль) иодистого метила в 75 мл абсолютно-го эфира с такой скоростью, чтобы реакционная смесь равномерно кипела. По окончании прибавления иодистого метила реакционную смесь кипятят при перемешивании еще 1 час, затем охлаждают до комнатной температуры и дают отстояться. От осадка полученный раствор метиллития отделяют передавливанием аргоном в сосуд Шленка с фильтрованием через стекловату.

Выход метиллития 96 %.

2.2.2 Методика синтеза бутиллития



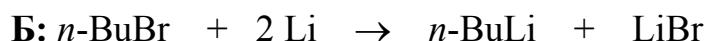
Реактивы:

Литий.....	8 г
Хлористый <i>n</i> -бутил.....	60 г
Пентан (гексан).....	340 мл
Вода дистиллированная	
Аргон	

А. В четырехгорлую колбу емкостью 1 литр, снабженную механической мешалкой, термометром, холодильником и капельной воронкой с вводом для аргона помещают 170 мл абсолютного пентана или гексана и 8 г (1,12 моль) мелконарезанного лития (см. синтез метиллития). Раствор нагревают до кипения и при энергичном перемешивании по каплям в течение 1,5 часа добавляют 60 г (0,5 моль, 68,9 мл) хлористого *n*-бутила в 170 мл пентана или гексана с такой скоростью, чтобы смесь равномерно самопроизвольно кипела (нагрев прекращают сразу же после начала экзотермического процесса; раствор приобретает сиренево-серый оттенок). После прибавления всего хлористого *n*-бутила смесь кипятят еще 1,5 часа; охлаждают и оставляют на ночь. На следующий день раствор отделяют от осадка центрифугированием или передавливанием током аргона в сосуд Шленка и хранят в аргоне в холодильнике.

Для определения концентрации бутиллития берут 2 мл полученного раствора и гидролизуют его 50 мл дистиллированной воды, а затем титруют раствор стандартным раствором кислоты с фенолфталеином (0,1 н. HCl или H₂SO₄) – при этом определяют общую щелочность. Затем 2 мл исходного раствора выливают в 1 мл чистого хлористого или бромистого бензила в 25 мл эфира, через 5 минут гидролизуют 50 мл дистиллированной воды и титруют стандартным раствором кислоты с фенолфталеином; при этом определяют побочную щелочность. Разность результатов двух титрований соответствует концентрации полученного раствора *n*-бутиллития. Получают 1,9–2,2 нормальный раствор бутиллития в пентане или гексане.

Примечание: Часть лития остается после реакции непрореагировавшей. Остатки лития разлагают, перенося маленькими порциями в большой стакан или баню с водой. Разложение проводится под тягой и в очках.



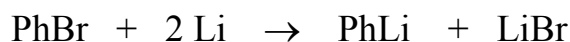
Реактивы:

Литий.....	8,6 г
Бромистый <i>n</i> -бутил.....	68,5 г
Эфир диэтиловый.....	300 мл

В трехгорлую колбу помещают 8,6 г измельченного лития и 200 мл эфира. Пускают мешалку и для начала реакции прибавляют из капельной воронки около 30 капель раствора 68,5 г (0,5 моля) бромистого *n*-бутила в 100 мл эфира и охлаждают до температуры $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Когда реакция начинается, раствор немного мутнеет и на литии появляются блестящие пятнышки. Оставшееся количество раствора бромистого *n*-бутила прибавляют в течение 1 ч при перемешивании, поддерживая температуру реакционной смеси около $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. По окончании прибавления раствора бромистого *n*-бутила реакционную смесь перемешивают в течение 1–2 ч, постепенно поднимая температуру до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем реакционную смесь фильтруют.

Выход *n*-бутиллития 95 %.

2.2.3 Методика синтеза фениллития



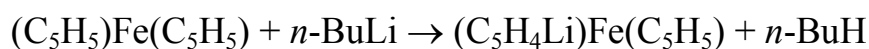
Реактивы:

Литий.....	6,7 г
Бромбензол.....	42 мл
Эфир диэтиловый.....	250 мл

Синтез фениллития ведут в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником. В колбу помещают 50 мл абсолютного эфира и через широкую воронку нарезают 6,7 г лития. Для начала самопроизвольной реакции добавляют 2 мл неразбавленного бромбензола, аккуратно подогревают на теплой водяной бане и после того как реакция началась медленно по каплям прибавляют раствор 40 мл бромбензола в 200 мл абсолютного эфира (общий объем бромбензола 42 мл). Раствор первоначально приобретает желтую, а затем коричневую окраску. Если реакция долгое время не начинается, необходимо добавить 1–2 кристаллика иода. Прибавление раствора бромбензола ведут так, чтобы смесь равномерно кипела. По окончании прибавления смесь кипятят еще 30 минут. Затем охлаждают, дают отстояться и отделяют от осадка. Для определения нормальности раствора фениллития используют метод двойного титрования с бромистым аллилом или бензилом (аналогично титрованию *n*-бутиллития). По предлагаемой методике получают 1,2–1,3 н. раствор.

Выход фениллития 90–97 %.

2.2.4 Методика синтеза ферроцениллития



Реактивы:

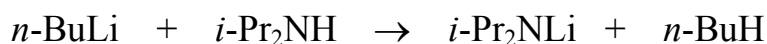
Ферроцен.....	20 г
---------------	------

Тетрагидрофуран.....	50 мл
Эфир диэтиловый.....	100 мл
Раствор <i>n</i> -бутиллития.....	0,3 моль

К раствору 20,0 г (0,108 моля) ферроцена в 100 мл эфира и 50 мл тетрагидрофурана прибавляют раствор *n*-бутиллития, полученный из 5,5 г (0,794 моля) лития, 35 мл (0,312 моля) хлористого бутила и 200 мл гексана. Смесь кипятят с обратным холодильником 3 часа, затем отгоняют 120 мл растворителя и постепенно охлаждают до комнатной температуры. Выпавшие красно-оранжевые кристаллы фильтруют, промывают гексаном и сушат в вакууме.

Выход литиевого производного ферроцена составляет ≈ 6 г (29 %).

2.2.5 Методика синтеза диизопропиламида лития

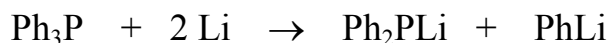


Реактивы:

Диизопропиламин.....	20 г
Раствор <i>n</i> -бутиллития 1,9 н.....	116 мл
Тетрагидрофуран.....	200 мл
Аргон	

В трехгорлую колбу емкостью 1 литр, продутую аргоном, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой с вводом аргона и обратным холодильником помещают 20 г (0,196 моль, 27,8 мл) абсолютного диизопропиламина и 200 мл абсолютного тетрагидрофурана. Раствор охлаждают до -20 °С и по каплям прибавляют 116 мл 1,9 н. раствора *n*-бутиллития. После добавления всего раствора реакционную смесь перемешивают в течение 10 минут. Полученный диизопропиламид лития используют для следующего синтеза сразу же. Температура раствора не должна подниматься выше -15 °С. Раствор не подлежит хранению.

2.2.6 Методика синтеза дифенилфосфида лития

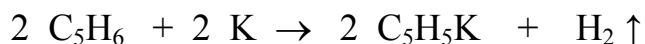


Реактивы:

Литий.....	6,1 г
Трифенилфосфин.....	65,6 г
Тетрагидрофуран.....	250 мл
<i>трет</i> -Бутилхлорид.....	26,9 мл
Аргон	

В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и вводом аргона, заполненную аргоном, помещают 250 мл абсолютного тетрагидрофурана (абсолютирование проводят над металлическим натрием с бензофеноном до появления темно-синего насыщенного окрашивания, после чего отгон тетрагидрофурана сразу используют в синтезе). Затем через широкую воронку в противотоке аргона нарезают мелко 6,1 г (0,88 моль) лития и засыпают при интенсивном перемешивании 65,6 г (0,25 моль) трифенилфосфина. Раствор приобретает темно-вишневое окрашивание и немного разогревается ($\approx 40^\circ\text{C}$). Перемешивание проводят при комнатной температуре 5 часов. Затем реакционную смесь фильтруют от остатков лития через воронку, заполненную на дне стекловатой. Все операции проводят в токе сухого аргона. Полученный раствор переносят обратно в колбу и медленно по каплям прибавляют эквимолярное количество 26,9 мл (0,25 моль) *трет*-бутилхлорида (для удаления образовавшегося при реакции фениллития). Раствор кипятят 10 минут. Полученный дифенилфосфид лития используют сразу в дальнейших реакциях. Раствор не подлежит хранению, т. к. фосфид лития при хранении реагирует с тетрагидрофураном, образуя дифенилфосфин.

2.2.7 Методика синтеза циклопентадиенилкалия



Реактивы:

Калий.....	20,0 г
Циклопентадиен.....	44 мл
Тетрагидрофуран.....	300 мл
Аргон	

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, вводом инертного газа и механической мешалкой, помещают 250 мл тетрагидрофурана, очищенного от следов кислорода воздуха и влаги и 20,0 г (0,513 моль) металлического калия, порезанного на небольшие куски. Заменив ввод инертного газа на капельную воронку, приливают при охлаждении по каплям раствор 44 мл (0,525 моль) циклопентадиена в 50 мл тетрагидрофурана. Перемешивание продолжают до прекращения выделения водорода (около 2 ч). Выход циклопентадиенилкалия почти количественный.

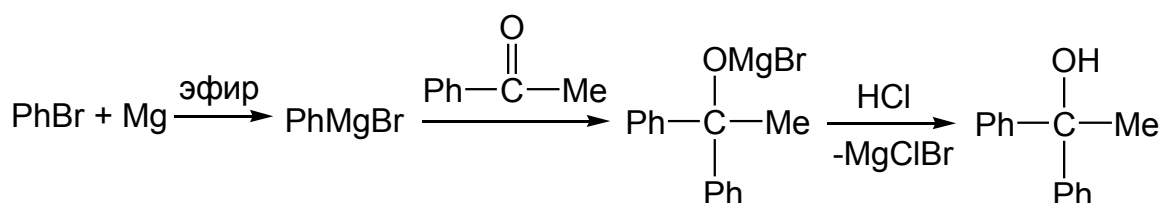
Аналогично получают циклопентадиенилнатрий.

2.3. Органические производные элементов второй и третьей групп

Органические производные элементов второй и третьей групп являются высокореакционноспособными соединениями, которые взаимодейству-

ют со многими веществами энергично и даже со взрывом. Поэтому следует соблюдать при работе с ними такие же правила техники безопасности, как и с органическими соединениями элементов первой группы. Выделение указанных соединений в лабораторных условиях требует от химика определенных навыков и умений.

2.3.1 Методика синтеза метилдифенилкарбинола (синтез из ацетофенона)



Реактивы:

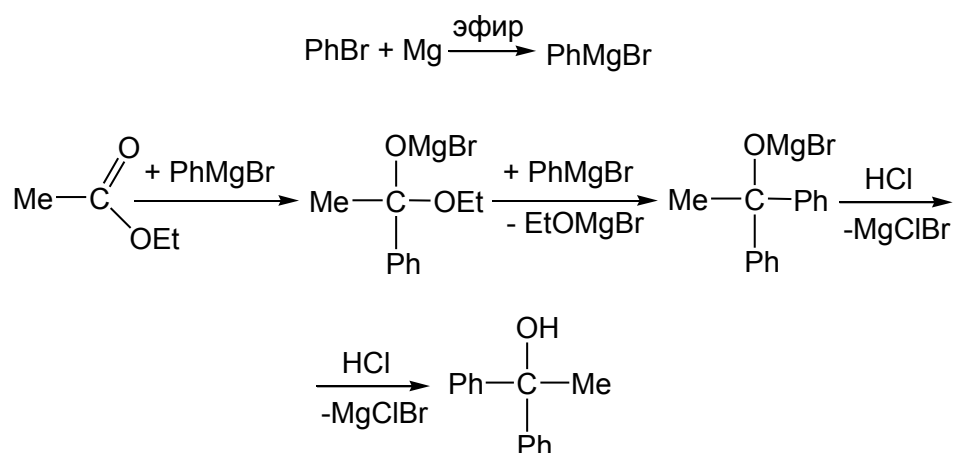
Магний.....	3 г
Бромбензол.....	20 г
Ацетофенон.....	12 г
Эфир диэтиловый.....	200 мл
Соляная кислота 5 % раствор	
Этиловый спирт	
Карбоната натрия 10 % раствор	

В трехгорлую колбу на 250 мл, снабженную мешалкой, холодильником и воронкой с хлоркальциевой трубкой, помещают 3 г магния и несколько кристалликов иода. Туда же добавляют 20 мл абсолютного эфира и 10 мл раствора, приготовленного из 20 г бромбензола и 100 мл абсолютного эфира. Через несколько минут начинается реакция и эфир закипает. Затем постепенно прибавляют остальной раствор бромбензола в эфире, регулируя его подачу таким образом, чтобы эфир кипел интенсивно, но не слишком бурно. После введения всего эфирного раствора бромбензола реакционную смесь нагревают на водяной бане, поддерживая легкое кипение эфира в течение 30 минут. О конце реакции образования магнийорганического соединения можно судить по почти полному исчезновению металлического магния.

Колбу охлаждают водой со льдом и постепенно из капельной воронки прибавляют охлажденный раствор 12 г ацетофенона в 20 мл абсолютного эфира. После прибавления всего ацетофенона колбу нагревают при перемешивании на водяной бане (40 °С) около 30 мин. Затем колбу снова охлаждают водой со льдом и разлагают полученное соединение рассчитанным количеством 5 %-ной соляной кислоты.

Эфирный слой, содержащий метилдифенилкарбинол, отделяют от водного слоя, из последнего делают 2–3 эфирные вытяжки (по 20 мл эфира каждая). Эфирные растворы соединяют, промывают раствором соды и отгоняют эфир. Затем остаток обрабатывают водяным паром для удаления непрореагировавшего ацетофенона, бромбензола и дифенила (продукта побочной реакции). Очищенный таким образом метилдифенилкарбинол, застывший после охлаждения раствора, отфильтровывают на воронке Бюхнера, высушивают на воздухе и перекристаллизовывают из этилового спирта. Выход 15 г (76 % теоретического), т. пл. 78° С.

