МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЙ БЮДЖЕТНОЕ

ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра «Химические технологии нефтегазового комплекса»

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ

Методические указания

к лабораторным занятиям

Ростов-на-Дону

ДГТУ

2018

УДК 66.023.2

Составители: Жукова И.Ю., Шубина Е.Н., Собчинский А.И., Кучеренко С.В.

Химические реакторы: метод. указания к лабораторным занятиям. – Ростов-на-Дону: Донской гос. техн. ун-т, 2018. – 33 с.

Лабораторный практикум содержит методики проведения лабораторных работ. Сопровождается теоретическим материалом, а также списком рекомендованной литературы. Практикум предназначен для студентов направления 18.03.01 Химическая технология очной и заочной форм обучения. Практикум составлен в соответствии с программой дисциплины «Химические реакторы».

УДК 66.023.2

Печатается по решению редакционно-издательского совета

Донского государственного технического университета

Научный редактор к.т.н., доцент И.И. Кашпаров

Ответственный за выпуск зав. кафедрой «Химические технологии   
нефтегазового комплекса» д-р техн. наук, профессор И.Ю. Жукова

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

В печать \_\_\_.\_\_\_.20\_\_\_ г.

Формат 60×84/16. Объем \_\_\_ усл. п. л.

Тираж \_\_\_ экз. Заказ № \_\_\_.

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Издательский центр ДГТУ

Адрес университета и полиграфического предприятия:

344000, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1

© Донской государственный

технический университет, 2018

**СОДЕРЖАНИЕ**

|  |  |
| --- | --- |
| ТРЕБОВАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ  1. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ЛАБОРАТОРНОЙ ПРАКТИКЕ. РЕАКТОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ  1.1 Общие приемы работы и методы сборки реактора и/или установки  1.2 Синтезы в химическом реакторе без перемешивающего устройства и нагрева  Лабораторная работа № 1. Синтез п-бензохинона  Лабораторная работа № 2. Синтез 2,4,6-трихлорфенола  Лабораторная работа № 3. Синтез 1-хлор-2-нафтола  1.3 Синтезы в химическом реакторе с обратным холодильником, перемешивающим устройством и нагревом  Лабораторная работа № 4. Синтез п-хлорацетанилида  1.4 Синтезы в химическом реакторе с обратным холодильником, нагревом и без перемешивающего устройства  Лабораторная работа № 5. Синтез антрахинона  2 РЕАКТОРЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ  2.1 Краткие сведения о полимеризации и поликонденсации  Лабораторная работа № 6. Получение полиметилметакрилата  Лабораторная работа № 7. Получение полимера из меламина и формальдегида  Лабораторная работа № 8. Получение новолачных смол конденсацией фенола с формальдегидом  Лабораторная работа № 9. Получение эпоксидной смолы на основе фенолфталеина  Лабораторная работа № 10. Получение поливинилового спирта щелочным алкоголизом поливинилацетата  3 ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЫ - РЕАКТОРЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ СИНТЕЗОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТОКА  3.1 Элементарные сведения по электрохимии  3.2 Типовые электролизеры: конструкции и принцип работы  3.3 Техника проведения электролиза  3.4 Синтезы в диафрагменном электрохимическом реакторе с перемешивающим устройством  3.4.1 Электрохимическое восстановление  Лабораторная работа № 11. Синтез фурилового спирта из фурфурола  Лабораторная работа № 12. Синтез 1, 2-дициклогексилгликоля из циклогексанона  Лабораторная работа № 13. Синтез 3-Карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролидина  3.5 Синтезы в бездиафрагменном электрохимическом реакторе с перемешивающим устройством  3.5.1Электрохимическое окисление  Лабораторная работа № 14. Окисление спиртов  Лабораторная работа № 15.Синтез 1-хлор-4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидина  Лабораторная работа № 16. Синтез изомасляной кислоты из изобутилового спирта  СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ | 4  4  4  11  11  12  12  12  13  13  13  13  13  14  15  16  17  17  18  18  21  26  27  27  27  28  29  30  30  30  31  32  33 |

# **ТРЕБОВАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ**

Подготовка к лабораторной работе включает описание хода выполнения лабораторной работы, реактора (установки) и технологической схемы процесса. ИТОГ – получение допуска к лабораторной работе.

Выполнение работы:входной контроль отдельного вида сырья; непосредственный синтез по работе; фильтрация, очистка, перегонка и т.д.; проведение контрольных замеров и расчетов.

Отчетная часть: описание входного контроля; описание наблюдений и видимых изменений в ходе выполнения лабораторной работы; описание химизма синтетической реакции (уравнения реакций) рисунков, схем и т.п.; расчет процентного выхода целевого продукта; выводы по работе. *Защита отчетов по лабораторным работам проводится индивидуально.* ИТОГ – получение зачета по работе.

**1 ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ЛАБОРАТОРНОЙ ПРАКТИКЕ. РЕАКТОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

**1.1 Общие приемы работы и методы сборки реактора и/или установки**

Правильная, тщательная сборкаустановки (реактора) для работы вхимической лаборатории в значительной степени обеспечивает успех работы. При неплотных соединениях возможна не только потеря части вещества или растворителя, но и воспламенение паров летучих жидкостей, что может привести к пожару или опасному взрыву.

**Нагревание.** При проведении реакций не рекомендуется нагревать реакционный сосуд непосредственно пламенем горелки, так как стеклянная посуда при этом легко может лопнуть; кроме того, вследствие местного нагрева может произойти разложение части вещества. При нагревании до температуры 100°С пользуются водяной баней. Если ведут нагревание до температур выше 100°С, то нагревают реакционный сосуд на асбестовой сетке, также можно пользоваться воздушными банями и электроплитками. Для обеспечения большей равномерности нагревания применяют песчаные, масляные или парафиновые бани (до температур не выше 2500С).

**Охлаждение.** При проведении экзотермических реакций часто в результате выделения значительных количеств тепла может произойти перегрев реакционной смеси, связанный или с потерей летучих соединений, или с разложением вещества. В таких случаях приходится принимать меры для отвода избыточного тепла. Простейшим способом является погружение сосуда с реагирующей смесью в холодную воду со льдом.

Некоторые реакции, например, диазотирование ароматических аминов, необходимо проводить при температуре около 0 0С. В этих случаях прибегают к охлаждению льдом или снегом.

**Перемешивание**. Если одно из реагирующих веществ прибавляют постепенно в процессе реакции, и местное повышение концентрации может изменить ход процесса, приходится тем или иным способом добиваться интенсивного перемешивания раствора. При работе с малыми количествами вещества часто оказывается достаточным перемешивание от руки или применение магнитной мешалки, иногда достаточно встряхивания реакционного сосуда. При работе с большими количествами и при реакциях, протекающих в течение длительного времени, приходится прибегать к механическому перемешиванию. Для этого пользуются стеклянной винтовой мешалкой или мешалкой с лопостями, приводимой в движение маленьким электромотором.

**Конденсация.** Для конденсации паров чаще всего пользуются шариковым холодильником (рисунок 1.1), который имеет большую поверхность охлаждения. Для конденсации паров жидкостей, кипящих выше 130 °С, холодильники с водяным охлаждением применять нельзя, так как вследствие резкого перепада температур трубка холодильника может треснуть. В таких случаях пользуются воздушным холодильником (рисунок 1.6-в), представляющим собой узкую тонкостенную стеклянную трубку, длина которой определяется температурой кипения жидкости и скоростью перегонки.

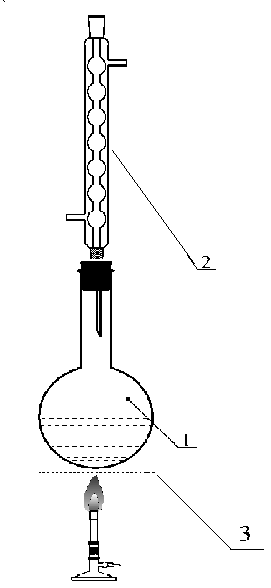
****

Рисунок 1.1 - Установка для получения органического соединения: 1 - круглодонная колба; 2 – обратный шариковый холодильник; 3 - асбестовая сетка.

*Методы очистки органических соединений и определение их физических констант.*Синтез органических соединений состоит из двух частей: *проведение реакции и очистка полученного вещества.*

Часто очистка требует больше труда и времени,нежели сама реакция, т.к. полученное органическое соединение бывает сильно загрязнено продуктами побочных реакций, остатками исходных веществ и т.д. Твердые вещества обычно перекристаллизовывают или возгоняют, жидкости - перегоняют. Существуют и другие способы очистки.

Критерием чистоты органического соединения являются его физические константы: для жидких – температура кипения, для твердых – температура плавления.

*Температура кипения.* Определение температуры кипения вещества обычно проводят путем перегонки. При падении первой капли дистиллята отмечают температуру и считают ее температурой кипения данного вещества. Чистое вещество перегоняется в интервале 1°С почти полностью. Однако температура кипения в отличие от температуры плавления сильно зависит от давления паров, и ее точное определение связано со значительными трудностями. Часто температурой кипения вещества считают интервал температур кипения, наблюдаемый при перегонке.

*Точка плавления.* Небольшое количествотонко измельченного и сухого вещества забирают открытым концом стеклянного капилляра и осторожным постукиванием переводят в запаянный конец. Для уплотнения слоя кристаллов капилляр бросают запаянным концом вниз в вертикально поставленную на стеклянную пластину стеклянную трубку диаметром 1-1,5 м. При падении капилляра вещество в нем уплотняется. Высота слоя вещества в капилляре должна быть 3-4 мм. Заполненный капилляр укрепляют на термометре при помощи резинового колечка, при этом вещество должно находиться у середины ртутногошарика. Собранный прибор медленно нагревают, наблюдая за поведением вещества в капилляре. Отмечают температуру начала и конца плавления. Чистое вещество плавится в интервале 1-2 0С. По температуре плавления можно судить о чистоте вещества, пониженная температура, по сравнению с указанной в справочнике, растянутый интервал плавления или нерезкий характер плавления говорят о наличии в веществе примесей. Определение температуры плавления следует проводить в защитных очках.

**Выделение и очистка органических соединений***.* Синтезируемое вещество, получаемое в результате какой-либо реакции, обычно находится в реакционной смеси совместно с другими веществами. Поэтому возникает задача выделения нужного вещества из сложной смеси. Между методами выделения вещества из сложной реакционной смеси и методами его последующей очистки нет резкой разницы. Обычно используют различие в растворимости или в летучести веществ, имеющихся в смеси. Для очистки пользуются различной способностью разных веществ поглощаться адсорбентами, например активированным углем.

**Перекристаллизация.**  Перекристаллизация основана на растворении очищаемого вещества в подходящем растворителе до насыщения при нагревании, фильтровании горячего раствора от нерастворившихся примесей и последующем охлаждении фильтрата, в результате чего из раствора выкристаллизовывается более чистое вещество.

Перекристаллизация проводится следующим образом: подлежащее очистке вещество помещают в колбу, добавляют небольшое количество растворителя, нагревают колбу до кипения (до полного растворения вещества). Полученный концентрированный раствор необходимо отфильтровать на воронке Бюхнера, вставленную в толстостенную коническую колбу Бунзена (рисунок 1.2).

Фильтр, вкладываемый в воронку Бюхнера, должен быть несколько меньшего размера, чем воронка, полностью закрывать все отверстия воронки и не прилегать к ее стенкам. Перед фильтрованием фильтр нужно смочить растворителем и затем включить насос. Кристаллы из сосуда, в котором производилась кристаллизация, переносят на фильтр с помощью стеклянной палочки, а оставшиеся кристаллы на стенках сосуда смывают небольшими порциями отфильтрованного маточного раствора или воды.

Во избежание кристаллизации во время фильтрования можно также пользоваться воронкой для горячего фильтрования (рисунок 1.3). Эта воронка имеет двойные стенки, между которыми наливается вода, подогреваемая горелкой. Внутрь этой воронки вставляется обычная стеклянная воронка с фильтром. Очищаемое вещество должно плохо растворяться в холодном растворителе и хорошо при нагревании. Растворитель не должен реагировать с кристаллизуемым веществом, должен легко удаляться с поверхности кристаллов при высушивании. С целью удаления окрашенных примесей в раствор добавляют адсорбент (активированный уголь). Большое значение для успеха работы имеет правильный выбор растворителя.

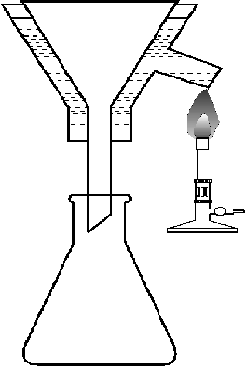
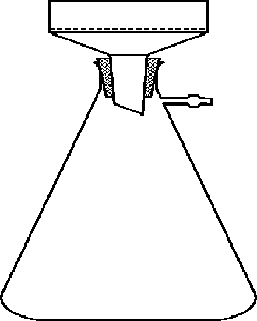


Рисунок 1.2 - Воронка Бюхнера Рисунок 1.3 - Воронка для

с конической колбой Бунзена горячего фильтрования

**Экстракция. Э**кстракция, так же как и кристаллизация, основана на использовании различия в растворимости выделяемого вещества и сопутствующих ему примесей. Выделяемое вещество можно экстрагировать как из примеси твердых веществ, так и из растворов. Для экстракции легко растворимого продукта из смеси твердых веществ можно применить простое промывание смеси растворителем на фильтре.