2.3.2 Методика синтеза метилдифенилкарбинола (синтез из этилацетата)

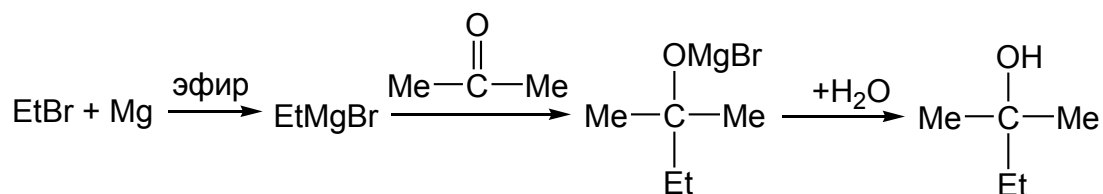


Реактивы:

Магний.....	6 г
Бромбензол.....	40 г
Этилацетат.....	11 г
Эфир диэтиловый.....	200 мл
Соляная кислота 5 % раствор	
Карбоната натрия 10 % раствор	
Этиловый спирт	
Карбонат калия безводный	

Для получения реактива Гриньяра берут берут в два раза больше бромбензола и магния, так как в реакцию вступают две молекулы фенилмагниобромида и одна молекула этилацетата. Реакцию проводят обычным путем. После промывки эфирных растворов содой их сушат безводным карбонатом калия, отгоняют эфир и оставшийся в колбе метилдифенилкарбинол перекристаллизовывают из этилового спирта. Выход 15 г (60 % теоретического), т. пл. 78° С.

2.3.3 Методика синтеза диметилэтилкарбинола



Реактивы:

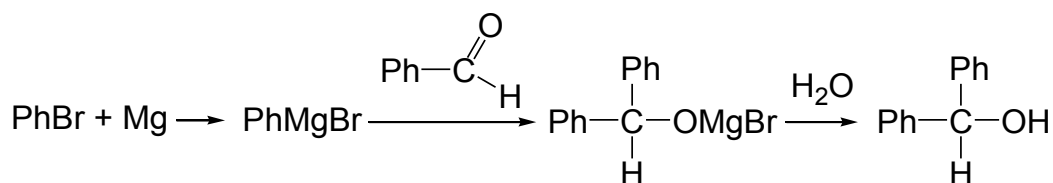
Магний.....	6 г
Бромистый этил.....	30 г
Ацетон.....	14 г
Эфир диэтиловый.....	150 мл
Хлорид аммония	26 г
Карбонат калия безводный	

В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой с хлоркальциевыми трубками, помещают 6 г магния (0,25 моль) в 20 мл абсолютного эфира. Затем через капельную воронку прибавляют несколько капель бромистого этила и ждут начала реакции. Когда реакция начнется, пускают в ход мешалку и прибавляют раствор 30 г (0,25 моль) бромистого этила в 50 мл абсолютного эфира, регулируя прибавление так, чтобы эфир слегка кипел. После прибавления всего бромистого этила колбу нагревают в течение 30 минут при кипении эфира на водяной бане. Об окончании реакции можно судить по почти полному исчезновению металлического магния.

Колбу охлаждают льдом и приливают по каплям из капельной воронки при работающей мешалке раствор 14 г ацетона в 20 мл эфира. Первоначально образуется белый осадок, который далее растворяется в эфире, а к концу реакции осаждается в виде довольно густой массы серого цвета. Чтобы довести реакцию до конца, колбу в течение 30 мин нагревают на водяной бане при температуре 40 °С.

Охладив колбу, разлагают образовавшийся алкоголь, осторожно приливая через капельную воронку при охлаждении и перемешивании, раствор 26 г хлористого аммония в 100 мл воды. После разложения и растворения соли магния отделяют эфирный слой от водного, делают из последнего 2 эфирные вытяжки (по 20 мл каждая); основной эфирный раствор и вытяжки соединяют и сушат безводным карбонатом калия. Эфир отгоняют на водяной бане, пока термометр не покажет 70 °С, остаток переливают в круглодонную колбу на 100 мл и перегоняют спирт, собирая фракцию в пределах 100–104 °С. Чистый 2-метилбутанол-2 кипит при 102 °С. Выход – 11 г (50 % теоретического); $n_D^{20}=1,4052$.

2.3.4 Методика синтеза дифенилкарбинола (бензгидрола) (с малыми количествами исходных веществ)



Реактивы:

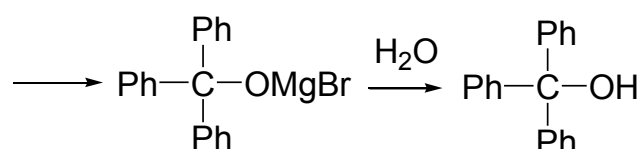
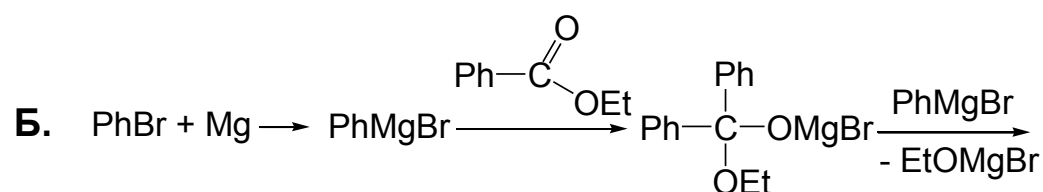
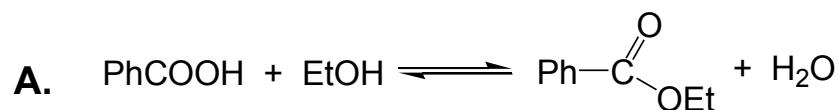
Магниевые стружки.....	0,15 г
Бромбензол свежеперегнанный.....	1 г
Бензальдегид свежеперегнанный.....	0,8 г
Эфир диэтиловый.....	5 мл
Соляная кислота (1:1).....	2 мл
Иод	
Спирт	
Бисульфит натрия (40 % раствор)	
Углекислый натрий (раствор)	
Сернокислый натрий (прокаленный)	
Лед	

Приготовление реактива Гриньяра. В пробирку помещают 0,15 г магниевых стружек и добавляют смесь 1 г бромбензола и 3 мл абсолютного эфира. Для начала реакции добавляют кристаллик иода. Пробирку закрывают пробкой с вставленной в нее холодильной трубкой. Реакция начинается самопроизвольно; если она идет слишком энергично, пробирку погружают в баню с холодной водой. Через 20–30 мин. большая часть магния переходит в раствор. Затем пробирку нагревают в теплой воде для того, чтобы весь взятый магний ввести в реакцию.

К реактиву при охлаждении приливают смесь 0,8 г бензальдегида и 0,5 мл абсолютного эфира, после этого нагревают в течение 15 мин. на водяной бане. Затем пробирку помещают в лед, удаляют обратный холодильник и прибавляют несколько кусочков (1–1,5 г) льда. Для растворения оксида магния из пипетки приливают 2 мл 5 н раствора соляной кислоты. Далее жидкость переливают в делительную воронку, ополаскивая пробирку небольшим количеством эфира, и хорошо встряхивают. Если эфирный раствор пахнет бензальдегидом, его промывают несколькими миллилитрами раствора бисульфита натрия, затем раствором соды и сушат прокаленным сернокислым натрием. Эфир сливают через горло делительной воронки в короткую пробирку, ополаскивая воронку эфиром. Для испарения эфира пробирку помещают в теплую водяную баню. Остающийся после удаления эфира бензгидрол быстро затвердевает. Его перекристаллизовывают из небольшого количества спирта. Т. пл. 68 °С. Выход: 0,6 г.

2.3.5 Методика синтеза трифенилкарбинола (с малыми количествами исходных веществ)

В реакции Гриньяра со сложными эфирами первый моль реактива присоединяется по карбонильной группе. Получающийся продукт, однако взаимодействует со вторым молем реактива Гриньяра. В результате после разложения водой получается третичный спирт.



А. Бензойноэтиловый эфир

Реактивы:

Бензойная кислота.....	0,6 г
Этиловый спирт (абс.).....	1,5 мл
Серная кислота (конц.).....	3–4 капли
Эфир диэтиловый.....	2–3 мл
Карбонат натрия	
Хлористый кальций гранулированный	

В короткой пробирке с обратной холодильной трубкой нагревают на горелке смесь бензойной кислоты и абсолютного спирта с 3–4 каплями концентрированной серной кислоты. Не вступивший в реакцию спирт испаряют на водяной бане, после чего реакцию смесь переливают в делительную воронку, ополаскивая стакан 2–3 мл воды. Затем для нейтрализации серной кислоты в делительную воронку добавляют на кончике шпателя твердой соды, приливают 2–3 мл эфира и встряхивают. Нижний слой сливают, а верхний, эфирный, сушат несколькими кусочками хлористого кальция и переносят в колбочку для перегонки. После испарения эфира при 212 °С перегоняется бензойноэтиловый эфир. Выход: 0,6 г (85 % от теоретического).

Б. Трифенилкарбинол

Реактивы:

Магниевые стружки.....	0,15 г
Бромбензол свежеперегнанный.....	1,0 г
Бензойноэтиловый эфир.....	0,4 г
Эфир диэтиловый	
Соляная кислота (разб. 1:1)	
Хлористый кальций	
Бензол	

Реактив Гриньяра получают так же, как при синтезе бензгидрола. К охлаждаемому льдом реактиву добавляют смесь 0,4 г бензойноэтилового эфира и 0,5 мл диэтилового эфира, после чего нагревают 10 мин. на водяной бане. Дальнейшую обработку ведут так же, как при синтезе бензгидрола. Получающийся после испарения эфира твердый продукт кристаллизуют из небольшого количества бензола. Т. пл. 162 °С, выход: 0,3 г (43 % от теоретического).

2.3.6 Методика синтеза трифенилкарбинола

А. Бензойноэтиловый эфир

Реактивы:

Бензойная кислота.....	15 г
Этиловый спирт (абс.).....	39 г (50 мл)
Серная кислота (конц.).....	2,8 г (1,5 мл)
Эфир диэтиловый	
Карбонат натрия	

В круглодонную колбу помещают 15 г бензойной кислоты, 50 мл абсолютного этилового спирта и 1,5 мл концентрированной серной кислоты. Смесь нагревают 2 ч с обратным холодильником. Избыток этилового спирта отгоняют, к остатку приливают пятикратное количество воды и бензойную кислоту, не вступившую в реакцию, нейтрализуют твердым карбонатом натрия. Бензойноэтиловый эфир экстрагируют эфиром, тремя порциями по 20 мл, и сушат карбонатом натрия. Эфир отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 210–212 °С.

Выход 15 г. Бензойноэтиловый эфир – бесцветная жидкость, растворима в этиловом спирте, диэтиловом эфире, хлороформе, мало растворима в воде (0,08 г на 100 мл). Т. кип. 212,6 °С, $n_D^{20}=1,5068$.

Б. Трифенилкарбинол

Реактивы:

Магниевые стружки.....	3,4 г
Бромбензол свежеперегнанный.....	22,6 г
Бензойноэтиловый эфир.....	9,4 г
Эфир диэтиловый.....	100 мл
Бензол.....	25 мл
Серная кислота (конц.).....	5 мл
5 % раствор карбоната натрия.....	25 мл
Углерод четыреххлористый	
Лед	
Вода	

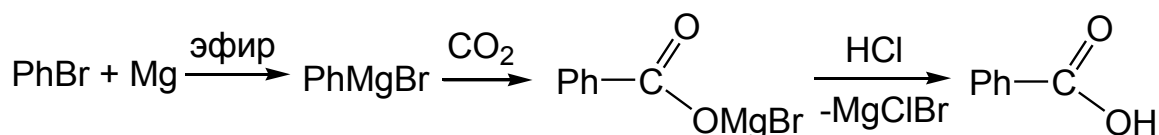
Приготовление реактива Гриньяра. В трехгорлой колбе объемом 0,5 л, снабженной капельной воронкой, обратным холодильником и мешалкой, пользуясь методикой, описанной выше (см. синтез метилдифенилкарбинола), получают фенилмагнийбромид, исходя из 3,4 г магния, 22,6 г бромбензола и 100 мл диэтилового эфира. В некоторых случаях, для того чтобы весь магний прореагировал, необходимо, после того как прибавление реактивов будет закончено, нагреть смесь на водяной бане.

Получение трифенилкарбинола. К реактиву Гриньяра прибавляют раствор 9,4 г бензойноэтилового эфира в 25 мл бензола со скоростью, необходимой, чтобы поддерживать слабое кипение смеси, при этом колбу охлаждают в бане с холодной водой. После окончания прибавления смесь нагревают на водяной бане в течение 0,5 часа, затем охлаждают в бане со льдом и солью, после чего медленно выливают при непрерывном перемешивании в смесь 200 г колотого льда и 5 мл концентрированной серной кислоты. Периодическое перемешивание смеси продолжают до тех пор, пока твердое вещество, выделившееся на грани раздела бензол-вода, не растворится. Если нужно, то для облегчения разложения магниевого комплекса прибавляют 5 г хлористого аммония, а также дополнительное количество бензола, если ранее взятое количество окажется недостаточным для растворения всего вещества. Когда твердая фаза растворится, бензольный слой отделяют и промывают последовательно 25 мл воды, 25 мл 5 %-ного раствора карбоната натрия и, наконец, снова 25 мл воды. Растворители (эфир и бензол) отгоняют по возможности полнее, а оставшийся раствор или твердую массу подвергают перегонке с водяным паром, чтобы удалить дифенил и непрореагировавший бромбензол. Основную массу вещества отфильтровывают, осадок промывают водой и сушат. Неочищенный трифенилкарбинол перекристаллизовывают из четыреххлористого углерода (4 мл растворителя на 1 г твердого вещества). Общий выход трифенилкар-

бинола с т. пл. 161–162 °С составляет 14,5–15,1 г (89–93 % от теоретического; см. примечание).

Примечание: Трифенилкарбинол кристаллизуется из четыреххлористого углерода, образуя с последним сольват. При высушивании кристаллов на воздухе растворитель легко улетучивается. Приведенное выше количество (в граммах) относится к веществу, освобожденному от растворителя.

2.3.7 Методика синтеза бензойной кислоты



Реактивы:

Магниевые стружки.....	3,6 г
Бромбензол свежеперегнанный.....	23,5 г
Эфир диэтиловый.....	190 мл
10 % раствор гидроксида натрия	
Углекислый газ	
Соляная кислота	
Лед	

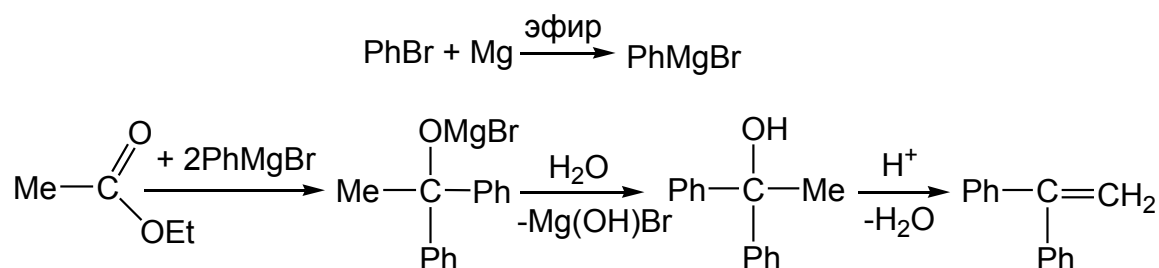
В трехгорлой колбе объемом 0,5 л, снабженной капельной воронкой, обратным холодильником и мешалкой, помещают 3,6 г стружек магния, приливают 50 мл абсолютного эфира и прибавляют кристаллик иода. Из капельной воронки приливают 5 мл раствора 23,5 г бромбензола в 100 мл абсолютного эфира. Вместо бромбензола в реакции можно использовать 30,6 г иодбензола, в этом случае активация магния иодом не нужна. Если реакция не начинается сама (эфир должен помутнеть и закипеть), колбу погружают в баню с теплой водой и нагревают некоторое время до начала реакции. Когда реакция начнется, прибавляют по каплям эфирный раствор бромбензола с такой скоростью, чтобы эфир все время равномерно и не слишком сильно кипел.

После прибавления всего бромбензола реакционную колбу нагревают на водяной бане 0,5 ч до практически полного растворения магния. Затем хорошо охлаждают колбу снегом с солью, и заменив капельную воронку газопроводной трубкой, доходящей до дна колбы, пропускают 2–3 ч не слишком быстрый ток углекислого газа (из аппарата Киппа или из баллона), высушив его предварительно пропусканием через промывалку с серной кислотой. Лучший результат достигается, если в эфирный раствор магнийорганического соединения вводить твердую углекислоту. В этом случае капельная воронка заменяется пробкой; периодически вынимая

пробку, всыпают небольшими порциями кусочки твердой углекислоты. Этим достигается одновременно и сильное охлаждение реакционной смеси. Добавление твердой углекислоты прекращают, когда реакционная смесь загустеет и колба покроется снаружи слоем инея. Нельзя применять твердую углекислоту, долго хранившуюся на воздухе и покрытую инеем (т. е. влагой); перед употреблением надо протереть крупные куски такой углекислоты сухой тряпочкой, быстро разбить их и ввести мелкие куски в колбу. Затем заменяют газопроводную трубку капельной воронкой и, продолжая сильно охлаждать колбу, прибавляют по каплям раствор 24 мл концентрированной соляной кислоты в 24 мл воды. Разложение считают законченным, когда образуются два прозрачных раствора – эфирный и водный. Эфирный раствор отделяют, а водный дважды экстрагируют эфиром (порциями по 20 мл). Соединенные эфирные вытяжки повторно обрабатывают в делительной воронке 10 %-ным раствором гидроксида натрия. Щелочную вытяжку подкисляют разбавленной соляной кислотой до слабодокислой реакции и выделившуюся бензойную кислоту отсасывают, промывают небольшим количеством холодной воды и высушивают. Бензойную кислоту перекристаллизовывают из горячей воды, т. пл. 121–122 °С.

Выход 9 г (50 % теоретического).

2.3.8 Методика синтеза 1,1-дифенилэтилена



Реактивы:

Магниевые стружки.....	3,5 г
Бромбензол свежеперегнанный.....	23 г
Этилацетат.....	5,5 г
Хлорид аммония.....	6,3 г
Эфир диэтиловый.....	200 мл
20 % раствор серной кислоты	
Вода	

В трехгорлой колбе объемом 0,5 л, снабженной капельной воронкой, обратным холодильником и мешалкой, помещают 3,5 г стружек магния, приливают 50 мл абсолютного эфира и прибавляют кристаллик иода. Из капельной воронки приливают 5 мл раствора 23 г бромбензола в 100 мл абсолютного эфира. Если реакция не начинается сама в течение не-

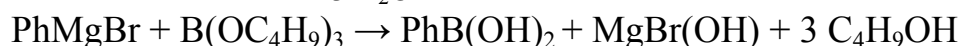
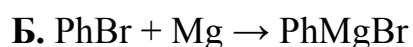
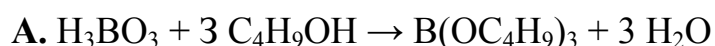
скольких минут (эфир должен помутнеть и закипеть), то колбу погружают в баню с теплой водой и нагревают некоторое время до начала реакции. Когда реакция начнется, оставляют водяную баню и прибавляют по каплям эфирный раствор бромбензола с такой скоростью, чтобы эфир все время равномерно и не слишком сильно кипел.

Когда все количество бромбензола будет прибавлено, перемешивание продолжают еще 10 мин. После этого реакционную смесь охлаждают погружением колбы в ледяную воду и постепенно приливают к ней смесь 5,5 г сухого уксусноэтилового эфира (высушенного над безводным карбонатом калия) и равного объема диэтилового эфира. После прибавления первой порции этилацетата к реактиву Гриньяра реакция часто начинает идти очень бурно, поэтому раствор следует прибавлять очень осторожно. По окончании прибавления эфира охлаждение прекращают, а перемешивание продолжают еще 10 мин. После этого колбу опять охлаждают ледяной водой и приливают в течение 3 мин, сначала очень медленно, раствор 6,3 г хлорида аммония в 20 мл воды, при этом выпадает пастообразный осадок.

Эфирный слой декантируют в делительную воронку, пастообразный осадок экстрагируют 15 мл эфира и от объединенных эфирных вытяжек отгоняют эфир при нагревании колбы на водяной бане. К остатку от перегонки приливают 12 мл 20 %-ной серной кислоты, колбу присоединяют к обратному холодильнику и содержимое нагревают до кипения и кипятят с обратным холодильником 1 ч. После этого водный слой отделяют, а оставшееся масло без предварительной промывки перегоняют в вакууме при давлении около 30 мм рт. ст. Сначала отгоняется низкокипящая фракция, состоящая из бромбензола и воды, потом дифенилэтилен в виде бесцветной жидкости, последние порции которого имеют слегка желтоватую окраску. Бурый остаток содержит продукты полимеризации и осмоления. Чистый углеводород после вторичной перегонки имеет температуру кипения в зависимости от давления: 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.

Выход 7,5 г (67 % теоретического).

2.3.9 Методика синтеза фенилборной кислоты



А. *n*-Бутиловый эфир борной кислоты (*три-n*-бутилборат)

Реактивы:

Борная кислота.....	6,2 г
<i>n</i> -Бутиловый спирт.....	22,2 г

В круглодонную колбу объемом 100 мл, снабженную насадкой Дина-Старка для отбора воды и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 6,2 г борной кислоты и 22,2 г *n*-бутилового спирта. Смесь при перемешивании нагревают при температуре 110–120 °С пока в насадке не накопится 5–6 мл воды. Затем отгоняют непрореагировавший бутиловый спирт (7–8 г). Оставшуюся после отгонки бутилового спирта массу перегоняют в вакууме и собирают фракцию кипящую при температуре 104–105 °С/10 мм рт. ст., представляющую собой бесцветную жидкость.

Выход 32–33 г, (92–93 % от теоретического).

Б. Фенилборная кислота

Реактивы:

Магниевые стружки.....	3 г
Бромбензол свежеперегнанный.....	19,6 г
Эфир диэтиловый.....	350 мл
<i>n</i> -Бутиловый эфир борной кислоты.....	29 г
Раствор серной кислоты 10 %.....	75 мл
Вода	

Приготовление реактива Гриньяра. В трехгорлой колбе объемом 0,5 л, снабженной капельной воронкой, обратным холодильником и мешалкой, пользуясь методикой, описанной выше, получают фенилмагнийбромид, исходя из 3 г магния, 19,6 г бромбензола и 100 мл диэтилового эфира.

Получение фенилборной кислоты. Раствор фенилмагнийбромида охлаждают в ацетоновой бане (сухой лед + ацетон) до –73 °С и в течение 1 часа, прибавляют раствор 29 г *n*-бутилбората в 150 мл эфира, поддерживая указанную температуру. После окончания прибавления смесь перемешивают при той же температуре 30 мин. и выливают в 75 мл 10 %-ной серной кислоты (предварительно охлажденной льдом). Эфирный слой отделяют; водный слой дважды экстрагируют эфиром (порциями по 50 мл). Эфирные вытяжки соединяют и отгоняют на водяной бане эфир. К оставшейся смеси добавляют 50 мл воды и отгоняют бутиловый спирт в вакууме (при температуре бани 40 °С), остаток перекристаллизовывают из воды.

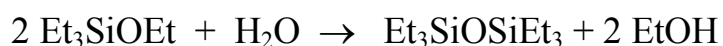
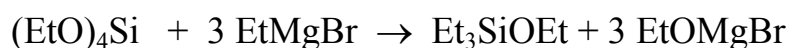
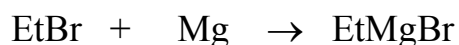
Получают 4 г фенилборной кислоты в виде иголочек, имеющих т. пл. 215 °С. Маточный раствор упаривают до половины первоначального объема. По охлаждению получают дополнительно 2–2,5 г фенилборной кислоты того же качества.

2.4. Органические производные элементов четвертой группы

Элементоорганический синтез производных кремния, германия, олова и свинца основан на замещении электроотрицательных групп в исходных соединениях указанных элементов на органические радикалы при действии металлорганических соединений. Наиболее изученными из органических соединений элементов четвертой группы являются соединения кремния, однако практически все способы их синтеза применяют для получения производных германия, олова и свинца.

В лабораторных условиях синтез кремнийорганических производных при помощи магнийорганических соединений – наиболее ценный и универсальный способ. Таким образом могут быть получены как алкил- или арилхлорсиланы, сочетающие разнообразные органические радикалы, так и ряд других кремнийорганических соединений. Недостатком метода является большой расход растворителей, а также необходимость отделения осадка магниевых солей. Все это обуславливает наличие большого числа стадий, длительность процесса, невысокую производительность аппаратуры. Эти обстоятельства значительно снижают ценность применения магнийорганических соединений в промышленном масштабе. В промышленности применяют прямой метод синтеза кремнийорганических соединений, который не обладает выше указанными недостатками. Получение алкил(арил)хлорсиланов и их производных при помощи литийорганических соединений также является универсальным и гибким методом синтеза, в лабораторной практике он в некоторых случаях просто незаменим.

2.4.1 Методика синтеза гексаэтилдисилоксана



Реактивы:

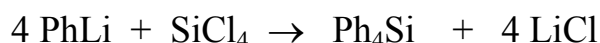
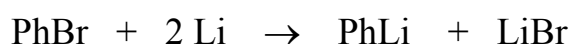
Магний.....	6 г
Бромистый этил.....	30 г
Тетраэтоксисилан.....	18 г
Серная кислота (конц.).....	19 мл
Эфир диэтиловый.....	160 мл

Соляная кислота
Хлорид кальция

В трехгорлую колбу объемом 0,5 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой помещают 6 г магния в 20 мл абсолютного эфира. При перемешивании прибавляют по каплям раствор 30 г бромистого этила в 100 мл абсолютного эфира. К полученному реактиву Гриньяра при охлаждении баней с холодной водой прибавляют 18 г (99 мл) тетраэтоксисилана в течение 10 минут и перемешивают еще 30 минут. Обратный холодильник заменяют насадкой Вюрца с нисходящим холодильником и отгоняют эфир. Возвращают обратный холодильник, и остаток в колбе нагревают на водяной бане 2 часа, после чего реакцию смесь охлаждают и возвращают отогнанный эфир в реакцию. К реакционной смеси добавляют ледяную воду и концентрированную соляную кислоту поочередно порциями по 5 мл до полного растворения осадка. Эфирный слой отделяют, растворитель (эфир) отгоняют, остаток растворяют при охлаждении в 19 мл концентрированной серной кислоты и этот раствор выливают в 100 мл холодной воды. Органический слой отделяют, водный слой экстрагируют эфиром (2 раза по 20 мл). Полученный раствор сушат хлористым кальцием, после чего эфир отгоняют в вакууме, остаток перегоняют.

Получают 6,7 г (62 %) гексаэтилдисилоксана, т. кип. 103–106 °С/ 10 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4344.

2.4.2 Методика синтеза тетрафенилсилана



Реактивы:

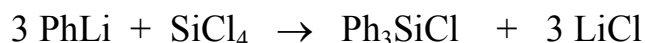
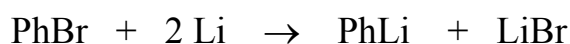
Литий.....	2 г
Бромбензол.....	20,7 г
Четыреххлористый кремний.....	3,4 г
Эфир диэтиловый.....	250 мл
Петролейный эфир.....	10 мл
Спирт этиловый	
Вода	

В раствор фениллития, приготовленного из 20,7 г бромбензола, 2,0 г лития и 80 мл абсолютного эфира, помещенный в трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и механической мешалкой, прибавляют из капельной воронки небольшими порциями 3,4 г четыреххлористого кремния, растворенного в 10 мл петролейного

эфира. Смесь нагревают 2 часа на водяной бане и после охлаждения выливают в 250 мл ледяной воды. Выделившийся продукт отсасывают, промывают последовательно спиртом, эфиром и высушивают на воздухе.

Выход 6,54 г (97,5 %). После перекристаллизации из этилацетата т. пл. 233–234 °С.

2.4.3 Методика синтеза трифенилхлорсилана

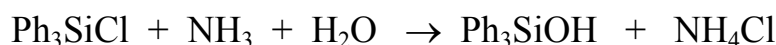


Реактивы:

Литий.....	6 г
Бромбензол.....	43 мл
Четыреххлористый кремний.....	22,1 г
Эфир диэтиловый	
Гептан	

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой, обратным холодильником и механической мешалкой, помещают 22,1 г четыреххлористого кремния в эфире и прибавляют по каплям раствор фениллития, полученный из 6 г лития и 43 мл бромбензола. Реакцию проводят таким образом, что первые 2/3 раствора фениллития медленно прикапывают к раствору тетрахлорсилана при охлаждении реакционной колбы смесью льда с солью, последнюю порцию фениллития прибавляют при сильном перемешивании, и эфир при этом закипает. После окончания реакции эфирный слой отделяют, осадок экстрагируют эфиром. Из соединенных вытяжек и слитого эфирного раствора отгоняют эфир, при этом остаток закристаллизовывается. После его перекристаллизации из гептана получают 13 г трифенилхлорсилана (44 %) с т. Пл. 98–102 °С.