В случае малорастворимого продукта пользуются специальными приборами - экстракторами.

Для извлечения органических веществ, находящихся в водном растворе, пользуются делительной воронкой (рисунок 1.4), в которой взбалтывают раствор с органическим растворителем, не смешивающимся с водой, и после отстаивания отделяют разделившиеся слои.

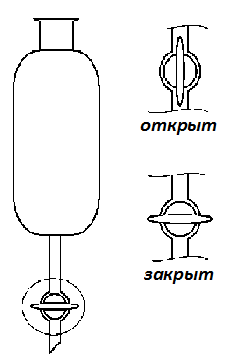
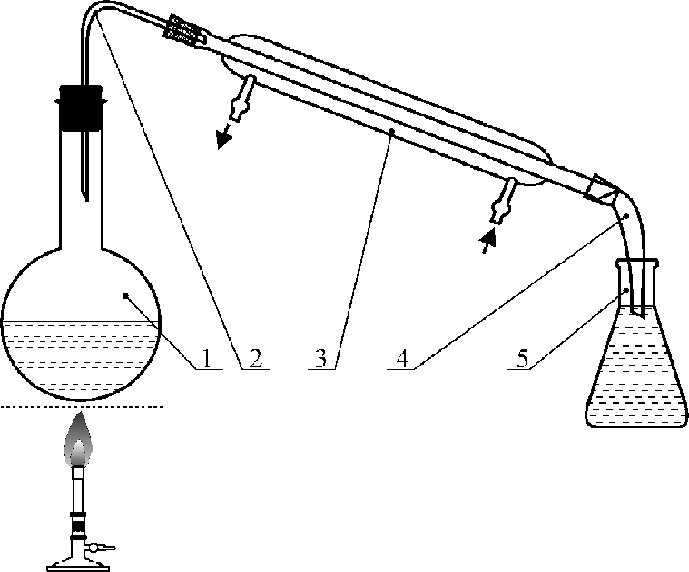
**

Рисунок 1.4 - Делительная воронка

**Высушивание жидкостей.** Перед тем как отгонять вещество и подвергать его дальнейшей очистке, необходимо освободить раствор от содержащейся в нем влаги. В качестве высушивающих средств чаще всего применяют: хлорид кальция (применяют для высушивания углеводородов, галогенпроизводных углеводородов, простых эфиров и многих других органических соединений); металлический натрий (применяют для высушивания углеводородов и простых эфиров, не содержащих воду); твердый гидроксид калия или натрия (применяют для высушиванияаминов и других азотистых органических оснований); карбонат калия (применяют для высушивания спиртов, кетонов и легко окисляющихся органических оснований, которые не рекомендуется сушить щелочами); сульфат натрий, обезвоженный прокаливанием (применяют для высушивания органических кислот, фенолов и сложных эфиров); оксид кальция или обезвоженный сульфат меди (применяют для высушивания этилового спирта, трудно отдающего воду).

**Перегонка.** Перегонка или дистилляция является важнейшим методом очистки жидкостей, основанным на различиях их температур кипения (рисунки 1.5-а, б). *Перегонка (или дистилляция)* заключается в нагревании жидкости до кипения и конденсации ее паров в виде дистиллята в холодильнике, откуда дистиллят стекает в колбу-приемник. Для низкокипящих жидкостей применяется холодильник с водяным охлаждением. Обычную перегонку целесообразно применять для жидкостей с температурой кипения от 40 до 200 0С, так как свыше 200 0С – многие вещества заметно разлагаются, а ниже 40 0С – происходят значительные потери. Для перегонки применяются круглодонные колбы с газоотводными трубками – (рисунок 1.5-а).

Рисунок 1.5-а - Установка фракционной перегонки: 1 - круглодонная колба; 2 - переходник; 3 - прямой холодильник; 4 - аллонж; 5 - колба-приемник.

Если жидкость кипит при температуре выше 130 0С, используется холодильник с воздушным охлаждением.

Наиболее простым и удобным сосудом для перегонки является перегонная колба Вюрца, в шейке которой при помощи пробки укрепляют термометр так, чтобы верхняя часть шарика термометра была на одном уровне с нижним краем отверстия, к которому припаяна отводная трубка (рисунок 1.5-б).

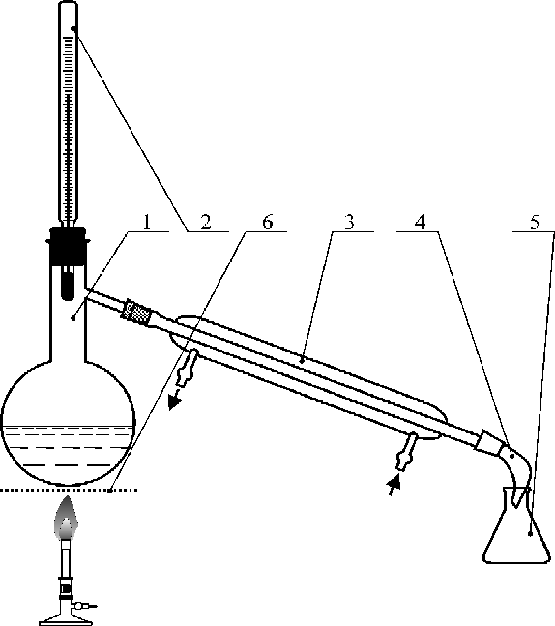
** Колбу соединяют с холодильником, размер и тип выбирают в зависимости от скорости перегонки и температуры кипения отгоняемой жидкости – чтобы обеспечить полную конденсацию паров.

Рисунок 1.5–б - Установка фракционной перегонки: 1- Колба Вюрца; 2– ртутный термометр; 3 – прямой холодильник; 4– аллонж; 5- колба-приемник; 6 - асбестовая сетка.

Для низкокипящих жидкостей применяют холодильник с водяным охлаждением. При перегонке веществ, имеющих высокую температуру кипения (свыше 130 0С) пользуются воздушным холодильником, представляющим собой обычную стеклянную трубку с тонкими стенками диаметром 12-16 мм (рисунок 1.6).

*а б в*

***Прямой Обратный Воздушный***

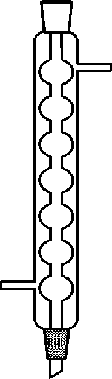
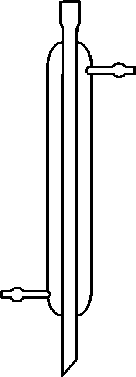




Рисунок 1.6 - Типы холодильников

Многие высококипящие органические соединения разлагаются при температурах своего кипения, такое разложение усиливается в присутствии щелочей, кислот и других веществ, реагирующих с основным продуктом. В целях снижения температуры кипения применяют перегонку под уменьшенным давлением или с водяным паром (рисунок 1.7).

С водяным паром можно перегонять органические вещества, химически не взаимодействующие и не смешивающиеся с водой или ограничено смешивающиеся с водой при температуре кипения.

Перегонку с водяным паром производят на установке, состоящей из парообразователя (паровика), снабженного опущенной почти до самого дна предохранительной трубкой, перегонной колбы, водяного холодильника и приемника.

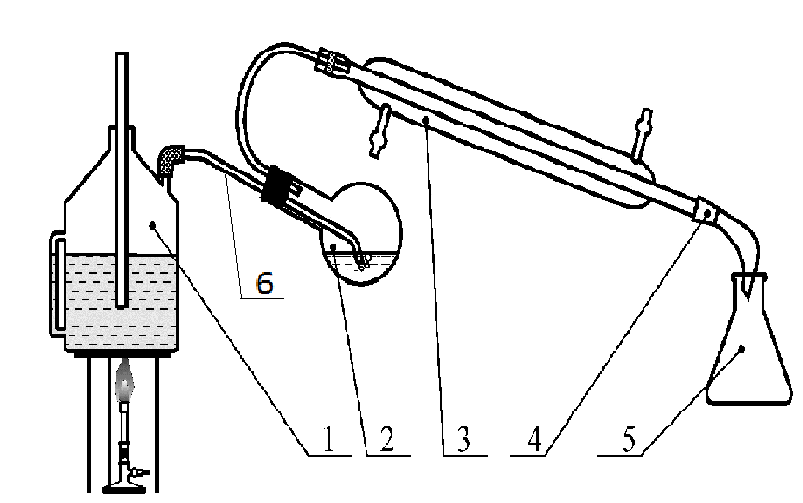
**

Рисунок 1.7 – Реактор для перегонки с водяным паром:

1- паровик; 2-круглодонная колба; 3- прямой холодильник; 4 – аллонж; 5 - колба-приемник; 6 - переходник.

Во избежание переброса перегоняемой жидкости в приемник, следует пользоваться колбами с длинным горлом и располагать ее наклонно, чтобы летящие вверх брызги не попадали в пароотводящую трубку; последняя должна лишь на немного выступать из пробки. Колбу наполняют жидкостью не более чем на 1/3. На боковой отросток надевают короткую резиновую трубку. Паровик подогревают горелкой и одновременно через асбестовую сетку подогревают перегонную колбу для того, чтобы избежать значительного увеличения объема жидкости за счет конденсации водяных паров; подогревание колбы продолжают вести все время перегонки. После того как вода в паровике закипит, начинается перегонка. Перегонку заканчивают, когда капли дистиллята будут содержать только воду. По окончании перегонки гасят горелки, тем самым устраняется опасность втягивания жидкости из колбы в паровик. Дистиллят, состоящий из двух слоев, разделяют согласно методике проводимого синтеза.

**Возгонка.** Многие твердые органические вещества можно превратить в пар, не расплавляя, и пар непосредственно сконденсировать с образованием твердого вещества. Такое явление называется возгонкой или сублимацией (рисунок 8). Простой прибор для возгонки состоит из фарфоровой чашки, закрытой сверху круглым бумажным фильтром с множеством отверстий, фильтр кладут гладкой стороной вниз, чтобы сублимат-продукт не попадал обратно в чашку; накрывают стеклянной воронкой, с вложенным в нее сухим фильтром. Воронка должна иметь меньше сечение, чем чашка. Собранный прибор ставят на асбестовую сетку, воронку закрепляют лапкой и нагревают на медленном огне до тех пор, пока на воронке не исчезнут появившиеся при нагревании капли воды, после чего нагревание продолжают еще 10-15 минут.

Затем горелку убирают и дают прибору остыть, не снимая воронки с чашки. Возогнанное вещество аккуратно собирают и взвешивают.

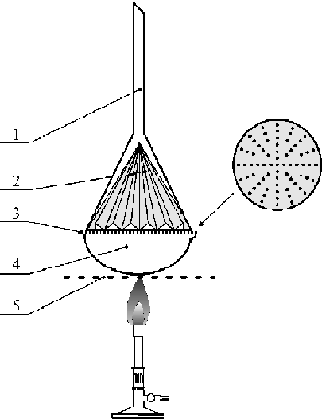


Рисунок 1.8 - Установка для возгонки:1-стеклянная воронка; 2- складчатый фильтр; 3- фильтр с отверстиями; 4 - фарфоровая чашка; 5 - асбестовая сетка

**1.2 Синтезы в химическом реакторе без перемешивающего устройства и нагрева**

**Лабораторная работа № 1. Синтез п-бензохинона**

****

**Исходные реактивы и оборудование:** гидрохинон, 1-хлор-2,2,6,6-тетраметилпиперидин, хлористый метилен, коническая колба объемом 50 мл.

**Проведение синтеза.** В коническую колбу помещают 2,2 г (0,02 моль) гидрохинона, 3,6 г (0,02 моль) 1-хлор-2,2,6,6-тетраметилпиперидина растворенных в 20 мл хлористого метилена и оставляют на ночь. Выпавший в осадок 2,2,6,6-тетраметилпиперидин гидрохлорид (3,5 г) отделяют фильтрованием на воронке Бюхнера (рисунок 1.2), бензол отгоняют в роторном испарителе и получают 1,72 г (80 %) п-бензохинона.

**Лабораторная работа № 2. Синтез 2,4,6-трихлорфенола**

****

**Исходные реактивы и оборудование:** фенол, 1-хлор-4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин, бензол, 10 %-ный раствор NaOH, концентрированная соляная кислота, этиловый спирт, гексан, коническая колба объемом 100 мл.