2.4.4 Методика синтеза трифенилсиланола



Реактивы:

Трифенилхлорсилан.....	3 г
Раствор аммиака в воде	
Эфир	
Смесь бензола с петролейным эфиром 1:3	

К эфирному раствору трифенилхлорсилана, помещенному в химический стакан, при интенсивном перемешивании прибавляют по каплям раз-

бавленный раствор аммиака в воде. Затем отделяют эфирный слой и отгоняют растворитель. Остаток сушат в вакууме и перекристаллизовывают из смеси бензола и петролейного эфира. Получают бесцветные кристаллы с т. пл. 153 °С. Выход 93 %.

2.4.5 Методика синтеза трифенилсилилбензилового эфира

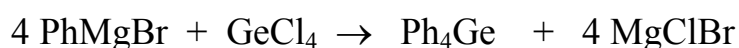
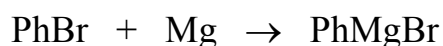


Реактивы:

Натрий.....	0,23 г
Бензиловый спирт.....	50 мл
Трифенилхлорсилан.....	3 г
Пентан.....	150 мл

К раствору бензилата натрия, полученного растворением 0,23 г металлического натрия в 50 мл сухого бензинового спирта при умеренном нагревании, помещенного в трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, прибавляют 3 г трифенилхлорсилана и греют смесь 5 часов при 110–130 °С. Содержимое колбы охлаждают, отгоняют бензиловый спирт при пониженном давлении и экстрагируют остаток три раза порциями по 50 мл теплого пентана. Пентановые вытяжки собирают, отгоняют растворитель. Получают бесцветные кристаллы с т. пл. 83–84 °С.

2.4.6 Методика синтеза тетрафенилгермания



Реактивы:

Магний.....	6 г
Бромбензол.....	39 г
Четыреххлористый германий.....	5,4 г
Эфир диэтиловый.....	150 мл
Толуол.....	50 мл
Раствор уксусной кислоты 50 %	

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и механической мешалкой, помещают 6 г стружек магния и 50 мл эфира. Через капельную воронку прибавляют смесь 39 г бромбензола в 100 мл эфира. После прибавления реакцию смесь кипятят в течение 30 минут. Затем по каплям прибавляют 5,4 г четыреххлористого германия в 50 мл толуола, а эфир путем отгонки по возможности быстро заменяют толуолом. После кипячения с обратным холодильником в течение

часа избыток фенилмагнийбромида разлагают 50 %-ной уксусной кислотой. Раствор нагревают до кипения, горячий толуольный слой отделяют. По охлаждении толуольного раствора выделяют 6,6–7 г (67–72 %) тетрафенилгермания с т. пл. 225–228 °С – кристаллическое бесцветное вещество, растворимое в хлороформе, горячем бензоле и толуоле.

2.4.7 Методика синтеза трифенилбромгермана



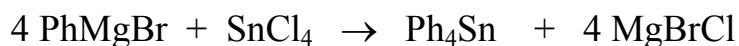
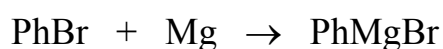
Реактивы:

Тетрафенилгерманий.....	14,6 г
Бром.....	6,4 г
1,2-Дибромэтан.....	100 мл
Уксусная кислота (ледяная)	

Раствор 14,6 г тетрафенилгермания в 100 мл 1,2-дибромэтана помещают в трехгорлую колбу объемом 0,5 л, снабженную холодильником и механической мешалкой. Раствор нагревают до кипения и прикапывают 6,4 г брома. Реакционную смесь кипятят в течение получаса. Растворитель и небольшое количество не прореагировавшего брома отгоняют в вакууме. Получают около 15–20 мл остатка, из которого бромистый трифенилгерманий выделяется в виде кристаллов. Сырой продукт перегоняют в вакууме и дважды перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты. Выход от 11 до 12 г (75–82 %), т. пл. 136–137 °С. Трифенилбромгерман легко гидролизуется до гексафенилдигерманоксана.

Трифенилбромстаннан (C_6H_5)₃SnBr с т. пл. 125 °С получают по аналогичной методике.

2.4.8 Методика синтеза тетрафенилолова



Реактивы:

Магний.....	6 г
Бромбензол.....	39 г
Тетрахлорид олова.....	13 г
Эфир диэтиловый.....	150 мл
Раствор соляной кислоты 5 %	
Бензол	

В эфирный раствор бромистого фенилмагния, полученного из 39 г бромбензола, помещенный в трехгорлую круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой, механической мешалкой и обратным холодильником, при охлаждении водой и перемешивании прибавляют 13 г тетраоксида олова. После 2 часов кипячения с обратным холодильником содержимое колбы разлагают 5 %-ной соляной кислотой и, не разделяя слоев, эфир отгоняют на водяной бане. Остаток отсасывают, промывают водой, спиртом и сушат. Затем его смешивают с большим количеством бензола и кипятят с обратным холодильником. Бензольный экстракт фильтруют горячим. По охлаждении из него выкристаллизовываются белоснежные блестящие кристаллы тетрафенилолова с т. пл. 225–229 °С. Экстракцию повторяют еще 2–3 раза. Кристаллы хорошо растворяются в хлороформе, плохо – в эфире, почти не растворимы в спирте.

2.4.9 Методика синтеза двуххлористого дифенилолова



Реактивы:

Тetraфенилолово.....	10,7 г
Тetraхлорид олова.....	13 г
Петролейный эфир	

Смесь 10,7 г тетрафенилолова и 7,5 г тетраоксида олова нагревают в пробирке при 220 °С до тех пор, пока содержимое ее не образует гомогенную смесь, окрашенную в буроватый цвет. Содержимое пробирки фильтруют через стеклянный фильтр и помещают в эксикатор, где оно скоро закристаллизовывается в сплошную кристаллическую массу дихлорида дифенилолова с т. пл. 42 °С. Выход близок к количественному. Совершенно чистый продукт может быть получен после перекристаллизации из петролейного эфира. Вещество представляет собой бесцветные кристаллы, легко растворимые в органических растворителях. При действии щелочей на спиртовый раствор оба атома хлора отщепляются с образованием оксида дифенилолова.

2.5. Органические производные элементов пятой группы

Соединения фосфора

Среди органических соединений элементов пятой группы в настоящее время, бесспорно, наиболее хорошо изучены фосфорорганические соединения. Многообразие производных фосфора, а также их широкое применение в технике, сельском хозяйстве, медицине и других областях деятельности человека позволяют говорить о существовании самостоятельного раздела химии – химии фосфорорганических соединений.

Общий путь синтеза фосфорорганических соединений включает три последовательные стадии: 1) получение элементарного фосфора из минерального сырья; 2) превращение фосфора в неорганические производные (P_4O_{10} , PCl_3 , PCl_5 , $POCl_3$, H_3PO_3 и т. п.); 3) получение фосфорорганических соединений взаимодействием этих производных со спиртами, аминами, альдегидами, олефинами, элементоорганическими соединениями. Возможно также превращение фосфора в фосфорорганические соединения, минуя неорганические производные, например, путем взаимодействия элементарного фосфора с алкилгалогенидами или спиртами.

2.5.1 Методика синтеза диэтилфосфита



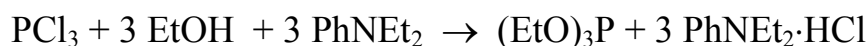
Реактивы:

Фосфор треххлористый.....	21,75 мл
Этиловый спирт (абсолютный).....	42,5 мл

В трехгорлую колбу на 500 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником с отводом для поглощения хлороводорода, помещают 42,5 мл абсолютного этилового спирта. Колбу охлаждают до 0 °С и прикапывают по каплям в течение 30 минут 21,75 мл треххлористого фосфора, температуру реакционной смеси доводят до 20 °С и содержимое переливают в колбу Кляйзена. Выделяющийся хлористый водород и хлористый этил отгоняют в вакууме до тех пор, пока не установится давление 6–8 мм рт. ст. (~30 мин), остаток перегоняют в вакууме.

Выход 28,5 г (83 %) с т. кип. 66–67 °С/8 мм рт. ст. Аналогично получают дипропилфосфит (т. кип. 75 °С/8 мм рт. ст., n_D^{20} 1,41720) и дибутилфосфит (т. кип. 91–92 °С / 20 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4090).

2.5.2 Методика синтеза триэтилфосфита



Реактивы:

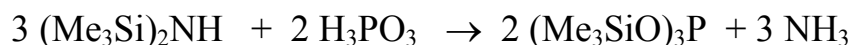
Фосфор треххлористый.....	34,25 г
Этиловый спирт (абсолютный).....	34,5 г
Диэтиланилин.....	112 мл
Диэтиловый эфир.....	400 мл
Аргон	

Синтез проводят в трехгорлой колбе емкостью 500 мл, снабженной мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником в атмосфере сухого аргона. В колбу помещают раствор 34,5 г абсолютного этилового

спирта и 112 мл сухого диэтиланилина в 200 мл абсолютного эфира. Колбу охлаждают в бане со льдом и при сильном перемешивании к реакционной смеси медленно по каплям прибавляют в течение часа 34,25 г свежеперегнанного треххлористого фосфора в 100 мл абсолютного эфира. При этом образуется объемный осадок хлоргидрата. После добавления треххлористого фосфора реакционную смесь можно оставить на ночь. Затем смесь при хорошем перемешивании нагревают в течение часа так, чтобы эфир слабо кипел. После охлаждения осадок хлоргидрата фильтруют на воронке со стеклянным фильтром, промывают эфиром (2 раза по 50 мл) на фильтре, используя при этом водоструйный насос. Фильтраты объединяют, эфир отгоняют с дефлегматором в вакууме водоструйного насоса при 30–40 мм рт. ст., для обогрева колбы используют теплую водяную баню (30–40 °С). Остаток перегоняют из той же колбы, снабженной холодильником (30–40 см), в вакууме водоструйного насоса. Для нагревания колбы также используют теплую водяную баню. Отгонку эфира и перегонку триэтилфосфита проводят в токе сухого аргона. Для очистки триэтилфосфита от примеси диэтилфосфита к перегнанному продукту добавляют металлический натрий (0,5 г) в атмосфере аргона, оставляют на ночь, затем проводят повторную перегонку.

Выход 32 г (38,5 %), т. кип. 43–44 °С/10 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4115.

2.5.3 Методика синтеза *трис*(триметилсилил)фосфита



Реактивы:

Гексаметилдисилазан.....21,3 мл
 Фосфористая кислота8,2 г
 Аргон

Реакцию проводят в атмосфере аргона. В трехгорлую колбу с мешалкой и обратным холодильником помещают 21,3 мл гексаметилдисилазана, охлаждают до 0 °С и при перемешивании в течение 1 часа добавляют 8,2 г (0,1 моль) фосфористой кислоты. Температуру реакционной смеси доводят до комнатной и затем нагревают при 100–110 °С до полного растворения кристаллов и прекращения выделения аммиака. Избыток гексаметилдисилазана отгоняют в вакууме, остаток перегоняют при 20 мм рт. ст.

Получают 17,8 г (60 %) *трис*(триметилсилил)фосфита с т. кип. 118–120 °С/20 мм рт. ст., ЯМР ^{31}P δ 113 м.д.

2.5.4 Методика синтеза этилового эфира фенилфосфонистой кислоты

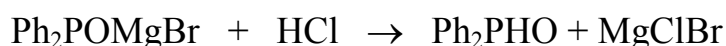
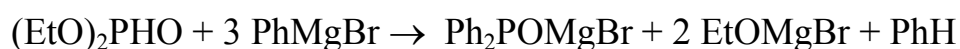
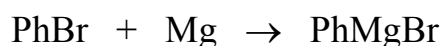


Реактивы:

Фенилдихлорфосфин.....	19 мл
Этиловый спирт (абсолютный).....	25,4 мл
Аргон	

В колбу Кляйзена, заполненную сухим аргонem и снабженную капельной воронкой, помещают 25,4 мл абсолютного этилового спирта и в течение 1,5 часа при комнатной температуре добавляют 19 мл фенилдихлорфосфина, следя за тем, чтобы не было сильного разогревания реакционной смеси. Капельную воронку заменяют термометром, удаляют хлороводород и хлористый этил, продувая прибор аргонem в течение 2 часов, затем реакционную смесь перегоняют в вакууме. Выход этоксифенилфосфита 20 г (84 %).

2.5.5 Методика синтеза дифенилфосфиноксида



Реактивы:

Магний.....	12,15 г
Бромбензол.....	78,5 г
Диэтилфосфит.....	20 г
Эфир диэтиловый.....	250 мл
Раствор соляной кислоты 5 %.....	260 мл
Бензол.....	100 мл

Синтез проводят в трехгорлой колбе на 1 литр, снабженной мешалкой, шариковым холодильником и капельной воронкой, в атмосфере сухого аргона. В колбу помещают эфирный раствор фенилмагниибромида, полученный из 78,5 г (55 мл) бромбензола и 12,15 г магния в 200 мл эфира. К охлажденному до 0 °С с помощью бани со льдом реактиву Гриньяра при перемешивании прибавляют по каплям в течение 2 часов раствор 20 г (17,5 мл) диэтилфосфита в 50 мл абсолютного эфира. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 2 часа и оставляют на ночь. Затем при перемешивании охлаждают, используя баню со льдом, добавляют из капельной воронки 200 мл 5 %-ной соляной кислоты. Вначале соляную кислоту прибавляют медленно по каплям, а затем добавление ведут по 5–10 мл. Перемешивание раствора продолжают до полного растворения осадка в колбе. Водный слой отделяют, эфирный экстрагируют 5 %-ным раствором соляной кислоты (2 раза по 30 мл). Объединенные водные вытяжки

(водный слой после разложения реакционной смеси и водные экстракты после промывания эфиром) экстрагируют бензолом (5 раз по 20 мл) до тех пор, пока водный слой перестанет содержать дифенилфосфиноксид (проба на бромную воду).

2.5.6 Методика синтеза трифенилфосфина



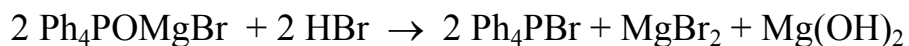
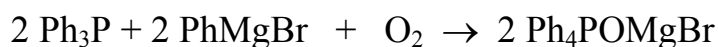
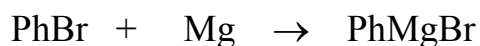
Реактивы:

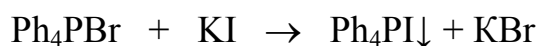
Натрий.....	6,5 г
Хлорбензол свежеперегнанный.....	5 мл
Фосфор треххлористый.....	3,15 мл
Толуол.....	180 мл
Этиловый спирт	

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой и капельной воронкой помещают 6,5 г металлического натрия, который диспергируют механической мешалкой в 100 мл толуола при нагревании. После охлаждения толуола до температуры 30–40 °С в колбу приливают из капельной воронки 3–5 мл раствора, полученного из 5 мл (5,5 г, 0,05 моль) сухого хлорбензола, 3,15 мл (5,02 г, 0,0365 моль) треххлористого фосфора и 20 мл толуола. Содержимое колбы перемешивают механической мешалкой. Реакционная смесь разогревается до кипения. Прибавление раствора из капельной воронки следует вести осторожно, не допуская интенсивного кипения реакционной смеси, так как резкое повышение температуры может привести к выбросу содержимого колбы и возгоранию мелкодисперсного металлического натрия. После добавления всего раствора из капельной воронки оставляют механическую мешалку включенной еще 15–30 минут (при небольшом нагревании). После чего фильтруют реакционную смесь, промывают осадок на бумажном складчатом фильтре толуолом (3 раза по 20 мл). Удаляют толуол перегонкой. Из маслообразного остатка отгоняют с водяным паром дифенил и перекристаллизовывают остаток из этилового спирта.

Получают бесцветные кристаллы с т. пл. 78 °С. Выход 30 %.

2.5.7 Методика синтеза иодида тетрафенилфосфония



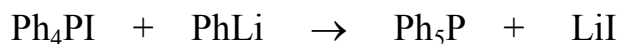


Реактивы:

Магний.....	11 г
Бромбензол.....	47 мл
Трифенилфосфин.....	28 г
Эфир диэтиловый.....	250 мл
Бромоводородная кислота 48 %.....	80 мл
Кислород	
Иодид калия	
Вода	

В трехгорлой круглодонной колбе с обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой готовят реактив Гриньяра из 11 г магния, 47 мл бромбензола и 200 мл абсолютного эфира. В полученный реактив Гриньяра помещают 28 г (0,104 моль) тщательно растертого трифенилфосфина в 50 мл абсолютного эфира. Затем при энергичном перемешивании и охлаждении колбы льдом в реакционную смесь в течение часа пропускают очищенный от углекислого газа и влаги кислород. После этого осторожно, также при тщательном перемешивании и охлаждении колбы, приливают раствор бромистоводородной кислоты приготовленный растворением 80 мл 48 %-ной кислоты в 150 мл воды. Содержимое колбы оставляют на 24 часа, после чего эфирный раствор сливают, водный слой экстрагируют еще два раза эфиром, затем переносят вместе с осадком в большой стакан с небольшим количеством воды. Содержимое стакана нагревают до полного растворения бромида тетрафенилфосфония в воде, затем раствор отфильтровывают. Из горячего раствора действием иодистого калия осаждают иодид тетрафенилфосфония, который после отделения фильтрованием перекристаллизовывают из горячей воды. Т. пл. 333 °С. Выход 58 %.

2.5.8 Методика синтеза пентафенилфосфора



Реактивы:

Иодид тетрафенилфосфония	8 г
Раствор фениллития в эфире.....	20 мл (0,02 моль)
Эфир диэтиловый.....	20 мл
Циклогексан	
Вода	

К суспензии 8 г (0,017 моль) тонко измельченного иодида тетрафенилфосфония в 20 мл абсолютного эфира, помещенной в склянку с притертой пробкой, при помощи тока азота прибавляют 20 мл раствора фениллития

(0,020 моль). Через три дня реакция практически заканчивается. Образовавшийся темно-бурый раствор декантируют с осадка. Осадок промывают абсолютным эфиром и перекристаллизовывают из горячего циклогексана под азотом. Полученные бесцветные кристаллы пентафенилфосфора имеют т. разл. 124 °С. Выход 55 %.

Соединения сурьмы

Сурьма в органических соединениях трех- и пентавалентна. При этом координационное число атома сурьмы в зависимости от природы заместителей при нем может принимать значения от 3 до 10. Богатство и разнообразие известных типов сурьмаорганических соединений привело к значительному расширению исследований в этой области, наблюдаемому за последние годы.

Ключевое положение в химии трехвалентных органических производных сурьмы занимают соединения R_3Sb , которые чаще всего синтезируют из металлоорганических соединений. Так, реактив Гриньяра служит для получения с высокими выходами соединений, содержащих алифатические, ароматические, непредельные или гетероциклические радикалы. Широко применяются более активные литийорганические соединения, особенно, если соответствующие магниорганические соединения образуются с трудом или вообще не образуются. В отдельных случаях (синтез соединений с тройной связью) используются натрийорганические производные. Через промежуточное образование последних протекает синтез сурьмаорганических соединений действием металлического натрия на смесь треххлористой сурьмы и галогенарила (реакция Вюрца-Михаэлиса). В некоторых случаях для получения соединений R_3Sb используются ртуть-, кадмий-, алюминий- и кремнийорганические производные.

Алкильные производные R_3Sb – бесцветные, перегоняющиеся, чрезвычайно легко окисляющиеся на воздухе жидкости, устойчивые к воде и разбавленным растворам кислот.

Арильные соединения сурьмы Ar_3Sb – устойчивые на воздухе кристаллические вещества, не гидролизующиеся, но при действии кислот довольно легко теряющие одну из арильных групп.

Соединения R_nSbX_{3-n} (X – остаток минеральной или органической кислоты, $n=1-3$) легко гидролизуются и окисляются (особенно в алифатическом ряду) с образованием оксидов двух типов: $(R_2Sb)_2O$ – мономерных кристаллических веществ и $(RSbO)_n$ – аморфных порошков полимерной структуры.

Основные типы соединений сурьмы (V): R_5Sb , R_4SbX , R_3SbX_2 , R_2SbX_3 , $RSbX_4$, а также оксиды $(R_3SbO)_2$, $(R_3SbX)_2O$ и др.

Первой из представителей соединений типа R_5Sb была синтезирована пентафенилсурьма (Г. Виттиг, 1952 г.). В дальнейшем были получены соединения, содержащие алифатические, алициклические и ароматические

радикалы, в том числе соединения с различными радикалами у атома сурьмы. Общий метод их синтеза – действие реактива Гриньяра или литийорганических соединений на R_4SbX , R_3SbX_2 или в некоторых случаях на пятихлористую сурьму.

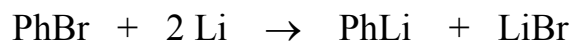
Реакции соединений R_5Sb с кислотами, спиртами, фенолами и другими Н-кислотами в мягких условиях приводят, как правило, к отщеплению от атома сурьмы только одной из арильных групп и замене ее на группу X; при этом образуются соединения R_4SbX . Соединения R_4SbX могут быть получены также действием на R_5Sb различными электрофилами. Достаточно подробно изучены реакции обмена галогенидов тетраорганилсурьмы. Вторым реагентом может выступать соединение, содержащее активный атом водорода (в этом случае необходимо присутствие акцептора галогеноводорода), или производное щелочного металла либо серебра. Иногда вместо галогенидов тетра-арилсурьмы в реакциях обмена используют гидроксиды тетраарилсурьмы. Соединения типа R_4SbX получают с количественным выходом по реакции перераспределения лигандов между производными R_5Sb и R_3SbX_2 .

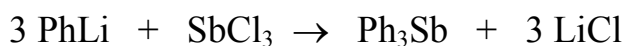
Соединения R_3SbX_2 (X – галоген) как в алифатическом, так и в ароматическом рядах обычно получают окислением ключевых соединений R_3Sb действием на них галогенов или других подходящих окислителей. Удобным и результативным методом синтеза производных, где электроотрицательная группа X является остатком фенола, оксима, карбоновой, сульфоновой кислоты и т. п. соединений, считается в настоящее время реакция окислительного присоединения, которая заключается во взаимодействии триорганилсурьмы с органическим пероксидом или пероксидом водорода в присутствии соответствующей кислоты HX. Распространенным способом получения соединений общей формулы R_3SbX_2 являются также реакции обмена атомов галогена в дигалогенидах триорганилсурьмы на другие электроотрицательные группы. Иногда вместо дигалогенидов можно применять диметоксиды, дигидроксиды или оксиды триорганилсурьмы.

Частичный гидролиз производных R_3SbX_2 приводит к образованию оксидов $(R_3SbX)_2O$, молекулы которых содержат фрагмент SbOSb. Эти же оксиды можно получить по реакции окислительного присоединения. Полный гидролиз соединений R_3SbX_2 позволяет получить оксиды R_3SbO , которые могут иметь димерное $(R_3SbO)_2$ или полимерное $(R_3SbO)_n$ строение. Соединения типа R_2SbX_3 и $RSbX_4$ изучены мало, т. к. большинство из них малоустойчивы.

Производные трехвалентной сурьмы

2.5.9 Методика синтеза трифенилсурьмы



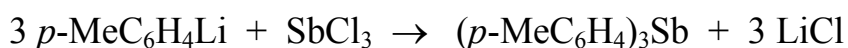


Реактивы:

Литий.....	6,7 г
Бромбензол.....	42 мл
Сурьма треххлористая.....	22,8 г
Эфир диэтиловый.....	400 мл
Петролейный эфир	
Вода	

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и механической мешалкой, помещают эфирный раствор фениллития, полученный из 62,7 г (0,4 моль) бромбензола и 6,7 г лития в 240 мл эфира, предварительно отфильтрованный через тщательно просушенную вату от кусочков лития и охлажденный льдом. По каплям при перемешивании прибавляют к нему раствор 22,8 г (0,1 моль) треххлористой сурьмы в 100 мл абсолютного эфира. Происходит энергичное вскипание реакционной смеси и выпадение белого осадка. После прибавления всего раствора треххлористой сурьмы содержимое колбы кипятят при перемешивании в течение 30 минут, охлаждают и разлагают прибавлением по каплям ледяной воды. Эфирный слой отделяют, водный слой экстрагируют 50 мл эфира. Соединенные эфирные растворы сушат хлористым кальцием, эфир отгоняют на водяной бане. Остаток выливают в открытый сосуд, где масло вскоре закристаллизовывается. После перекристаллизации из петролейного эфира получают трифенилсурьму с выходом 96–97 %, т. пл. 52 °С.

2.5.10 Методика синтеза три-*n*-толилсурьмы



Реактивы:

Литий.....	3,47 г
<i>n</i> -Бромтолуол.....	35,8 г
Сурьма треххлористая.....	13,7 г
Эфир диэтиловый.....	220 мл
Петролейный эфир	
Вода	

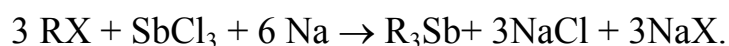
К охлажденному льдом эфирному раствору *n*-толиллития, полученного из 35,8 г *n*-бромтолуола и 3,47 г лития в 170 мл эфира, помещенному в трехгорлую круглодонную колбу с капельной воронкой, механической мешалкой и обратным холодильником, прибавляют, как описано выше, в синтезе трифенилсурьмы, 13,7 г треххлористой сурьмы в 50 мл абсолют-

ного эфира. После отгонки эфира и охлаждения выпадают мелкие кристаллы, которые отсасывают и промывают небольшим количеством петролейного эфира. Получают 22,3 г (95,3 %) три-*n*-толилсурьмы с т. пл. 127 °С.

Аналогично получают три-*o*-толилсурьму (т. пл. 102 °С, выход 84 %) и три-*m*-толилсурьму (т. пл. 137 °С, 72 %).

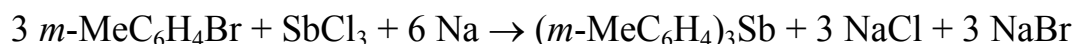
Реакция Вюрца-Михаэлиса

Удобным способом приготовления триарилсурьмы является обработка бензольного раствора треххлористой сурьмы и соответствующего бромистого или хлористого арила избытком натрия:



Эта реакция протекает через стадию промежуточного образования соответствующего натрийорганического соединения. При получении соединений с высокой молекулярной массой реакция Вюрца-Михаэлиса дает иногда лучшие выходы, чем реакция Гриньяра. Вместо бензола можно применять толуол или ксилол, но не эфир, в котором реакция идет вяло или совсем не идет. В большинстве случаев реакция начинается самопроизвольно и проходит настолько энергично, что требуется хорошее наружное охлаждение. Процесс завершается через несколько часов. Полученная таким образом триарилсурьма не свободна от примесей, так как имеет место образование диарила, дихлорида триарилсурьмы и трихлорида диарилсурьмы.

2.5.11 Методика синтеза три-*m*-толилсурьмы



Реактивы:

Натрий.....50 г

Сурьма треххлористая.....23 г

m-Бромтолуол.....56 г

Бензол

Этиловый спирт (абсолютный)

В 130 мл сухого бензола растворяют 56 г *m*-бромтолуола и 23 г треххлористой сурьмы, затем прибавляют 50 г натрия в виде тонких кусочков. Чтобы реакция началась, требуется нагревание. Смесь оставляют стоять на ночь, фильтруют, трижды экстрагируют осадок кипящим бензолом, соединяют экстракты с основной массой фильтрата. Бензол испаряют, маслообразный остаток выливают в абсолютный спирт, откуда спустя несколько минут три-*m*-толилсурьма выделяется в виде игл. Выход неочищенного продукта 25 г (57 %), т. пл. 137 °С. Синтез по методу Гриньяра в этом случае дает выход 19 %.

2.5.12 Методика синтеза трифенилсурьмы



Реактивы:

Натрий.....	7,5 г
Сурьма треххлористая.....	12 г
Хлорбензол.....	18 г
Толуол.....	50 мл
Ксилол.....	100 мл

В трехгорлой круглодонной колбе с механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником диспергируют 7,5 г металлического натрия в 100 мл ксилола и при механическом перемешивании прибавляют по каплям (температура 50 °С) раствор из 12 г треххлористой сурьмы и 18 г хлорбензола в 50 мл толуола. Смесь нагревают при температуре 80 °С до тех пор, пока не прореагирует весь натрий, дают охладиться при перемешивании, а затем отфильтровывают раствор от хлорида натрия. Фильтрат концентрируют, при охлаждении выпадает трифенилсурьма в виде неокрашенных кристаллов с т. пл. 52 °С. Выход 90 %.

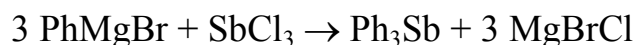
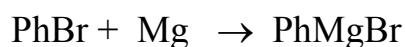
Синтез из магнийорганических соединений

Реакция магнийорганических соединений с треххлористой сурьмой является наиболее важным методом синтеза соединений общей формулы R_3Sb , широко применяющимся в алифатическом, ациклическом и ароматическом рядах. Этим путем могут быть получены соединения с неодинаковыми радикалами при атоме сурьмы, соединения, содержащие этиленовую или ацетиленовую связь, а также циклические системы, в которые сурьма входит в качестве гетероатома.