***Проведение синтеза.*** В конической колбе растворяют 0,94 г (0,01 моль) фенола (140), 5,66 г (0,03 моль) 1-хлор-4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидина (80) в 50 мл бензола. Реакционную смесь оставляют при комнатной температуре на сутки. Бензольный раствор обрабатывают 10 %-ным раствором NaOH, бензольный слой отделяют, а водный слой подкисляют HCl (d=1,19) до рН 1. Из водного слоя выпадает в осадок 2,4,6-трихлорфенол , его отделяют фильтрованием на воронке Бюхнера (рисунок 1.2), промывают водой и сушат на воздухе, выход 1,78 г (91 %), т.пл. 63-65 оС (из водного спирта - 1:1). Из бензольного слоя выделяют 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин, выход 4,2 г (90 %), т. пл.130-132 оC (из этилацетата). Из бензольного раствора также можно выделить соль 2,4,6-трихлорфенола и 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидина, выход 3,18 г (90 %), т.пл. 180-181 оC (из гексана).

**Лабораторная работа № 3. Синтез 1-хлор-2-нафтола**



**Исходные реактивы и оборудование:** 2-нафтол, 1-хлор-2,2,6,6-тетраметилпиперидин, бензол, коническая колба объемом 50 мл.

**Проведение синтеза.** В конической колбе растворяют 2,9 г (0,02 моль) 2-нафтола в 10 мл бензола и добавляют 3,8 г (0,025 моль) 1-хлор-2,2,6,6-тетраметилпиперидина. Через 15-20 мин. в колбе выделяется осадок, который отделяют фильтрованием и растворяют в 10 мл бензола. Не растворившуюся часть (2,2,6,6-тетраметилпиперидин гидрохлорид) отделяют, раствор оставляют на ночь. Выпавшие белые кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера (рисунок 1.2) и получают 1,8 г 1-хлор-2-нафтола (55 %), т.пл. 70-72 0С.

**1.3 Синтезы в химическом реакторе с обратным холодильником, перемешивающим устройством и нагревом**

**Лабораторная работа № 4.** **Синтез п-хлорацетанилида**



**Исходные реактивы и оборудование:** ацетанилид, 1-хлор-2,2,6,6-тетраметилпиперидина, бензол, 1 М соляная кислота, этанол, круглодонная колба емкостью 100 мл, шариковый холодильник (рисунок 1.6-б), перемешивающее устройство, термометр, водяная баня, фарфоровая чашка.

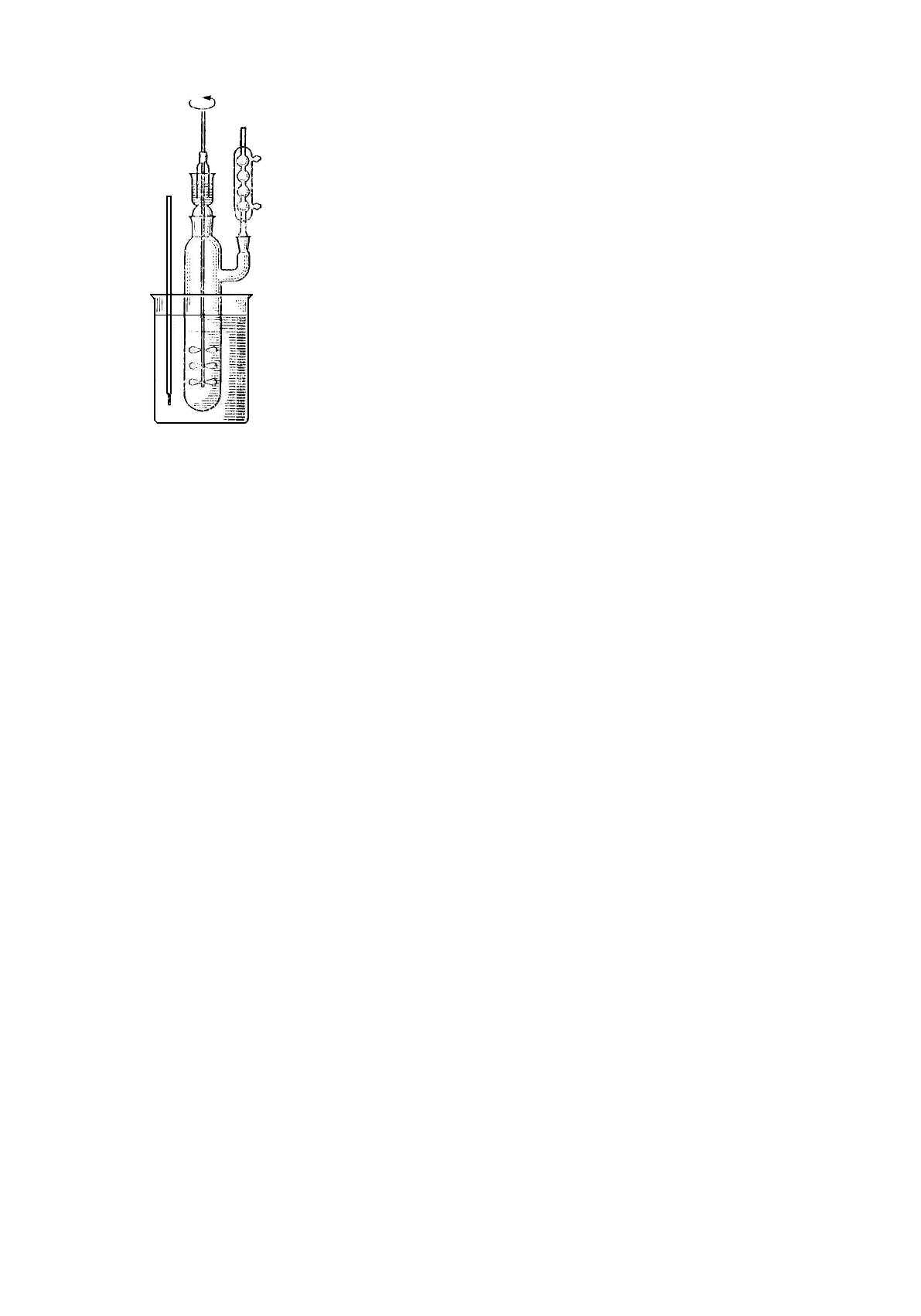
******

Рисунок 1.9 - Реактор с обратным холодильником, перемешивающим устройством и нагревом

**Проведение синтеза.** Растворяют 2,7 г (0,02 моль) ацетанилида и 3,7 г (0,021 моль) 1-хлор-2,2,6,6-тетраметилпиперидина в 30 мл бензола, добавляют 25 мл 1 М НСl. Смесь перемешивают в реакторе и нагревают на водяной бане при температуре 50-60 0С в течение 15-20 мин. (рисунок 1.9). Контроль процесса реакции осуществляют методом тонкослойной хроматографии (ТСХ). После окончания реакции смесь охлаждают, органический слой отделяют, растворитель упаривают на 2/3 объема в фарфоровой чашке (под тягой!), выделившиеся кристаллы *п*-хлорацетанилида отделяют фильтрованием. Получают 3,2 г (92 %) ромбических игл, т. пл. 175-177 0С (из спирта).

**1.4 Синтезы в химическом реакторе с обратным холодильником, нагревом и без перемешивающего устройства**

**Лабораторная работа № 5. Синтез антрахинона**



**Исходные реактивы и оборудование:**: антрацен, бихромат калия, концентрированная серная кислота, круглодонная колба емкостью 250 мл, воздушный холодильник, воронка Бюхнер,.фарфоровая чашка, стеклянная воронка.

**Проведение синтеза.** Собирают установку согласно рисунку 1.1 с использованием воздушного холодильника (рисунок 1.6-в). В колбу помещают 2 г антрацена, 3 г бихромата калия и 40 мл воды. Колбу нагревают на асбестовой сетке. Когда смесь закипит, нагрев полностью прекращают и через верхний конец воздушного холодильника приливают небольшими порциями (по 3-4 капли) 11 мл концентрированной серной кислоты (***Работать в защитных очках!***). Содержимое колбы нагревают 40 минут, реакционная смесь к концу нагревания приобретает зеленую окраску. Смесь охлаждают, приливают в нее 200 мл холодной воды и, осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера (рисунок 1.2), промывая небольшим количеством воды. Антрахинон с фильтра переносят в фарфоровую чашку диаметром 7-10 см и собирают установку для возгонки (рисунок 1.8). Установку нагревают на медленном огне, пока не исчезнут на воронке капли воды, после чего нагревают еще 10-15 минут. Установку охлаждают, собирают с фильтров возогнанный антрахинон, взвешивают и вычисляют выход.Антрахинон - это желтоватые кристаллы, практически нерастворимые в воде и спирте, растворимы – в нитробензоле, анилине, горячем толуоле.

# **2 РЕАКТОРЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**

**2.1 Краткие сведения о полимеризации и поликонденсации**

Все высокомолекулярные соединения разделяются на поли-меризационные и поликонденсационные по типу реакций, лежащих в основе их синтеза. Большое значение имеет и третий способ получения полимеров – химические превращения олигомеров и полимеров. В первых двух случаях исходными веществами являются низкомолекулярные вещества, а в третьем – полимеры.

Мономеры, имеющие ненасыщенный характер или структуру неустойчивого цикла полимеризуются с образованием высокомолекулярных соединений полимеризационного типа. Полимеризация – процесс получения высокомолекулярных соединений, при котором макромолекула образуется путем последовательного присоединения молекул одного или нескольких низкомолекулярных веществ – мономеров – к растущему активному центру. В реакциях полимеризации могут участвовать одинаковые или разные мономеры, поэтому выделяют гомополимеризацию и сополимеризацию.

Полимеры поликонденсационного типа получаются в результате поликонденсации мономеров за счет взаимодействия содержащихся в них функциональных групп, при этом образование полимера сопровождается выделением низкомолекулярного продукта.

Модификация полимеров – направленное изменение свойств материалов, при котором им придается определенный комплекс физико-механических характеристик. Различают структурную и химическую модификацию.

Структурная модификация – изменение физических свойств полимера, его надмолекулярной структуры без изменения химического строения и степени полимеризации, например, путем ориентации, направленной кристаллизации и других физических воздействий.

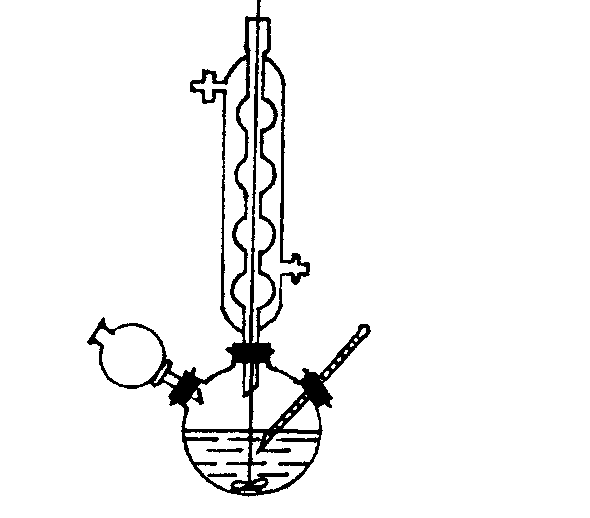
Химическая модификация – изменение химического состава и свойств полимера при введении в состав макромолекулы фрагментов иной природы. Наиболее часто химическую модификацию проводят путем полимераналогичных превращений. Полимераналогичные превращения – это химические реакции функциональных групп полимера с низкомолекулярными соединениями, протекающие без разрыва химических связей основной цепи макромолекулы; при этом фрагменты низкомолекулярного реагента входят в состав образующегося полимера. На их использовании основано промышленное получение простых и сложных эфиров целлюлозы, поливинилового спирта, хлорирование, суль-фохлорирование и фосфорилирование полиэтилена. Полимераналогичные превращения полимеров позволяют создавать новые классы высокомолекулярных соединений и в широком диапазоне изменять свойства и области применения готовых полимеров.

## Лабораторная работа № 6. Получение полиметилметакрилата



**Исходные реактивы и оборудование:** метилметакрилат – 30 г; вода дистиллированная – 100 г; щелочь – 0,5 г; олеиновая кислота – 1 г; персульфат аммония – 0,5 г. Реактор - трехгорлая колба, снабженная мешалкой с герметическим затвором, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром (рисунок 2.1); водяная баня; колба плоскодонная емкостью 200 мл; воронка Бюхнера (рисунок 1.2); термостат.

***Проведение синтеза.*** В трехгорлую колбу заливают дистиллированную воду, нагретую до температуры 50 оС, и при работающей мешалке прибавляют олеиновую кислоту и щелочь. После 5-10 мин. перемешивания, не выключая мешалки, через капельную воронку вносят метилметакрилат. Туда же загружают растворенный в воде персульфат аммония, включают мешалку, пускают воду в холодильник и нагревают колбу на водяной бане до температуры 80 0С.

Рисунок 2.1 - Реактор для синтеза: 1–колба с реакционной смесью; 2–термометр; 3–холодильник; 4- мешалка, 5- капельная воронка

При быстром вращении мешалки через 10–15 мин. содержимое колбы приобретает молочно-белый цвет. При температуре 80 0С реакция полимеризации продолжается 2–2,5 ч. После этого в колбу с суспензией добавляют 10–15 мл концентрированной соляной кислоты (d=1,19) и при нагревании перемешивают до коагуляции полимера и расслоения смеси.