Получить соединения типа RSbX_2 или R_2SbX взаимодействием стехиометрических количеств реактива Гриньяра и галогенидов сурьмы, как правило, не удается. Синтез сурьмаорганических соединений через магнийорганические осуществляется обычно в среде эфира, хотя в последнее время появились сообщения о возможности проведения его в углеводородных растворителях или вообще в их отсутствии. Установлено также, что применение в качестве среды для реакции электронодонорных апротонных растворителей, обладающих большей сольватирующей способностью, чем эфир, например, тетрагидрофурана или 1,2-диметоксиэтана значительно ускоряет реакцию. Использование этих данных позволило впервые получить многие типы соединений сурьмы, в том числе содержащие алкенильные радикалы. В отдельных случаях, когда алкильный радикал имеет большой объем и размещение трех таких радикалов при атоме сурьмы

связано с пространственными затруднениями, реакция останавливается на стадии образования диалкилгалогенида сурьмы.

2.5.13 Методика синтеза трифенилсурьмы



Реактивы:

Магниевые стружки.....	20 г
Бромбензол.....	130 г
Сурьма треххлористая.....	57 г
Эфир диэтиловый.....	750 мл
Лед	
Вода	

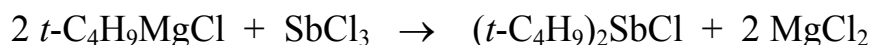
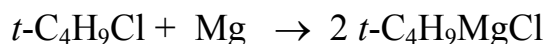
В литровую круглодонную трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и делительной воронкой, помещают 20 г магниевых стружек, 100 мл сухого эфира и 50 мл смеси, состоящей из 130 г сухого бромбензола и 400 мл сухого эфира. Как только реакция начнется, добавляют еще 100 мл сухого эфира и приливают оставшееся количество раствора бромбензола с такой скоростью, чтобы масса слабо кипела, на что обычно требуется около 2 часов. Время прибавления можно сократить, если реакционную массу охлаждать погружением колбы в холодную воду.

По прибавлении всего бромбензола через делительную воронку медленно приливают раствор 57 г треххлористой сурьмы в 150 мл сухого эфира. По прибавлении всего количества треххлористой сурьмы смесь кипятят на водяной бане еще в течение 30 минут. По охлаждении реакционную массу медленно выливают при помешивании в 2 л льда и воды. При хорошем перемешивании большая часть трифенилсурьмы переходит в эфирный слой. Смесь фильтруют через воронку Бюхнера и остаток на фильтре трижды экстрагируют эфиром, порциями по 50 мл. Водный слой отделяют и дважды экстрагируют эфиром (порциями по 100 мл). Соединенные эфирные вытяжки медленно упаривают на водяной бане для удаления эфира; в результате, в колбе остается желтый полутвердый остаток, который по охлаждении застывает в белую твердую массу. Выход неочищенной трифенилсурьмы с т. пл. 49 °С составляет 72–80 г (82–90 % теоретич.). Для удаления дифенила трифенилсурьму растворяют в петролейном эфире при нагревании. Обычно остается небольшой нерастворимый остаток, который отфильтровывают, и фильтрат охлаждают в охлаждающей смеси. Трифенилсурьма выделяется в виде небольших призм.

Выход: 29–33 г; при дальнейшем упаривании фильтрата, приблизительно до объема 30 мл, и охлаждении выделяется еще 8–10 г продукта. Температура плавления обеих порций 50 °С.

Примечание: Этим же методом можно получить три-*n*-толилсурьму. Из 70,5 г *n*-бромтолуола получают 37–39 г (77–80 % теоретич.) неочищенной три-*n*-толилсурьмы. После перекристаллизации из метилового спирта или диэтилового эфира продукт плавится при 125–126 °С.

2.5.14 Методика синтеза ди(*трет*-бутил)хлорсурьмы



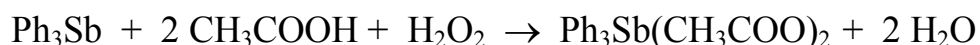
Реактивы:

Магниевые стружки.....	18 г
1,2-дибромэтан.....	7 г
<i>трет</i> -Бутилхлорид	47,25 г
Сурьма треххлористая.....	43,3 г
Эфир диэтиловый.....	420 мл
Насыщенный раствор хлорида аммония	
Сульфат натрия безводный	

К 18 г магниевых стружек в 50 мл абсолютного эфира прибавляют раствор 7 г 1,2-дибромэтана в 20 мл эфира. После прекращения выделения этилена раствор декантируют, к активированному таким образом магнию прибавляют 50 мл эфира и приливают по каплям при перемешивании в течение 3–3,5 часов, поддерживая температуру 10–15 °С, раствор 47,25 г *трет*бутилхлорида в 150 мл эфира. Полученный реактив Гриньяра кипятят в течение 20 минут с обратным холодильником, фильтруют через покрытый стеклянной ватой фильтр и при –25 °С медленно смешивают с раствором 43,3 г треххлористой сурьмы в 150 мл эфира. К концу реакции происходит частичное выделение металлической сурьмы. Разлагают реакционную смесь насыщенным раствором хлорида аммония, эфирный слой высушивают сульфатом натрия, фильтруют, растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получают 36,3 г (70,5 %) вещества с т. кип. 48–50 °С/1 мм рт. ст.

Производные пентавалентной сурьмы

2.5.15 Методика синтеза диацетата трифенилсурьмы



Реактивы:

Трифенилсурьма.....	1 г
Уксусная кислота (лед).....	0,34 г
Раствор пероксида водорода 30 %.....	0,29 мл (0,32 г)

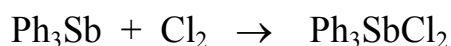
Диэтиловый эфир.....15 мл

1 г трифенилсурьмы растворяют в 15 мл эфира, прибавляют 0,34 г ледяной уксусной кислоты и осторожно, не размешивая, прикапывают 0,29 мл (0,32 г) 30 %-ного раствора пероксида водорода ($\rho=1,1122$ г/мл). После испарения эфира получают 1,25 г (94 %) неокрашенных кристаллов диацетата трифенилсурьмы с т. пл. 215 °С (с разл.).

По аналогичной методике можно получить другие производные пятивалентной сурьмы общей формулы Ar_3SbX_2 (где X – остаток карбоновой или сульфоновой кислот, фенола, оксима и других соединений, содержащих подвижный атом водорода).

Примечание: В качестве окислителя можно использовать 70 %-ный раствор гидропероксида третбутила.

2.5.16 Методика синтеза дихлорида трифенилсурьмы



Реактивы:

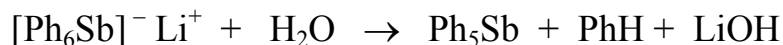
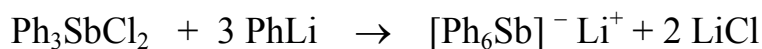
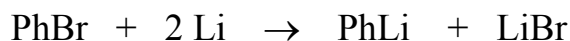
Трифенилсурьма.....50 г
Хлороформ.....120 мл
Серная кислота (конц.).....5 мл
Раствор карбоната натрия 5 %.....25 мл
Углерод четыреххлористый
Диэтиловый эфир
Этиловый спирт
Лед

Растворяют 50 г трифенилсурьмы в 120 мл хлороформа в стакане на 500 мл, который помещают в водяную баню, охлаждаемую льдом. Пропускают сильный ток хлора до появления исчезающей желто-зеленой окраски, характерной для хлора. После удаления 3/4 части растворителя отгонкой к смеси прибавляют 100 мл изопропилового спирта. Через некоторое время выпадают кристаллы, которые промывают эфиром, спиртом и сушат. Получают бесцветные кристаллы дихлорида трифенилсурьмы с т. пл. 141 °С. Выход 90 %.

Дихлорид трифенилсурьмы можно получить также из дигидроксида трифенилсурьмы, обрабатывая последний спиртовым раствором хлористого водорода в течение 12 часов при комнатной температуре. Образующийся при этом осадок отфильтровывают и сушат. Выход дихлорида трифенилсурьмы достигает 92 %.

Аналогично получают дибромид трифенилсурьмы с т. пл. 215 °С. Выход 95 %.

2.5.17 Методика синтеза пентафенилсурьмы



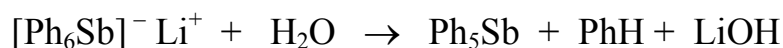
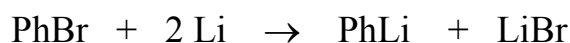
Реактивы:

Дихлорид трифенилсурьмы.....	12,7 г
Раствор фениллития эфирный 1Н.....	120 мл
Эфир диэтиловый.....	50 мл
Циклогексан	
Лед	
Вода	

К суспензии 12,7 г (0,03 моль) дихлорида трифенилсурьмы в 50 мл абсолютного эфира, помещенной в трехгорлую круглодонную колбу с обратным холодильником, механической мешалкой и капельной воронкой, при перемешивании и наружном охлаждении прибавляют по каплям в атмосфере азота 120 мл 1н раствора фениллития в эфире (0,14 моль). После прибавления всего количества фениллития наблюдают образование мелкодисперсного кристаллического осадка, который отфильтровывают, промывают абсолютным эфиром (50 мл) и сушат на воздухе в течение 0,5 часа. После этого осадок помещают в стакан на 300 мл с мелко раздробленным льдом (100 г) и прибавляют воду. После испарения образовавшегося бензола кристаллический остаток, нерастворимый в воде, отфильтровывают, промывают несколько раз водой (3 раза по 50 мл) и сушат в вакууме. После его перекристаллизации из циклогексана получают 14,8 г (90 %) пентафенилсурьмы в виде призм длиной до 1 см с т. пл. 169–170,5 °С. Аналогично получают пента-*n*-толилсурьму с т. пл. 200 °С.

Примечание: Пентафенилсурьма из циклогексана кристаллизуется с 0,5 моль растворителя. При нагревании до 200 °С разлагается на бифенил и трифенилсурьму.

2.5.18 Методика синтеза три- и пентафенилсурьмы из пятихлористой сурьмы



Реактивы:

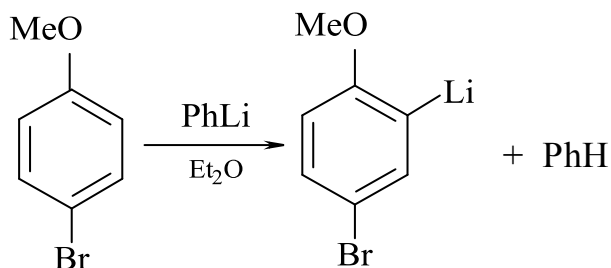
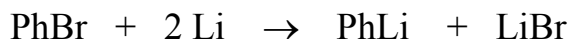
Пятихлористая сурьма.....	10 г
Раствор фениллития эфирный 1Н.....	200 мл
Эфир диэтиловый.....	300 мл
Сульфат натрия	
Циклогексан	
Ацетоновая баня (сухой лед + ацетон)	
Вода	

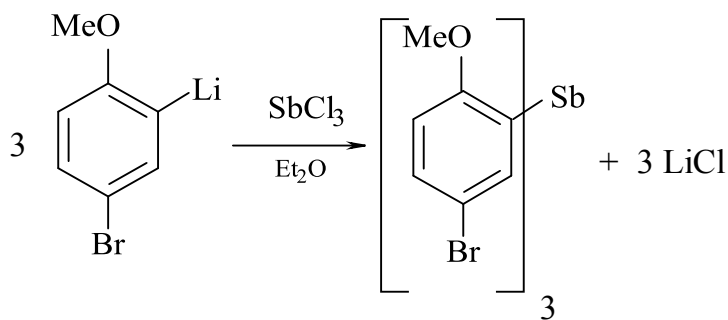
В трехгорлую круглодонную колбу с обратным холодильником, механической мешалкой и капельной воронкой емкостью 500 мл заполненную сухим чистым азотом помещают 100 мл абсолютного диэтилового эфира. Колбу охлаждают в ацетоновой бане и вносят в нее маленькими порциями 10 г пятихлористой сурьмы. При этом выделяется аддукт $\text{SbCl}_5 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ в виде белого осадка. Затем при охлаждении и пропускании азота к содержимому колбы медленно, при периодическом встряхивании, приливают 200 мл 1 н раствора фениллития. Реакционную смесь постепенно нагревают при перемешивании. Происходящая при этом реакция сопровождается изменением цвета осадка от желтого и оранжевого к светло-серому. Под конец закрытую колбу встряхивают еще 2 ч при комнатной температуре и отделяют осадок от прозрачного раствора.

Осадок гексафенилантимоната лития разлагают водой по методике приведенной выше. Выход пентафенилсурьмы 9 г.

Эфирный раствор, содержащий трифенилсурьму, обрабатывают водой, высушивают сульфатом натрия и упаривают. Образовавшуюся после упаривания маслянистую жидкость, состоящую из трифенилсурьмы и бифенила, растворяют в горячем эфире и затем охлаждают до комнатной температуры. При этом кристаллизуется трифенилсурьма.

2.5.19 Методика синтеза *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы





Реактивы:

пара-Броманизол.....9,65 г
 Фениллитий.....0,06 моль
 Сурьма треххлористая.....3,69 г
 Диэтиловый эфир
 Бензол
 Вода

К раствору 9,95 г (51,6 ммоль) 5-бром-2-метоксифениллития, полученного металлизацией 9,65 г (51,6 ммоль) *пара*-броманизола фениллитием (60,0 ммоль) в эфире, прибавляют 3,69 г (16,2 ммоль) треххлористой сурьмы в 100 мл диэтилового эфира, перемешивают и оставляют на ночь. На следующий день смесь разлагают при охлаждении водой (2 мл), удаляют растворитель и остаток перекристаллизовывают из бензола. После испарения растворителя образуются бесцветные кристаллы с т. пл. 198 °С. Выход сольвата *трис*(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы с бензолом 10,42 г (85 %).

Соединения висмута

Подобно другим элементам V группы периодической системы, в своих органических соединениях висмут трех- и пятивалентен. Известны следующие типы трехвалентных соединений висмута: R_3Bi , R_2BiX и $RBiX_2$. Термостабильные соединения пятивалентного висмута получены только в ароматическом ряду – это пентаарилвисмут Ar_5Bi , солеобразные структуры Ar_4BiX , соединения типов Ar_3BiX_2 и $(Ar_3BiX)_2O$.