Осадок полиметилметакрилата отфильтровывают на воронке Бюхнера и быстро промывают вначале небольшим количеством спирта, затем водой до нейтральной реакции промывных вод (проба с метиловым оранжевым). Промытый продукт, представляющий собой белый тонкий порошок, высушивают в термостате при температуре 65-70 0С, взвешивают и определяют выход полимера по отношению к взятому мономеру, количество не вступившего в реакцию мономера.

## Лабораторная работа № 7. Получение полимера из меламина и формальдегида

**Исходные реактивы и оборудование:** меламин, 63 г; формалин 40 %-ный, 112,5 г (мольное соотношение 0,5:1,5); гидроксид натрия 2,5 г в 19 мл воды. Колба 4-х горлая емкостью 300 мл, снабженная обратным холодильником, механической мешалкой с герметическим затвором, капельной воронкой и термометром; водяная баня; банка с притертой пробкой на 500 мл.

**Проведение синтеза.** В колбу вводят меламин и формалин, включают мешалку, пускают воду в холодильник и нагревают на водяной бане при   
60-70 0С до полного растворения меламина. После этого из капельной воронки в колбу вводят водный раствор едкого натра и продолжают нагревать реакционную смесь при той же температуре в течение 15–20 мин. Получается вязкая бесцветная масса, которую используют для получения пресс-композиций и слоистых пластиков.

**Лабораторная работа № 8. Получение новолачных смол конденсацией фенола с формальдегидом**

Структура феноло-формальдегидной смолы:



**Исходные реактивы и оборудование:** 1,42 моль фенола; 1 моль формальдегида и 1 масс.% (от фенола) катализатора НСl (d=1,19). Реактор для конденсации (рисунок 2.2); прибор для сушки смолы (рисунок 2.3); фарфоровая чашка.

***Проведение синтеза.*** В реакционную колбу загружают фенол и формалин и, охлаждая, при перемешивании растворяют фенол. После полного его растворения под колбу помещают баню с холодной водой, постепенно при перемешивании вводят в колбу катализатор, а затем баню постепенно нагревают до кипения.

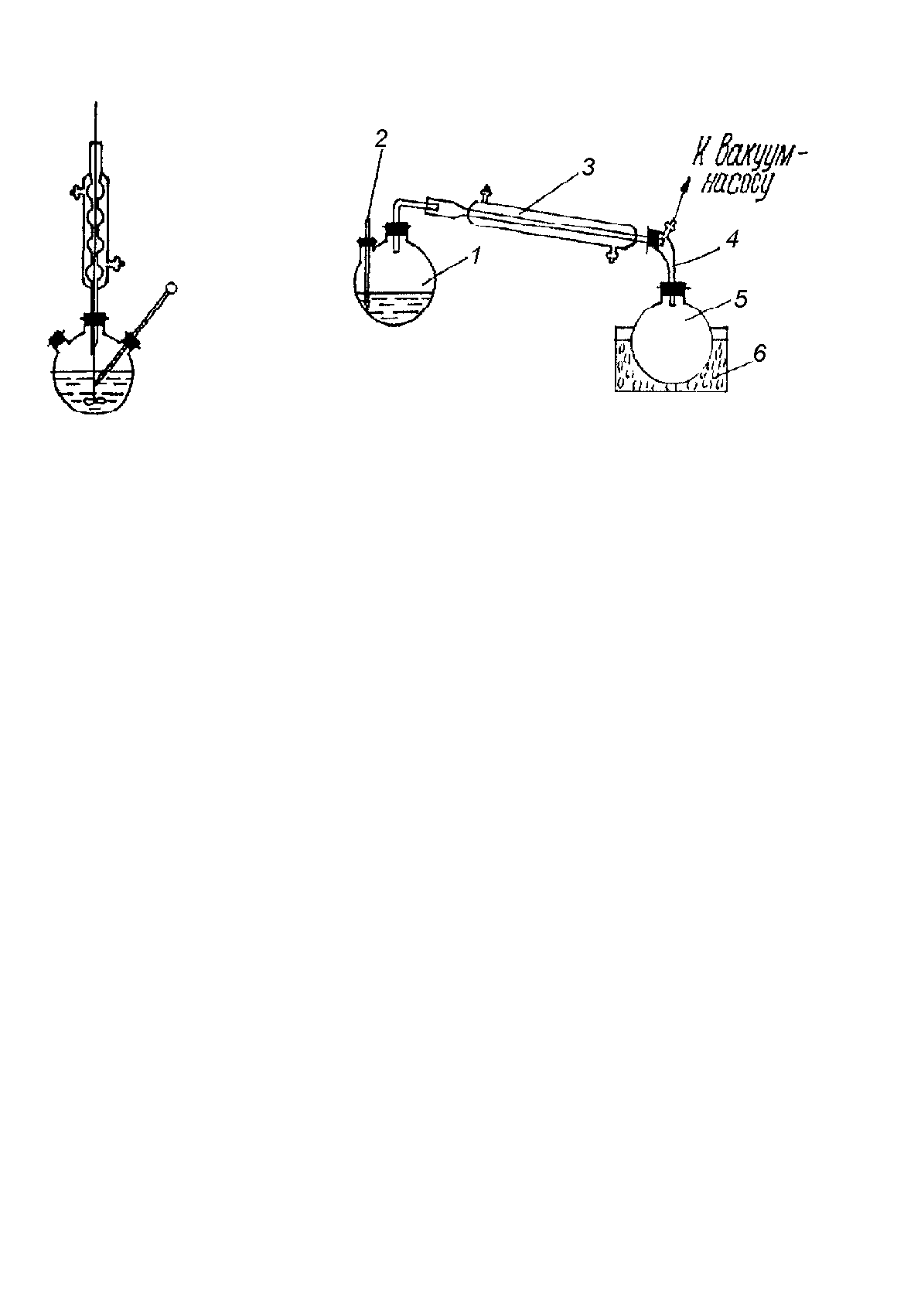
****

Рисунок 2.2 - Реактор для синтеза: 1–колба с реакционной смесью; 2–капилляр; 3–холодильник; 4–мешалка

## Введение катализатора в нагретую смесь фенола с формалином, а также быстрое нагревание смеси после введения катализатора запрещается, так как это приводит к вспениванию и выбросу реакционной массы из колбы. Нагревание продолжают до резкого расслоения смоляного и водного слоев.

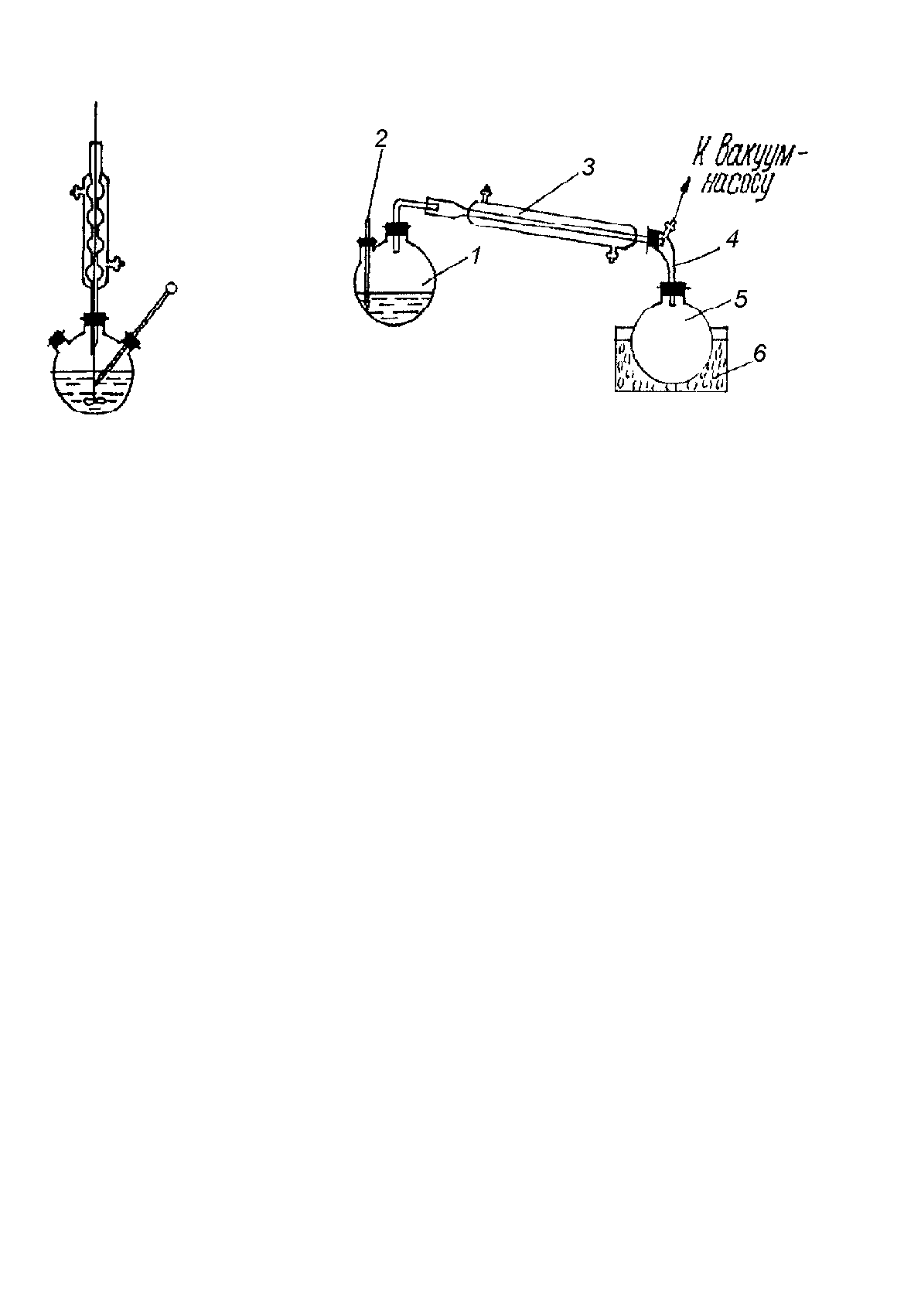
По окончании конденсации перемешивание прекращают, содержимое колбы охлаждают и сливают верхний водный слой. Оставшуюся в колбе смолу сушат при температуре 60–70 0С и остаточном давлении 300–400 мм рт.ст., к концу сушки давление снижают до 40–50 мм рт.ст. Горячую высушенную смолу выливают в фарфоровую чашку. Определить выход смолы (в г и % от фенола).

Рисунок 2.3 - Прибор для сушки смолы: 1–колба с реакционной смесью;

2–капилляр; 3–холодильник; 4–форштосс с отводом; 5–приемник; 6–баня со льдом.

## Лабораторная работа № 9. Получение эпоксидной смолы на основе фенолфталеина

Структура триглицидилового эфира (эпоксидный олигомер):



**Исходные реактивы и оборудование:** фенолфталеин, 9,54 г (0,03 моль); эпихлоргидрин, 13,9 г (0,015 моль); 1 %-ный раствор азотнокислого серебра; 10 %-ный раствор гидроксида натрия, 6,2 г (количество щелочи указано в расчете на сухое вещество). Реактор для получения эпоксидных смол (рисунок 2.1).

**Проведение синтеза.** В колбу загружают фенолфталеин и эпихлоргидрин, нагревают смесь при перемешивании на водяной бане до 55 0С, а затем через капельную воронку в течение 4 ч вводят 10 %-ный раствор едкого натра. После добавления всего количества щелочи реакционную смесь нагревают при 55–60 0С в течение 4,4 ч, при этом происходит расслоение смеси и выделение смолы из раствора. Надсмольную воду сливают декантацией, а смолу промывают горячей водой (95 0С) до исчезновения в промывных водах ионов хлора (проба с 1 %-ным раствором азотнокислого серебра) и полной нейтрализации реакционной среды. Горячую смолу выливают в фарфоровую чашку и сушат в термошкафу при температуре 100 0С.

## Лабораторная работа № 10. Получение поливинилового спирта щелочным алкоголизом поливинилацетата

**Исходные реактивы и оборудование:** поливинилацетат бисерный, 100 г; этиловый спирт, 1500 г; гидроксида натрия или калия (20 %-ный раствор в этиловом спирте), 20 моль на 100 моль поливинилацетата; ацетон, 250–350 мл. Реактор для синтеза (рисунок 2.2); воронка Бюхнера и колба Бунзена (рисунок 1.2); колба коническая емкостью 250 мл; стакан; чашка Петри.

**Проведение синтеза.**В реакционной колбе при температуре 70 0С растворяют поливинилацетат в этиловом спирте, раствор охлаждают до 30-35 0С и в колбу вводят при интенсивном перемешивании половину расчетного количества раствора щелочи (для растворения щелочи применяют часть спирта, указанного в рецептуре). Омыление ведут при 30 0С до выпадения геля, затем через 40-50 мин. добавляют оставшуюся щелочь и омыление продолжают при той же температуре до превращения геля в порошок. После этого смесь нагревают до кипения, и омыление продолжают при кипении в течение 30 мин.