Алифатические соединения типа R_3Bi – жидкости, легко окисляющиеся на воздухе (иногда с воспламенением или взрывом). Все операции с ними проводятся в атмосфере инертного газа. К воде и разбавленным кислотам они довольно устойчивы. Ароматические соединения Ar_3Bi – твердые кристаллические вещества, иногда высокоплавкие, вполне устойчивые на воздухе. Соединения со смешанными органическими радикалами мало доступны, особенно в алифатическом ряду.

Для соединений R_2BiX и $RBiX_2$ характерна крайняя чувствительность к следам влаги и гидроксилсодержащим растворителям, однако ароматические соединения более устойчивы, чем алифатические.

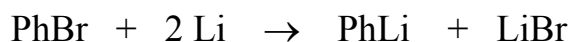
Среди соединений пентавалентного висмута наиболее хорошо изученными и многочисленными являются устойчивые производные общей формулы Ar_3BiX_2 .

Пентаарильные соединения висмута малоустойчивы. Что касается соединений Ar_4BiX , то их стабильность определяется природой заместителя X у атома висмута. В отличие от подобных соединений сурьмы, галогениды, карбоксилаты, оксиматы и многие другие производные общей формулы Ar_4BiX являются термически неустойчивыми и при комнатной температуре распадаются с образованием триарилвисмута и соединения ArX .

Также, как в химии сурьмаорганических соединений, ключевые позиции в химии висмуторганических соединений занимают производные типа R_3Bi . От них можно осуществить переход ко всем остальным типам как трех-, так и пентавалентных соединений висмута.

Все основные типы реакций, характерные для соединений сурьмы, присущи и соединениям висмута. Однако природа металла, как и следовало ожидать, обуславливает некоторые особенности их протекания.

2.5.20 Методика синтеза трифенилвисмута

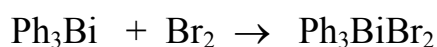


Реактивы:

Литий	7 г
Бромбензол свежеперегнанный.....	42 мл
Висмут треххлористый.....	12 г
Эфир диэтиловый.....	300 мл
Петролейный эфир.....	300 мл

К суспензии 12 г треххлористого висмута в 50 мл эфира прибавляют в течение 1 часа эфирный раствор фениллития, полученного из 42 мл бромбензола и 7 г лития. После прибавления фениллития смесь кипятят на водяной бане 30 минут, охлаждают, разлагают, прибавляя по каплям, небольшое количество воды, отгоняют на теплой водяной бане эфир. Остаток экстрагируют петролейным эфиром (3 раза по 100 мл). Концентрируют экстракт до минимума. Из экстракта выделяются кристаллы с т. пл. 75 °С. Выход трифенилвисмута 55 %.

2.5.21 Методика синтеза дибромида трифенилвисмута



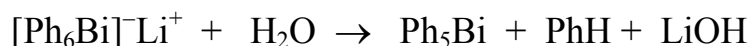
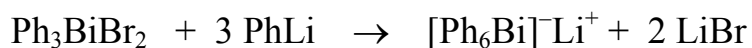
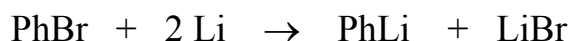
Реактивы:

Трифенилвисмут.....	4,4 г
---------------------	-------

Бром.....1,6 г
 Хлороформ
 Этиловый спирт

К раствору 4,4 г (0,01 моль) трифенилвисмута в растворе хлороформа медленно при охлаждении прибавляют раствор 1,6 г (0,01 моль) брома в хлороформе. Концентрируют раствор и прибавляют 5 мл спирта. Выделяющиеся кристаллы фильтруют и сушат. Получают дибромид трифенилвисмута с т. пл. 124 °С. Выход 95 %.

2.5.22 Методика синтеза пентафенилвисмута



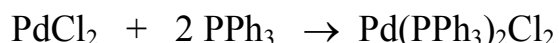
Реактивы:

Литий7 г
 Бромбензол свежеперегнанный.....42 мл
 Дибромид трифенилвисмута.....18 г
 Эфир диэтиловый.....300 мл
 Лед
 Вода

К суспензии 18 г дибромид трифенилвисмута в 50 мл абсолютного диэтилового эфира при температуре –78 °С (охладитель – смесь сухого льда с ацетоном) медленно прибавляют раствор фениллития, полученный из 6,7 г металлического лития и 42 мл бромбензола в 200 мл эфира. После прибавления всего раствора фениллития реакцию смесь перемешивают еще 15 минут, затем фильтруют через большой стеклянный фильтр, осадок желтого цвета промывают небольшим количеством эфира. Затем содержимое фильтра постепенно прибавляют в литровый химический стакан с мелко наколотым льдом (100–150 г). Наблюдают изменение окраски осадка с желтой на фиолетовую. Осадок многократно промывают холодной водой и сушат на фильтровальной бумаге. Получают 15 г пентафенилвисмута, представляющего собой кристаллы фиолетового цвета с т. разл. 105 °С.

2.6. Органические производные переходных металлов

2.6.1 Методика синтеза бис(трифенилфосфин)палладийдихлорида



Реактивы:

Дихлорид палладия.....	3 г
Трифенилфосфин.....	9 г
Соляная кислота (конц.).....	0,5 мл
Этиловый спирт	
Эфир диэтиловый	
Вода	

Раствор 3 г (0,017 моль) дихлорида палладия в разбавленной соляной кислоте (0,5 мл конц. HCl в 150 мл воды) при перемешивании прибавляют к тёплому раствору 9 г (0,0345 моля) трифенилфосфина в 300 мл этилового спирта. Смесь перемешивают 2 часа при 60 °С. Образовавшийся желтый осадок фильтруют, промывают на фильтре порциями по 100 мл последовательно теплой водой, этиловым спиртом и эфиром. Получают 11,5 г бис(трифенилфосфин)палладийдихлорида, который может применяться далее без очистки. При необходимости очистить продукт можно осаждением его гексаном из раствора в хлороформе.

2.6.2 Методика синтеза бис(бензонитрил)палладийдихлорида

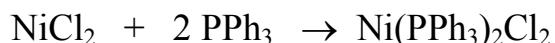


Реактивы:

Дихлорид палладия.....	1 г
Бензонитрил.....	25 мл
Петролейный эфир.....	150 мл

1 г дихлорида палладия в 25 мл бензонитрила выдерживают при 100 °С 20–30 минут. Образовавшийся красный раствор фильтруют горячим для удаления нерастворимых примесей. Фильтрат выливают в 150 мл петролейного эфира. Выпавший осадок фильтруют, промывают петролейным эфиром. Выход 2 г (93 %).

2.6.3 Методика синтеза бис(трифенилфосфин)никельдихлорида

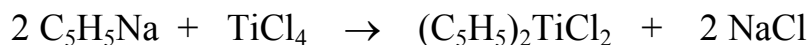
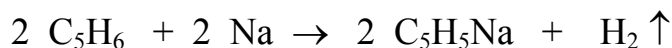


Реактивы:

Трифенилфосфин.....	5,24 г
Дихлорид никеля гексагидрат.....	2,4 г
Этиловый спирт.....	70 мл

Раствор 5,24 г (20 ммоль) трифенилфосфина в 40 мл горячего этилового спирта добавляют к раствору 2,4 г (10 ммоль) гексагидрата дихлорида никеля в 20 мл этилового спирта при кипячении, оставляют на ночь. Выпавший желтый осадок отфильтровывают, промывают 10 мл этилового спирта, сушат в вакууме. Выход 6,4 г.

2.6.4 Методика синтеза *бис*(циклопентадиенил)титандихлорида

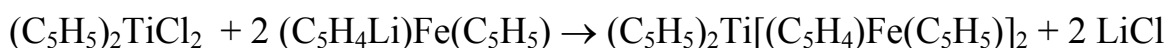
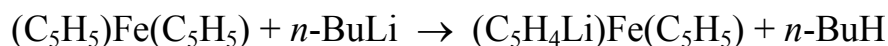


Реактивы:

Натрий.....	5,75 г
Циклопентадиен.....	25 мл
Тетрахлорид титана.....	23,75 г
Тетрагидрофуран.....	100 мл
Толуол.....	25 мл

К 5,75 г металлического натрия в виде суспензии в 100 мл тетрагидрофурана, охлажденной до 0 °С, в течение 30 минут прибавляют по каплям 25 мл свежеперегнанного циклопентадиена. Затем повышают температуру реакционной смеси до комнатной и перемешивают 1 ч. Полученный раствор циклопентадиенилнатрия прибавляют по каплям к раствору 23,75 г четыреххлористого титана в 25 мл толуола, охлажденного до 0 °С. После чего отгоняют растворитель до 1/3 от первоначального объема и охлаждают до -10 °С. Через 12 часов смесь интенсивно перемешивают и отделяют декантированием легкую суспензию хлористого натрия от крупных темно-красных кристаллов *бис*(циклопентадиенил)титандихлорида, которые промывают эфиром и сушат. Выход 18,5 г (60 %).

2.6.5 Методика синтеза *бис*(циклопентадиенил)титандиферроценила



Реактивы:

<i>бис</i> (Циклопентадиенил)титандихлорид.....	3 г
Ферроцениллитий.....	4,6 г
Толуол	
Сухой лед	

К охлажденному до -78 °С раствору 3,0 г *бис*(циклопентадиенил)титандихлорида в 50 мл толуола при перемешивании постепенно прибавляют

4,6 г кристаллического ферроцениллития (см. методику синтеза на стр. 28). После часового перемешивания температуру реакционной смеси повышают до комнатной и перемешивают еще один час. Затем раствор фильтруют, остаток многократно экстрагируют толуолом. Экстракты объединяют, концентрируют до объема 10 мл и охлаждают сухим льдом. Через 8 часов декантируют раствор с образовавшихся кристаллов черного цвета, которые промывают гексаном и сушат. Выход 5,2 г (79 %).

2.6.6 Методика синтеза *бис*(бензол)хрома



Реактивы:

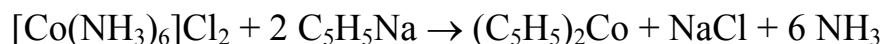
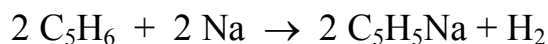
Хлорид хрома (III).....	5 г
Алюминий (порошок).....	0,7 г
Хлорид алюминия.....	12 г
Гидроксид калия.....	4 г
Дитионит натрия.....	28 г
Бензол.....	424 мл
Мезитилен.....	0,1 мл
Этиловый спирт.....	20 мл
Вода.....	260 мл

В трехгорлую колбу емкостью 200 мл вводят 5 г порошкообразного хлорида хрома, 0,7 г порошка алюминия, а также 12 г сублимированного измельченного хлорида алюминия. После этого колбу многократно вакуумируют, затем продувают азотом. К смеси добавляют 24 мл бензола и 0,1 мл мезитилена. Включают мешалку. Реакционную смесь кипятят около 5 часов.

В литровой трехгорлой колбе готовят раствор 4 г гидроксида калия в 260 мл воды, 20 мл спирта и 400 мл бензола, а затем добавляют 28 г дитионита натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (иногда его называют гидросульфит натрия, что неправильно). В эту колбу медленно вносят охлажденную реакционную смесь при сильном перемешивании. Смесь перемешивают в течение 1 часа при комнатной температуре. Бензольный раствор отделяют и сушат над гидроксидом калия. После отгонки бензола на водяной бане в вакууме выход сырого продукта составляет 6 г (90 %), считая на хлорид хрома CrCl_3 .

Сублимация *бис*(бензол)хрома в глубоком вакууме при 160 °С дает черное кристаллическое вещество с т. пл. 284–285 °С. Аналогичным образом получают другие ареновые комплексы хрома, например, *бис*(этилбензол)хром.

2.6.7 Методика синтеза кобальтоцена



Реактивы:

Натрий.....	1,5 г
Циклопентадиен.....	5 мл
Хлорид гексаамминокобальта (II).....	7,5 г
Тетрагидрофуран.....	20 мл
Этиловый спирт	
Эфир диэтиловый	
Вода	

Синтез проводят в установке (рис. 1), состоящей из колбы Вюрца (1) и введенного в нее внутреннего холодильника (2). Колба Вюрца соединена с атмосферой через промывную склянку (3), заполненную 2–5 мл машинного масла. Сначала получают циклопентадиенилнатрий. Для этого в колбу Вюрца помещают 20 мл тетрагидрофурана, 1,5 г мелко нарезанного натрия и 5 мл циклопентадиена. В колбу Вюрца немедленно вводят внутренний холодильник.

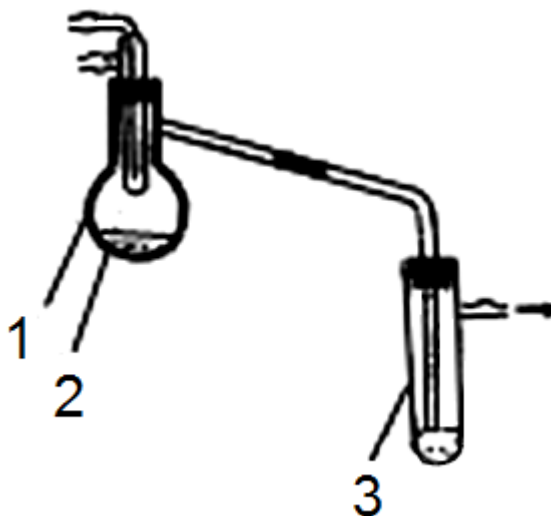


Рис. 1. Прибор для получения кобальтоцена и никелоцена

Выделяющийся водород создает в колбе восстановительную атмосферу, благодаря чему образующееся металлоорганическое соединение не окисляется. Избыток водорода из колбы уходит в атмосферу через промывную склянку (3). Реакция протекает с выделением тепла, поэтому реакционная смесь кипит. После того, как в промывной склянке прекратится пробулькивание водорода, можно считать реакцию образования натрийор-

ганического соединения законченной и приступить к следующему этапу – получению кобальтоцена.

Для синтеза кобальтоцена к полученному в колбе Вюрца раствору циклопентадиенида натрия добавляют 7,5 г мелко растертого хлорида гексааминокобальта (II). Колбу снова немедленно закрывают пробкой с внутренним холодильником. Образование кобальтоцена идет с разогреванием и с выделением аммиака. Во избежание выброса реакционной смеси колбу в начале процесса охлаждают при помощи водяной бани. Для завершения реакции содержимое колбы нагревают при помощи колбонагревателя. После того, как через промывную склянку прекратится поток аммиака, приступают к отгонке растворителя. С этой целью заменяют промывную склянку с маслом на пустую, помещают ее в стакан с холодной водой, из колбы убирают внутренний холодильник, закрывают ее плотно резиновой пробкой и продолжают нагревание. Растворитель испаряется и его конденсат собирается в промывной склянке.

Следующий этап – выделение кристаллов кобальтоцена методом вакуумной возгонки. Для этого в колбу снова вводят внутренний холодильник, промывную склянку с растворителем убирают (надеть защитные очки!), колбу вакуумируют и продолжают нагревать. Чтобы возгонка проходила успешнее, колбу прикрывают асбестовой тканью. После того как увеличение количества кристаллов на стенках внутреннего холодильника прекратится, процесс сублимации заканчивают; колбу охлаждают, прекращают вакуумирование колбы, пускают в нее воздух и осторожно вынимают внутренний холодильник с кристаллами кобальтоцена. Кристаллы снимают со стенок холодильника при помощи скальпеля, взвешивают, помещают в ампулу, вакуумируют и запаивают. Выход кобальтоцена 1,7 г, 28 % от теоретического в пересчете на комплексную соль.

Кобальтоцен представляет собой темно-коричневое вещество с т. пл. 173 °С. При хранении на воздухе окисляется. Однако этот процесс протекает медленно и многие операции с ним можно проводить на воздухе. Кобальтоцен легко возгоняется, обладает раздражающим действием на слизистые оболочки, поэтому работать с ним следует в вытяжном шкафу, имея на руках защитные перчатки. Это вещество термически устойчиво, однако в атмосфере водорода при нагревании разлагается с образованием металла и продуктов гидрирования органических остатков.

Примечания: Циклопентадиен – легко подвижная жидкость с т. кип. 42,5 °С и $d = 0,82$. При хранении циклопентадиен димеризуется, образуя дициклопентадиен, представляющий собой бесцветную жидкость, $d = 0,98$. При нагревании до 170 °С дициклопентадиен разлагается с образованием циклопентадиена. Для синтеза используют свежеприготовленный циклопентадиен. Его получают термическим разложением дициклопентадиена с одновременной отгонкой продукта. Процесс проводят в круглодонной колбе, снабженной дефлегматором, холодильником и приемником. Дицик-

лопентадиен нагревают при помощи колбонагревателя. Небольшое количество циклопентадиена (4–5 г) легко получить нагреванием дициклопентадиена в пробирке, снабженной изогнутой газоотводной трубкой, выходящей в другую пробирку, охлаждаемую в стакане с водой.

Хлорид гексаамминокобальта (II) получают из хлорида кобальта и аммиака в установке (рис. 2), состоящей из колбы Вюрца (1), промывных склянок (2, 4), трехгорлой колбы (3). Трехгорлая колба снабжена термометром (5) и стеклянной трубкой. В колбу Вюрца помещают 150 мл, а в промывные склянки – по 10 мл концентрированного водного аммиака. В трехгорлую колбу вводят раствор, состоящий из 10 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл воды. Для получения газообразного аммиака колбу Вюрца нагревают над электроплиткой. Испарившийся аммиак проходит через склянку (2) и склянку (4).

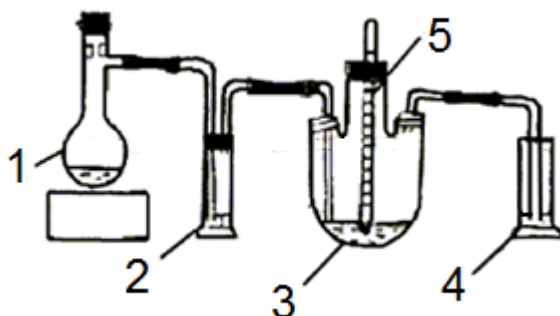


Рис. 2. Установка для получения хлорида гекса-амминокобальта (II)

В трехгорлой колбе аммиак интенсивно поглощается хлоридом металла с образованием комплексной соли. Во избежание взрыва колбы Вюрца или выброса из нее пробки необходимо следить, чтобы образующийся твердый комплекс не забил трубку, при помощи которой аммиак вводится в раствор. Реакционная смесь при поглощении аммиака сильно разогревается. Ввиду того, что нагревание получающегося комплекса может привести к его разложению, содержимое трехгорлой колбы охлаждают при помощи водяной бани, не допуская разогрева выше 60–70 °С. Необходимо проводить процесс так, чтобы в трехгорлой колбе был всегда избыток аммиака и ни в коем случае не допускать втягивания жидкости из промывной склянки (4) в трехгорлую колбу. Когда поглощение аммиака закончится, что можно заметить по одинаковой скорости его пробулькивания через обе промывные склянки, раствор полученной соли охлаждают до комнатной температуры в потоке аммиака. На дне колбы оседают розовые кристаллы хлорида гексаамминокобальта (II). Кристаллы соли кобальта отделяют от маточного раствора при минимальном контакте смеси с воздухом. Для этого раствор с осадка сливают в потоке аммиака и кристаллы на дне колбы быстро заливают 30 мл ацетона. После этого, не медля, отключают поток аммиака и прекращают нагревание колбы Вюрца. Ацетон с осадка слива-

ют, кристаллы отмывают от оставшегося водного раствора аммиака двумя порциями ацетона по 30 мл с последующим его декантированием. Кристаллы переносят на фильтр, сушат на воздухе или в вакууме при комнатной температуре, взвешивают и хранят в плотно закрытой посуде. Вес высушенного осадка комплексной соли кобальта 6 г, что составляет около 60 % от теоретического выхода.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Эльшенбройх, К. Металлоорганическая химия / К. Эльшенбройх. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 746 с.
2. Бартон, Д. Общая органическая химия / под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. – М.: Химия, 1984. – Т. 7. – 566 с.
3. Вацуро, К.В. Именные реакции в органической химии / К.В. Вацуро, Г.Л. Мищенко. – М.: Химия, 1976. – 512 с.
4. Шарутин, В.В. Именные реакции в химии элементоорганических соединений / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2011. – 427 с.
5. Талалаева, Т.В. Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий / Т.В. Талалаева, К.А. Кочешков. Книга 1. – М.: Наука, 1971. – 567 с. Книга 2. – М.: Наука, 1971. – 625 с.
6. Уэйкфилд, Б. Методы синтеза с использованием литийорганических соединений / Б. Уэйкфилд. – М.: Мир, 1991. – 184 с.
7. Иоффе, С.Т. Методы элементоорганической химии. Магний, бериллий, кальций, стронций, барий / С.Т. Иоффе, А.Н. Несмеянов. – М.: Изд-во академии наук СССР, 1963. – 561 с.
8. Андрианов, К.А. Методы элементоорганической химии. Кремний / К.А. Андрианов. – М.: Наука, 1968. – 699 с.
9. Методы элементоорганической химии. Германий, олово, свинец / К.А. Кочешков, Н.Н. Землянский, Н.И. Шевердина, Е.М. Панов – М.: Наука, 1968. – 704 с.
10. Пурдела, Д. Химия органических соединений фосфора: [пер. с рум.] / Д. Пурдела, Р. Вылчану; под ред. М.И. Кабачника. – М.: Химия, 1972. – 388 с.
11. Кирби, А. Органическая химия фосфора: [пер. с англ.] / А. Кирби, Ф. Уоррен. – М.: Мир, 1971. – 408 с.
12. Кормачев, В.В. Препаративная химия фосфора: Монография / В.В. Кормачев, М.С. Федосеев – Пермь: УрО РАН, 1992. – 458 с.
13. Рахимов, А.И. Синтез фосфорорганических соединений. Гомолитические реакции / А.И. Рахимов. – М.: Наука, 1985. – 248 с.
14. Шрадер, Г. Новые фосфорорганические инсектициды / Г. Шрадер. – М.: Мир, 1965. – 488 с.
15. Сколдинов, К.А. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут / К.А. Сколдинов, А.П. Сколдинов, Н.М. Землянский. – М.: Наука, 1976. – 483 с.
16. Шевердина, Н.И. Методы элементоорганической химии. Цинк, кадмий / Н.И. Шевердина, К.А. Кочешков. – М.: Наука, 1964. – 235 с.
17. Макарова, Л.Г. Методы элементоорганической химии. Ртуть. / Л.Г. Макарова, А.Н. Несмеянов. – М.: Наука, 1965. – 438 с.

18. Металлоорганическая химия переходных металлов: [пер. с англ.] / Дж. Коллмен [и др.]. – В 2-х ч. – М.: Мир, 1989. – Ч.1. – 504 с.; Ч. 2. – 396 с.
19. Грин, М. Металлоорганические соединения переходных элементов / М. Грин. – М.: Мир, 1972. – 457 с.
20. Несмеянов, А.Н. Ферроцен и родственные соединения / А.Н. Несмеянов. – М.: Наука, 1982. – 439 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
I. ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	
1.1. Правила техники безопасности при работе в лаборатории элементоорганической химии.....	4
1.2. Особенности работы с огнеопасными веществами.....	5
1.3. Работа с ядовитыми веществами.....	5
1.4. Работа с легковоспламеняющимися жидкостями.....	6
1.5. Работа со взрывоопасными веществами.....	8
1.6. Техника безопасности при работе с термометром и способы демеркуризации.....	9
1.7. Первая помощь при ожогах, отравлениях и других несчастных случаях.....	11
1.8. Действия при возникновении пожара.....	12
1.9. Правила работы на вакуумных установках.....	12
1.10. Подготовка посуды.....	13
1.11. Очистка растворителей.....	14
1.12. Форма и порядок записи в лабораторном журнале.....	22
II. ПРАКТИКУМ ПО СИНТЕЗУ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕПЕРЕХОДНЫХ И ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	
2.1. Классификация и номенклатура элементоорганических соединений.....	24
2.2. Органические производные элементов первой группы	26
2.2.1 Методика синтеза метиллития.....	27
2.2.2 Методика синтеза бутиллития.....	28
2.2.3 Методика синтеза фениллития.....	29
2.2.4 Методика синтеза ферроцениллития.....	29
2.2.5 Методика синтеза диизопропиламида лития.....	30
2.2.6 Методика синтеза дифенилфосфида лития.....	30
2.2.7 Методика синтеза циклопентадиенилкалия.....	31
2.3. Органические производные элементов второй и третьей групп ...	31
2.3.1 Методика синтеза метилдифенилкарбинола (синтез из ацетофенона).....	32
2.3.2 Методика синтеза метилдифенилкарбинола (синтез из этилацетата).....	33
2.3.3 Методика синтеза 2-метилбутанола-2 (диметилэтилкарбинола).....	34
2.3.4 Методика синтеза дифенилкарбинола (бензгидрола).....	35
2.3.5 Методика синтеза трифенилкарбинола.....	36
2.3.6 Методика синтеза трифенилкарбинола.....	37
2.3.7 Методика синтеза бензойной кислоты.....	39
2.3.8 Методика синтеза 1,1-дифенилэтилена.....	40

2.3.9	Методика синтеза фенилборной кислоты.....	41
2.4.	Органические производные элементов четвертой группы	43
2.4.1	Методика синтеза гексаэтилдисилоксана.....	43
2.4.2	Методика синтеза тетрафенилсилана.....	44
2.4.3	Методика синтеза трифенилхлорсилана.....	45
2.4.4	Методика синтеза трифенилсиланола.....	45
2.4.5	Методика синтеза трифенилсилилбензилового эфира.....	46
2.4.6	Методика синтеза тетрафенилгермания.....	46
2.4.7	Методика синтеза трифенилбромгермана.....	47
2.4.8	Методика синтеза тетрафенилолова.....	47
2.4.9	Методика синтеза двухлористого дифенилолова.....	48
2.5.	Органические производные элементов пятой группы	
	Соединения фосфора.....	48
2.5.1	Методика синтеза диэтилфосфита.....	49
2.5.2	Методика синтеза триэтилфосфита.....	49
2.5.3	Методика синтеза <i>трис</i> (триметилсилил)фосфита.....	50
2.5.4	Методика синтеза этилового эфира фенилфосфонистой кислоты.....	50
2.5.5	Методика синтеза дифенилфосфиноксида.....	51
2.5.6	Методика синтеза трифенилфосфина.....	52
2.5.7	Методика синтеза иодида тетрафенилфосфония.....	52
2.5.8	Методика синтеза пентафенилфосфора.....	53
	Соединения сурьмы.....	54
2.5.9	Методика синтеза трифенилсурьмы (синтез с использованием литийорганических соединений).....	55
2.5.10	Методика синтеза три- <i>n</i> -толилсурьмы.....	56
2.5.11	Методика синтеза три- <i>m</i> -толилсурьмы.....	57
2.5.12	Методика синтеза трифенилсурьмы (синтез с использованием натрийорганических соединений).....	58
2.5.13	Методика синтеза трифенилсурьмы (синтез с использованием магнийорганических соединений).....	59
2.5.14	Методика синтеза ди(<i>трет</i> -бутил)хлорсурьмы.....	60
2.5.15	Методика синтеза диацетата трифенилсурьмы.....	60
2.5.16	Методика синтеза дихлорида трифенилсурьмы.....	61
2.5.17	Методика синтеза пентафенилсурьма.....	62
2.5.18	Методика синтеза пентафенилсурьма из пятихлористой сурьмы.....	62
2.5.19	Методика синтеза <i>трис</i> (2-метокси,5-бромфенил)сурьма.....	63
	Соединения висмута.....	64
2.5.20	Методика синтеза трифенилвисмута.....	65
2.5.21	Методика синтеза дибромида трифенилвисмута.....	65
2.5.22	Методика синтеза пентафенилвисмута.....	66
2.6.	Органические производные переходных металлов.....	67

2.6.1	Методика синтеза <i>бис</i> (трифенилфосфин)палладийдихлорида.....	67
2.6.2	Методика синтеза <i>бис</i> (бензонитрил)палладийдихлорида.....	67
2.6.3	Методика синтеза <i>бис</i> (трифенилфосфин)никельдихлорида.....	67
2.6.4	Методика синтеза <i>бис</i> (циклопентадиенил)титандихлорида.....	68
2.6.5	Методика синтеза <i>бис</i> (циклопентадиенил)титандиферроценила..	68
2.6.6	Методика синтеза <i>бис</i> (бензол)хрома.....	69
2.6.7	Методика синтеза кобальтоцена.....	70
	Библиографический список.....	74

Учебное пособие

Шарутин Владимир Викторович
Шарутина Ольга Константиновна
Сенчурин Владислав Станиславович

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

Учебное пособие для лабораторных работ

Техн. Редактор А.В. Миних

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 4,92. Тираж 50 экз. Заказ

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.
454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.