Поливиниловый спирт отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 2-3 раза декантацией небольшими порциями ацетона, отфильтровывают, растворяют в горячей воде (60-70 0С), причем концентрация поливинилового спирта должна быть 4-7 %, и осаждают при перемешивании в ацетон или этиловый спирт. Осажденный полимер отфильтровывают, подсушивают на воздухе, а затем сушат до постоянной массы в вакуум-шкафу при температуре 50-60 0С. Высушенный продукт анализируют и рассчитывают весовой и мольный состав.

**3 ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЫ - РЕАКТОРЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ СИНТЕЗОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТОКА**

# **3.1 Элементарные сведения по электрохимии**

Процесс электролиза основан на том, что, проходя через границу электрод - раствор, электрический ток обусловливает протекание электрохимической ре­акции. Характер протекающей реакции зависит от полярности электрода. С отрицательного электрода (катода) электроны переходят в раствор и соот­ветственно этому на катоде протекают реакции, сопровождающиеся присоеди­нением электронов (восстановительные процессы).

На электроде противоположной полярности (аноде) протекают реакции, связанные с отдачей электронов (окислительные процессы).

Совершенно очевидно, что количество превращенного в результате элект­родного процесса вещества будет пропорционально количеству участвующих в процессе электронов. Так как растворы электролитов (проводники второго рода) не обладают электронной проводимостью, то, следовательно, все элект­роны, проходящие через границу электрод-раствор, участвуют в электро­химическом процессе, и поэтому для получения 1 г-экв. вещества необходимо вполне определенное количество электричества, равное 26,8 А∙ч, называемое Фарадеем, или числом Фарадея (F).

Зная F, легко рассчитать количество электричества, необходимое для проведения синтеза. Например, требуется окислить 20 г пропилового спирта до пропионовой кислоты.



Из уравнения следует, что на окисление одного моля (60 г), спирта требует­ся затратить 4 F, или 4·26,8 = 107,2 А·ч. Тогда на 20 г спирта потребуется: 20·107,2/ 60= 35,7 А·ч.

Если имеется электролизер, рассчитанный на нагрузку 8 А, то продол­жительность электролиза, необходимая для прохождения теоретического ко­личества электричества, составит 35,7 : 8 = 4,5 ч.

Знание F необходимо также для расчета выхода по току. Допустим, что в процессе, рассмотренном выше, получено 22 г пропионовой кислоты (мол. масса 74) после прохождения 40 А·ч. Тогда выход по току (Вт) составит: Вт = 22·107,2·100/(40·74) = 79,9 %, а выход по загруженному спирту – Вв = 22·60·100/(20·74) = 89,3 %.

В том случае, если в процессе электролиза используется строго теоретическое количество электричества, выходы по току и веществу равны между собой.

Электролиз проводят в электролизерах, представляющих собой сосуд, содержащий раствор элект­ролита, в который погружены два электрода, соединенные с источником по­стоянного тока. Для того, чтобы избежать нежелательных процессов, часто возникает необходимость отделить анодный процесс от катодного, что дости­гается установлением в электролизере полупроницаемой перегородки-диа­фрагмы. Напряжение на электролизере складывается из падения напряжения на отдельных участках цепи, возникающих при прохождении заданной, силы тока. В общем виде напряжение на электролизере (Еэл) складывается из сле­дующих величин:

Е эл = Е электр + Е а + Е к + ir + Е q ,

где Е электр - падение напряжения в электродах и токоподводах к ним;

Еа  - потенциал анода;

Ек  - потенциал катода;

ir - падение напряжения в электролите;

Еq - падение напряжения в диафрагме.

Даже при электролизе хорошо проводящих водных растворов почти 40 % падения напряжения приходится на преодоление сопротивления раствора. Эти потери тем меньше, чем меньше межэлектродный зазор. Однако из кон­структивных соображений расстояние между электродом и диафрагмой обыч­но делают не менее 5 мм. Таким образом, напряжение на электролизере не характеризует электрохимический процесс, а скорее является показателем совершенства конструкции используемого электролизера, поэтому при описа­нии препаративных электролизов эту величину указывать нецелесообразно. Нужно только помнить, что чем больше напряжение на электролизере превы­шает разность термодинамических потенциалов обоих электродных реакций, тем большая часть электрической энергии превращается в теплоту, отвод ко­торой должен предусматриваться конструкцией электролизера.

Сама природа электросинтеза вносит определенные специфические особенности, которые, как правило, не характерны для обычных химических ре­акций. Коротко об этих особенностях.

1. Процесс электросинтеза протекает в электропроводной среде, в качест­ве которой должен быть полярный растворитель, содержащий хорошо диссоциирующую соль. Таким образом, практически все процессы электросинте­за протекают в среде полярного растворителя. В качестве его, как правило, используют воду, возможно применение и других сред, например, ацетонитрила, диметилформамида, низших спиртов, жидкого аммиака, жидкого сернистого газа, фтористого водорода и т. д. Однако электрохимические синтезы в неводных растворах пока нашли ограниченное препаративное значение.

2. Электрохимический процесс протекает на поверхности электрода. В этом отношении он приближается к гетерогенному катализу. Однако в от­личие от него значительно меньше возможности развития поверхности элект­рода, так как слишком развитая, например мелкодисперсная, поверхность может не обладать достаточной электропроводностью. В электросинтезе необходима подготовка по­верхности электрода.

3. Скорость электрохимического процесса, как и всякого химического процесса, определяется концентрацией вещества в растворе. Принимая во внимание ограниченность поверхности электрода, электрохимические процессы целесообразно проводить не с полной конверсией исходного вещества, выделять из реакционной среды продукт реакции, и использовать не вступившее в реакцию вещество для повторного синтеза. Количественного превращения следует добиваться только в случае крайней необходимости. Причем это всегда приводит к непропорциональному удлинению электролиза и снижению выхода целевого вещества по току.

4. Во многих случаях успех химического синтеза зависит от правильного выбора реагента, обладающего окислительно-восстановительным потенциалом. Иногда выбор такого реагента затруднен. В электрохимическом процессе путем правильного подбора материала электрода и плотности тока возмож­но получение нужного потенциала электрода и тем самым можно добиться протекания реакции в желаемом направлении.

5. Во многих случаях в процессе электролиза само органическое веще­ство на поверхности электрода способно отдавать или присоединять элект­роны с образованием ионов, радикалов или ион-радикалов.

Таким образом, при выборе определенных условий электролиз может исполь­зоваться как источник свободных органических ионов или радикалов и для проведения с ними различных органических синтезов.

Перечисленные особенности в основном определяют область применения электросинтеза. Оно будет целесообразным в тех случаях, когда процесс с трудом осуществляется обычными химическими средствами. Электросинтез позволяет избежать использования труднодоступных окислителей, восстановителей, реагентов, из которых выделение синтезированного вещества сопряжено с большими трудностями. Электролиз может быть использован как средство генерации свободных радикалов или органических ионов для тех или иных синтезов.

Применение непрямого амальгамного метода восстановления органических соединений в ряде случаев обладает определенными преимуществами. Одним из наиболее важных является то, что при восстановлении таким путем можно применять растворители с очень низкой электропроводностью и даже практически не электропроводные, кроме того, при использовании этого метода электрохимического восстановления органическое вещество не подвергается действие кислорода, выделяющегося на аноде. Так как амальгамы щелочных металлов обладают высокой восстановительной способностью, которая еще больше повышается за счет катодной поляризации, то амальгамами щелочных металлов можно восстанавливать органические соединения различных классов. Наконец, несомненным преимуществом амальгамного метода является то, что этим способом в ряде случаев хорошо осуществлять реакции гидродимеризации и катодного сочетания.

# **3.2 Типовые электролизеры: конструкции и принцип работы**

Конструкция электролизера является очень важным фактором для успешного проведения синтеза. Иногда максимальный выход целевого продукта зависит от соблюдения каких-то очень специфических условий, однако, в большинстве случаев электросинтез может быть проведен в типовых электролизерах. Почти все описанные синтезы проведены в нескольких типах электролизеров: с диафрагмой и без диафрагмы. Предложенная унификация в значительной степени облегчает аппаратурное оформление и позволяет при наличии небольшого количества электролизеров готовить большой ассортимент различных препаратов, которые могут оказаться необходимыми при проведении той или иной исследовательской работы.

*Диафрагменный электролизер с водяной рубашкой* (рис. 1). Корпусом электролизера является стеклянный цилиндр I, снабженный для удобства нижним сливом. Для охлаждения электролизер имеет водяную рубашку 2, в которую поступает хладоагент по штуцерам 7. Электролизер закрывается каучуковой пробкой 4, в которую вставляется керамиковая диафрагма 5. В качестве диафрагмы возможно использовать стандартные бактериальные фильтры, выпускаемые отечественной промышленностью. В нижней части диафрагмы имеется отверстие, в котором закрепляется стеклянная трубка 6. Через эту трубку пропускается мешалка 10. В трубке образуется гидравлический затвор, который препятствует улетучиванию газов из наружного пространства. Желаемый электродный процесс проводится, как правило, в наружном пространстве.

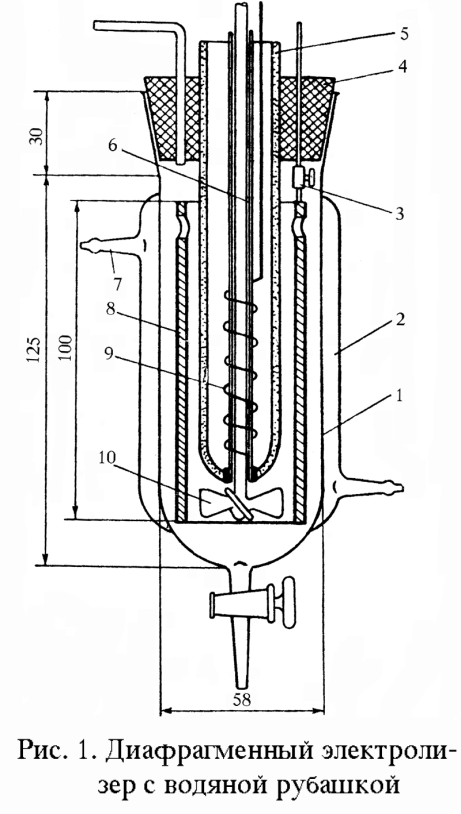
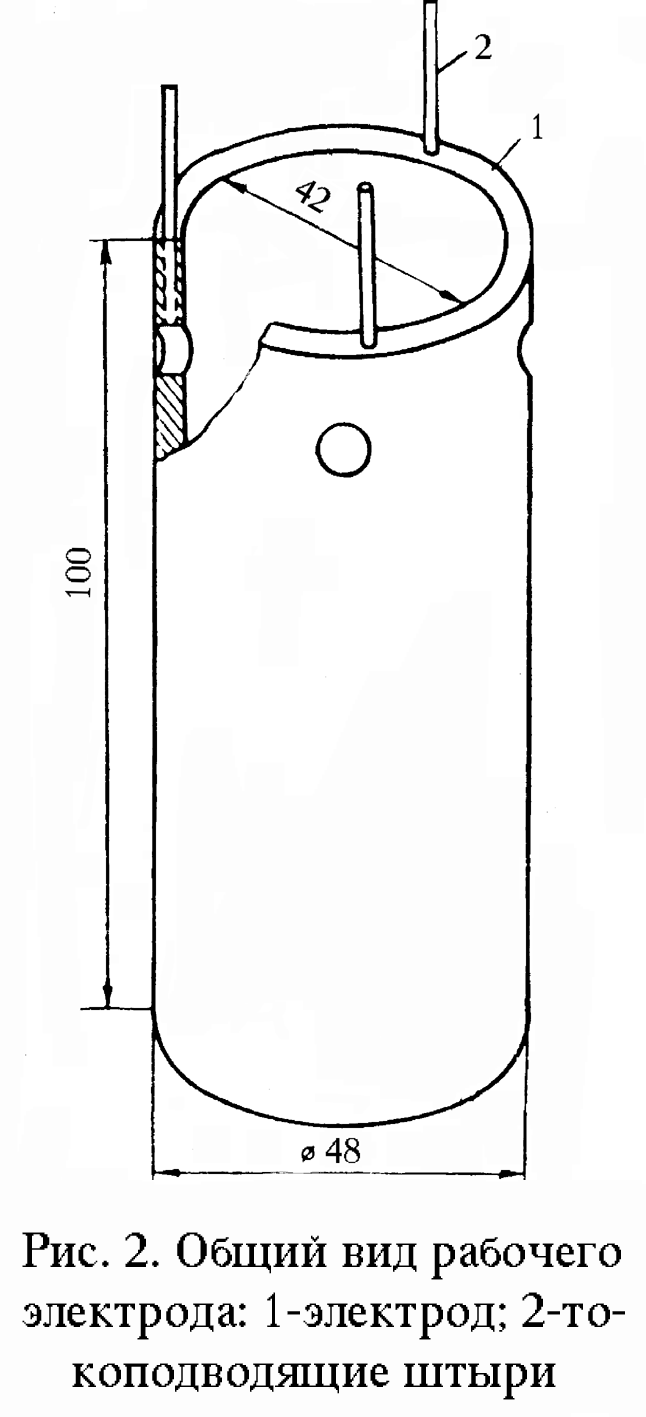


Рисунок 3.1 –Диафрагменный электролизер с водяной рубашкой

На рисунке 3.1 наружное пространство изображено катодным, в равной степени оно может быть анодным. В дальнейшем описании электролизера, приводимом ниже, для удобства будем называть на­ружное пространство катодным. В нем располагается цилиндрический электрод. Электрод 8 может быть изготовлен из листового материала толщиной 2-3 мм, выточен на токарном станке или получен отливкой в металлическую или стеклянную форму (рисунок 3.2). На одном из торцов укрепляется три медных штыря 2 длиной 15 мм, диаметром 1 мм (часть, выступающая над электродом). С помощью этих штырей электрод крепится в соединительных клеммах 3 (см. рис. 3.1). Такая конструкция позволяет легко снимать электрод и перед работой подвергать его очистке или какой-либо другой обработке. Анод 9 изготовляется из платиновой проволоки длиной 20-25 мм или магнетитовой трубки.

Рисунок 3.2 – Общий вид рабочего электрода: 1-электрод; 2- токоподводы

Для обеспечения хорошего перемешивания католита очень важно правильное расположение катода относительно мешалки. Катод должен быть выполнен сплошным и только в верхней части иметь три - четыре отверстия (рисунок 3.2). Мешалка располагается внутри электрода (рисунок 3.1). Такое расположение позволяет осуществить интенсивную циркуляцию раствора. Интенсивная циркуляция электролита позволяет осуществить даже эмульгирование органического вещества, если оно плохо растворимо в водном растворе электролита. При соблюдении размеров, указанных на рисунке 3.2, электролизер имеет поверхность рабочего электрода 130 см2, объем рабочего пространства – 200-250 мл.

*Бездиафрагменный электролизер с водяной рубашкой* собирается в том же корпусе, что и диафрагменный (рисунок 3.3). Катод имеет те же размеры. Анод готовится из магнетита или графита, наружный диаметр - 10 мм. Межэлёктродное расстояние должно быть не менее 10 мм. Электроды крепятся в резиновой пробке.

Крепление наружного электрода такое же, как и в электролизере с диафрагмой, внутренний электрод вставляют в отверстие в пробке. Тут же крепится термометр и газоотводная трубка. При работе без диафрагмы особое внимание необходимо уделять надежности разъемных контактов. В случае слабого крепления электрода возможно искренне в контактах, обусловливающее взрыв гремучей смеси, скапливающейся в верхней части электролизера.

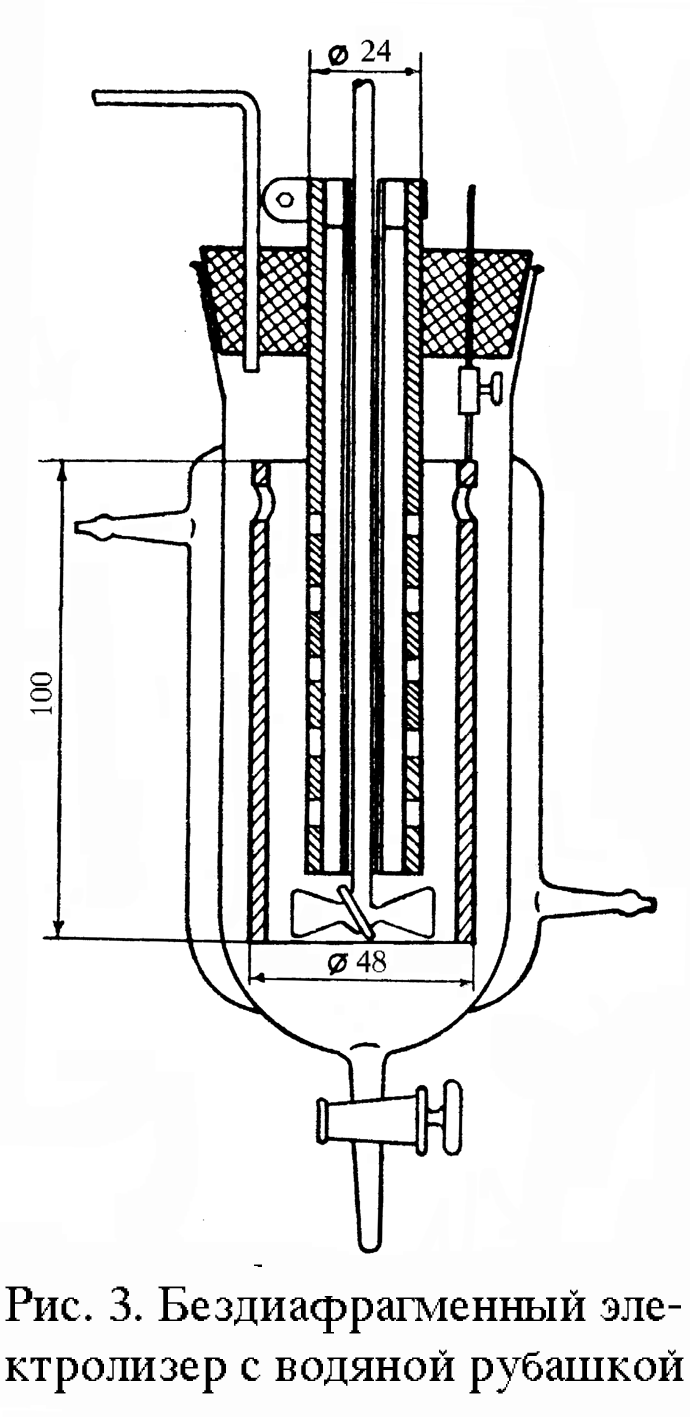


Рисунок 3.3 – Бездиафрагменный электролизер с водяной рубашкой

При тщательном наблюдении за сборкой электролизера работа без диафрагмы совершенно безопасна. У электролизера без диафрагмы объем рабочего пространства 300 мл. Рабочая поверхность наружного электрода - 130 см2. Рабочая поверхность внутреннего электрода (изготовленного в виде трубки) - 78 см2.

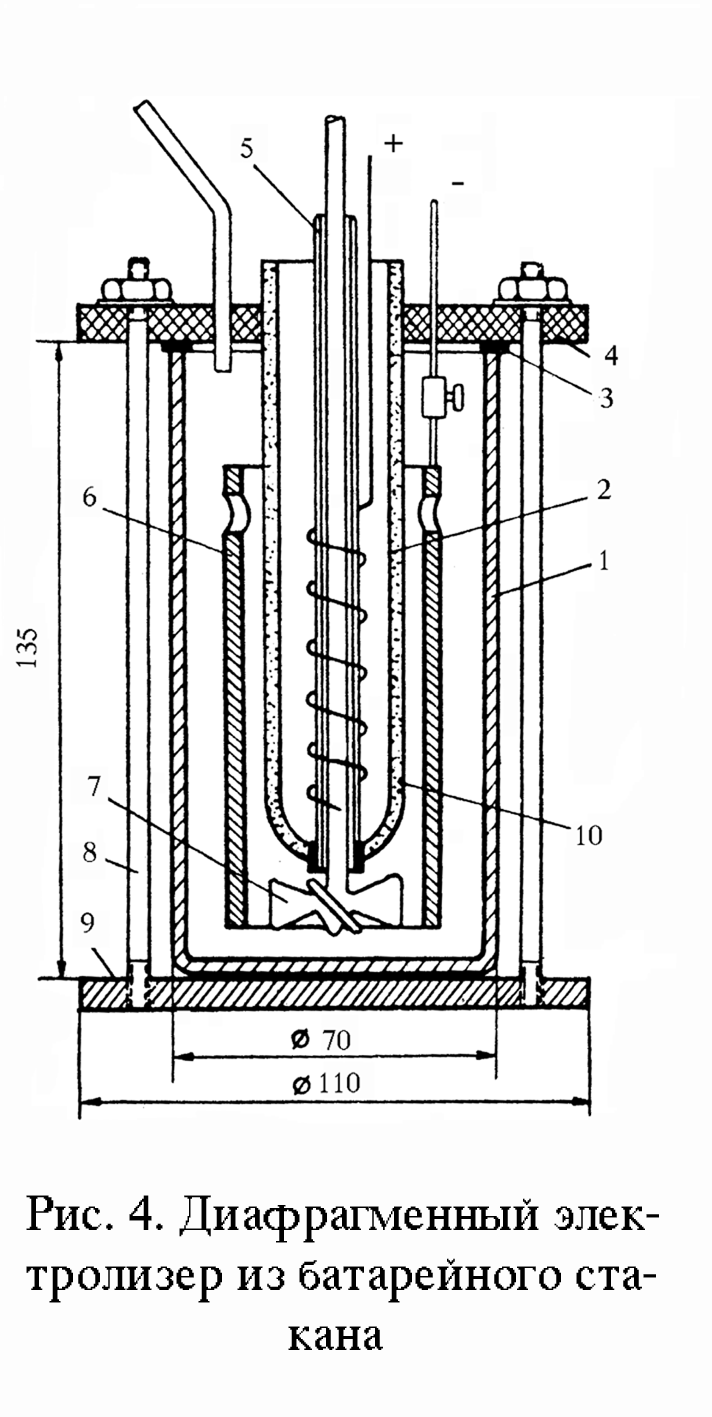
*Диафрагменный электролизер в батарейном стакане*. На рисунке 3.4 представлена другая конструкция электролизера, смонтированного в батарейном стакане 1 емкостью 500 мл. Преимуществом такого электролизера является то, что в нем без каких-либо переделок возможно проводить опыты с ртутным катодом, что невозможно в электролизерах, описанных выше.

Рисунок 3.4 – Диафрагменный электролизер из батарейного стакана

Верхняя крышка 4 готовится из тефлона или полипропилена толщиной 6-8 мм. В крышке крепятся диафрагма 10 с помощью резинового уплотнительного кольца, рабочий электрод 6 с соединительными клеммами, стеклянная трубка 5 для мешалки 7, термометр и газоотводная трубка. В диафрагме размещается вспомогательный электрод 2. Уплотнение между крышкой и стеклянным батарейным стаканом достигается прокладкой 3 из микропористой резины или силиконового каучука. Крышка прижимается с помощью 4-х шпилек 8 диаметром 6 мм. Шпильки закреплены в диске 9, изготовленном из стали или плексиглаза. Диафрагма закрепляется в крышке с помощью уплотнительного резинового кольца. Охлаждение электро лизера достигается погружением его в водяную баню. Такой электролизер имеет рабочий объем 250-300 мм. Поверхность катода - 130 см2. При работе с ртутным катодом на дно электролизера заливают слой ртути толщиной не менее 5 мм. Поверхность ртутного катода – 40 см2. Токоподвод к ртути осуществляют с помощью стеклянной трубки 5, в один конец которой впаян кусочек платиновой проволоки длиной 5 мм и диаметром 1 мм. Внутрь трубки наливают не много ртути и погружают хорошо очищенный конец медной проволоки, служащей токоподводом. При работе с ртутью недопустимо испольование алюминиевых проводов, которые при попадании на них капель ртути амальгамируются и разрушаются.

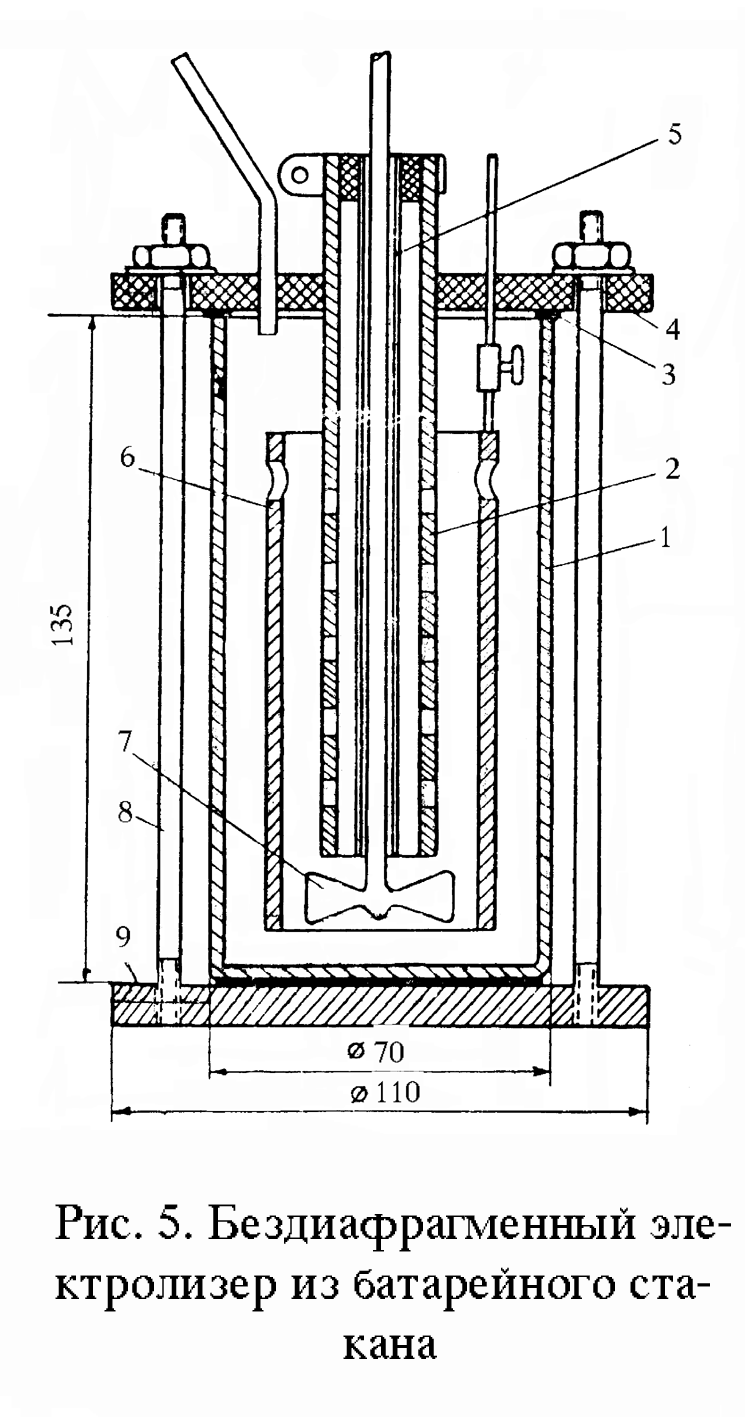
*Бездиафрагменный электролизер в батарейном стакане* (рисунок 3.5). Так же, как и в предыдущем электролизере, корпусом служит батарейный стакан 1 емкостью 500 мл.

Рисунок 3.5 – Бездиафрагменный электролизер из батарейного стакана

В центре устанавливается электрод 6 в виде трубки диаметром от 10 до 25 мм. Концентрически к этому электроду располагают второй цилиндрический электрод 2. В крышке электролизера имеется газоотводная трубка и термометр. Объем рабочего пространства электролизера – 400-500 мл, рабочая поверхность наружного электрода - 130 см2, рабочая поверхность внутреннего электрода - 78 см2. Для полного использования электродного пространства в электролизере, возможно, установить концентрически три электрода. Тогда с наружной и с внутренней стороны рабочего электрода будут находиться два вспомогательных.

*Трехкамерный электролизер* (рисунок 3.6) для проведения электродиализа изготавливается из органического стекла или полипропилена. Отдельные секции собираются с помощью болтов на прокладках из микропористой резины. Между секциями устанавливаются ионообменные диафрагмы. Электроды устанавливаются в крайних секциях. Катод выполняется в виде полой охлаждаемой коробки. Для охлаждения средней и анодной секций в них помещаются стеклянные трубки, изогнутые в виде буквы П. Анод изготавливается из графита. Катодная камера отделяется от средней камеры катионообменной мембра ной МК-40; а анодная камера - анионообменной мембраной МА-40 (или ЭДП-10). Катод изготовляют из материала с низким перенапряжением водорода - титана, нержавеющей стали; анодом служит платинированный титан или графит.

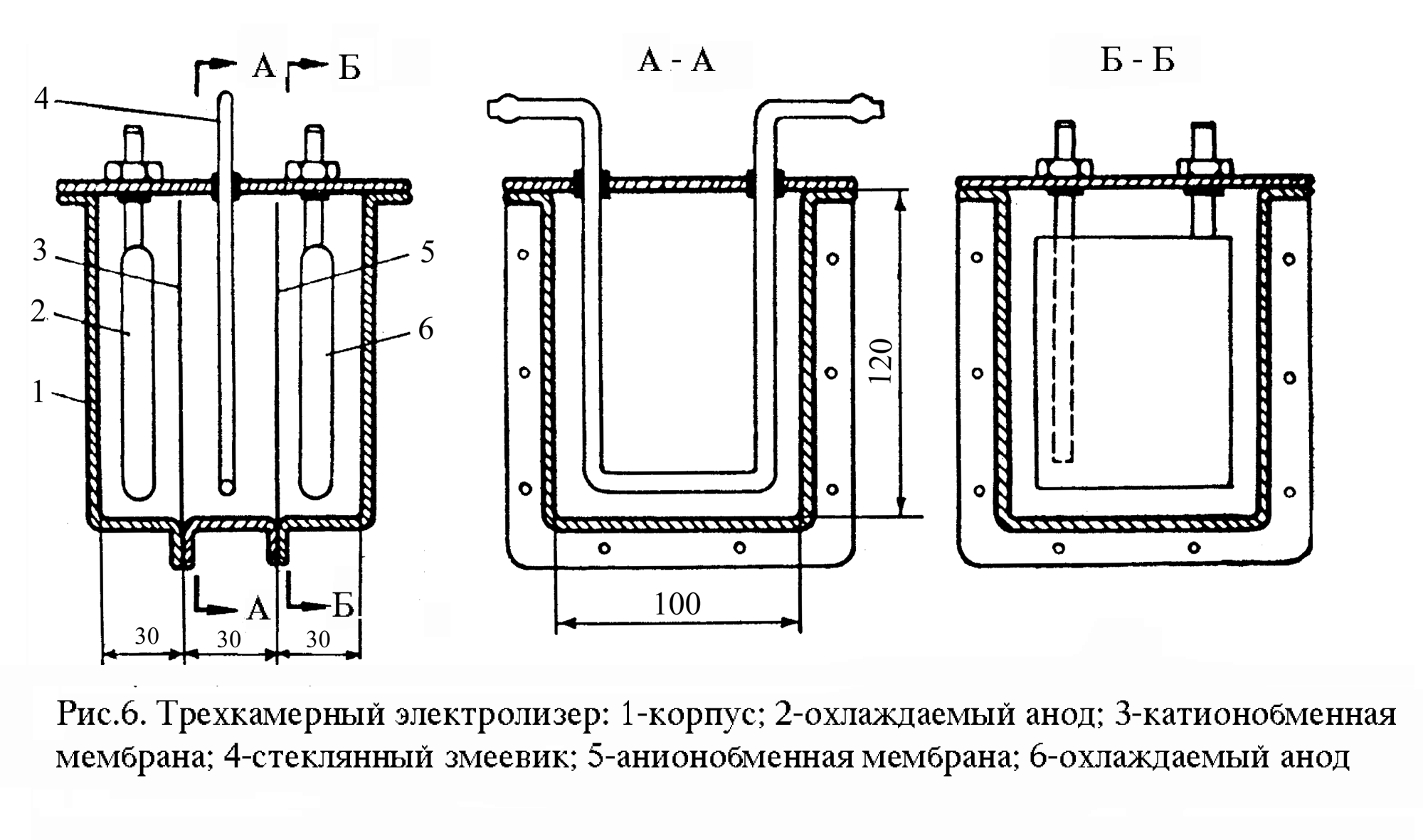


Рисунок 3.6 – Трехкамерный электролизер: 1 – корпус; 2 – охлаждаемый анод; 3 – катионнообменная мембрана; 4 – стеклянный змеевик; 5 – анионообменная мембрана; 6 – охлаждаемый анод

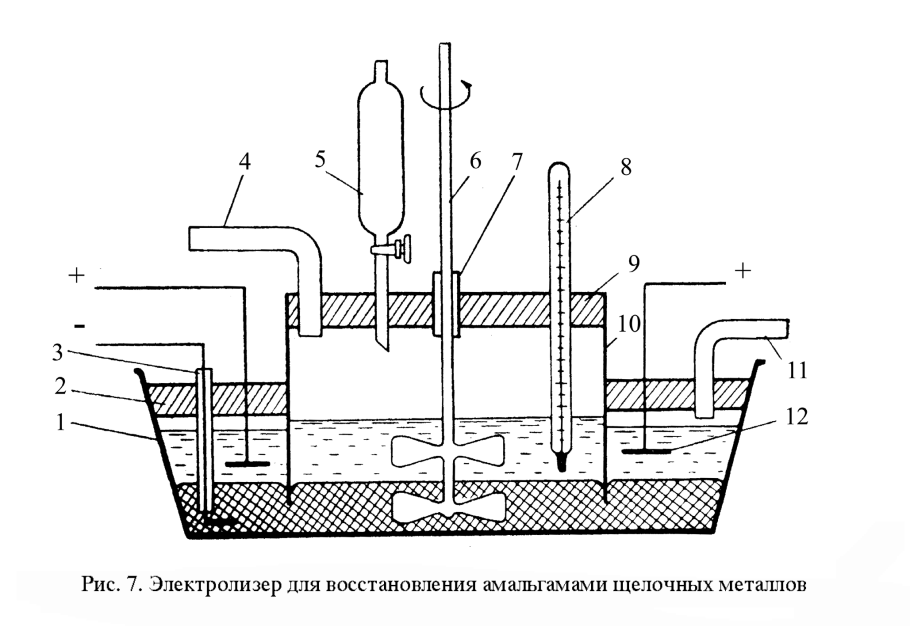
*Электролизер для непрямого электрохимического восстановления* *амальгамами щелочных металлов* (рисунок 3.7) состоит из двух частей. Внешняя часть представляет собой электролизер для получения амальгамы, а внутренняя - реактор, в котором амальгамой восстанавливается органическое вещество. В качестве электролизера для получения амальгамы используется толстостенный стеклянный (предпочтительно конический) кристаллизатор, диаметром 160-170 мм и высотой 120-140 мм. В центральной части этого кристаллизатора на крышке 2 из фторопласта (что предпочтительно) или резины укрепляется стеклянный цилиндр без дна 10 с внутренним диаметром 100-125 мм и высотой 150-250 мм. На крышке крепится также в двух-четырех местах, никелевый анод 12 в виде кольца из проволоки или перфорированной пластины. Площадь анода должна быть 10-20 см2. В крышке крепятся, кроме того, стеклянная трубка с впаянной платиновой проволокой 3, служащей контактом для ртутного катода и трубка для отвода кислорода 4. Центральный цилиндр также закрывается крышкой 9 из фторопласта или резины, в которой укреплены термометр 8, трубка для отвода газа 4, направляющая трубка 7, воронка для подачи реагентов 5 и мешалка 6 для перемешивания амальгамы и **реакционной смеси.

Рисунок 3.7 – Электролизер для восстановления амальгамами щелочных металлов: 1, 10- корпус электролизера; 2, 9-крышка; 3-катод (платиновая проволока); 4, 11- газоотводная трубка; 5-капельная воронка; 6-мешалка; 7- направляющая трубка; 8-термометр; 12-анод

Центральный цилиндр укрепляется так, чтобы он не доставал дна кристаллизатора на 6-8 мм. Для фиксации этого состояния целесообразно в нижней части центрального цилиндра укрепить 3-4 фторопластовые подставки соответствующей высоты. В электролизер заливают 300-400 мл ртути, которая образует слой 25-30 мм. Эта ртуть является катодом, а также затвором, разделяющим раствор щелочи, помещаемой в кольцевую часть, и реакционную смесь в центральной части. При соблюдении рекомендуемых размеров поверхность зеркала ртути в реакторе составляет около 100 см2, примерно столько же и в электролизере. В этом электролизере можно осуществлять реакции по восстановлению органических соединений в воде или органических растворителях двумя путями - непосредственным электролизом или с предварительной наработкой амальгамы.

В первом случае одновременно с генерацией амальгамы во внешнем пространстве происходит восстановление органического вещества амальгамой, попадающей за счет перемешивания и диффузии во внутреннее пространство. Во втором случае вначале за счет электролиза образуется амальгама, а затем в центральную часть электролизера подается в каком-либо растворителе вещество, которое нужно восстанавливать. Как в первом, так и во втором случае амальгаму получают при плотности тока около 4 А/дм2 (i=4-5 А). Расчет необходимого времени как для получения амальгамы, так и для восстановления органического вещества проводят на основании законов Фарадея.

*Примечания.* 1. В данном электролизере целесообразно применять амальгаму натрия концентрацией до 32 М, так как при больших концентрациях она становится малоподвижной.

2. При использовании электролизера по второму варианту во время получения амальгамы в центральную часть электролизера целесообразно добавлять немного того растворителя, который в дальнейшем будет применен при восстановлении органического вещества.

3. После окончания синтеза электролизер разбирать не обязательно. Нужно только промыть центральную часть и залить ее дистиллированной водой.

4. В процессе работы нужно следить, чтобы концентрация гидроксида натрия во внешнем пространстве электролизера не снижалась менее 1,25 н, так как при меньших концентрациях начинается растворение никелевого анода. Корректировка раствора гидроксидов щелочных металлов осуществляется путем добавления концентрированных растворов гидроксидов во внешнее пространство электролизера.

# **3.3 Техника проведения электролиза**

*Электропитание.* Для проведения электролиза необходим источник постоянного тока. В большинстве случаев целесообразно использовать селеновые выпрямители, выпускаемые для зарядки аккумуляторов (серии ВСА). Для синтеза нужен ток 20 А при напряжении 12-24 В, для электродиализа - ток не более 5 А при напряжении 100-200 В.

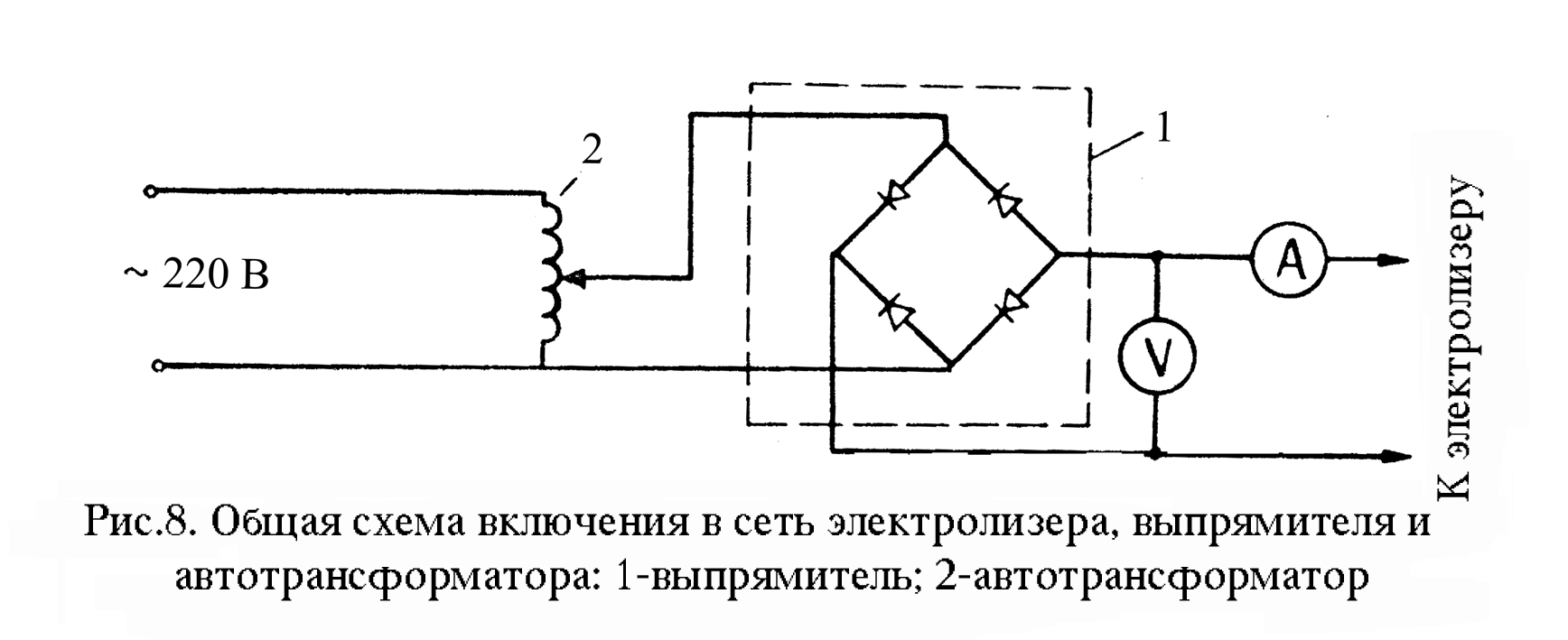


Рисунок 3.8 – Общая схема включения в сеть электролизера, выпрямителя, автотрансформатора: 1 –выпрямитель; 2-автотрансформатор

Регулирование тока электролиза достигается включением выпрямителя в сеть переменного тока через лабораторный автотрансформатор. Общая схема включения в сеть электролизера и выпрямителя показана на рисунке 3.8. Выпрямитель необходимо устанавливать на некотором расстоянии от электролизера, чтобы избежать попадания кислот, щелочей и других едких жидкостей, что может принести к его порче. Подводка постоянного тока осуществляется медными проводами диаметром не менее 1 мм.

*Сбор газа.* При проведении электросинтеза почти всегда протекает побочный процесс электролиза воды, приводящий к выделению водорода на катоде и кислорода на аноде. Теоретически 1 А∙ч выделяет на катоде при нормальных условиях 418 мл водорода и 209 мл кислорода. Для того чтобы иметь представление, насколько эффективно протекает проводимый электросинтез, нужно знать количество газа, выделяющегося на электроде. Описанные выше конструкции электролизеров герметичны и позволяют выполнить такие измерения. Для этого газоотводная трубка из рабочей камеры электролизера через обратный холодильник 1 и небольшой гидравлический затвор 2 соединяется с сосудом Мариотта (рисунок 3.9). Сосуд Мариотта собирают из бутыли 4 емкостью 3-5 л, с нижним тубусом. В нижнем тубусе на резиновой пробке крепится стеклянная насадка 6. В горле бутыли устанавливается согнутая под углом стеклянная трубка 3 диаметром 8 мм. После установки сосуда Марриота необходимо отрегулировать высоту трубки так, чтобы она находилась на одном уровне со сливным отверстием в насадке. Если трубка расположена высоко, при открытом кране вода вытекает из сосуда Мариотта Постепенно опускают трубку до тех пор, пока через нее не прекратится пробулькивание пузырьков воздуха, и закрепляют трубку в таком положении.

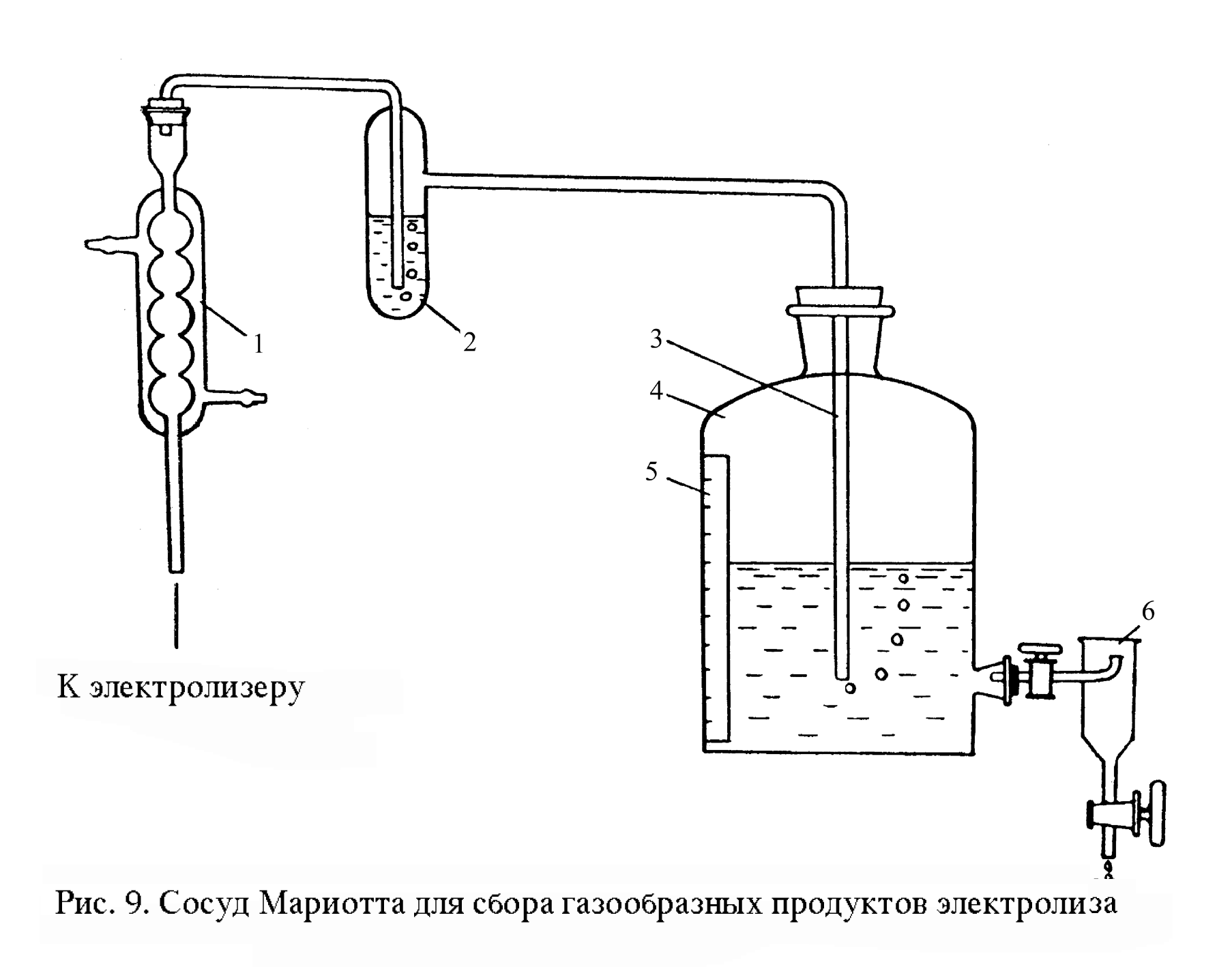


Рисунок 3.9 – Сосуд Мариотта для сбора газообразных продуктов электролиза: 1-обратный холодильник; 2-гидравлический затвор; 3-стеклянная трубка; 4-бутыль (сосуд Мариотта); 5-линейка; 6-насадка

Объем выделившегося при электролизе газа определяют по объему вытекшей из сосуда Мариотта воды, сделав поправку на упругость паров воды и дополнительное разряжение, создаваемое водяным столбом между нижним концом стеклянной трубки и уровнем воды в сосуде Мариотта. Для учета этого разряжения на сосуд Мариотта наклеивают полоску миллиметровой бумаги (линейку) 5. Для приведения газа к нормальным условиям следует пользоваться справочными таблицами. С целью обеспечения безопасной работы сосуд Мариотта обертывают медной сеткой или помещают в защитный кожух из органического стекла.

**3.4 Синтезы в диафрагменном электрохимическом реакторе с перемешивающим устройством**

**3.4.1 Электрохимическое восстановление**

# **Лабораторная работа № 11. Синтез фурилового спирта из фурфурола**



**Исходные реактивы и оборудование:** амальгама натрия 3 г∙ат/л - 350 мл, фурфурол «ч» - 20 г, уксусная кислота «хч» - 30 мл, этилацетат «ч» - 400 мл. Электролизер для восстановления амальгамой натрия (рисунок 3.7).

**Проведение синтеза.** В кольцевое пространство электролизера помещают 500 мл 40 %-ного раствора гидроксида натрия, а в реакционное пространство – 10-15 мл воды. Для получения амальгамы проводят электролиз током 5 А в течение 5-ти ч 20-ти мин. при постоянном перемешивании ртути. В результате электролиза получают амальгаму, содержащую 3,0 г·ат/л натрия. На амальгаму с постоянной скоростью (8 мл/мин) подают раствор 20 г фурфурола и 30 мл ледяной уксусной кислоты в 0,5 л воды. Восстановление проводят при постоянном перемешивании амальгамы и раствора над ней. После прибавления всего раствора перемешивание продолжают еще 10 мин. Затем раствор фурилового спирта отделяют от амальгамы, экстрагируют этилацетатом (4х100 мл), эфирную вытяжку сушат прокаленным хлористым магнием, отгоняют растворитель при обычном давлении, а остаток в колбе - в вакууме. Выход фурилового спирта - 16,8 г, т. кип. – 42-43 °С при 22 мм рт. ст.

*Примечание.* Аналогичным путем могут быть восстановлены 5-метилфурфурол, 5-оксиметилфурфурол, 5-нитрофурфурол и некоторые другие производные фурфурола.

**Лабораторная работа № 12. Синтез 1, 2-дициклогексилгликоля из циклогексанона**



**Исходные реактивы и оборудование:** циклогексанон «ч» - 85 г; гидроксид натрия «хч» - 8 г; диэтиловый эфир, реактивный - 250 мл; этиловый спирт, 96 %-ный - 50 мл. Электролизер с диафрагмой (рисунок 3.1). Катодом служит цилиндр из листового цинка марки Ц-0, анод - никелевая трубка (возможно использование спирали из плати­новой проволоки).

**Проведение синтеза.** В катодную камеру загружают 100 мл 4,6 %-ного раствора гидроксида натрия и 85 г цнклогексанола. Анолит - 4,6 %-ный раствор гидроксида натрия. После загрузки компонентов включают мешалку и регулируют число оборотов таким обра­зом, чтобы обеспечить эмульгирование всего органического ве­щества. Электролиз ведут током 2,5 А (плотность тока 0,015 А/см2) при температуре 5-10 °С в течение 10-ти ч (коли­чество электричества - 25 А·ч).

По окончании электролиза раствор разделяют на делитель­ной воронке. Водный слой экстрагируют 5 раз порциями по 50 мл эфира. Эфирные вытяжки объединяют с органическим слоем и сушат прокаленным сульфатом магния. Из высушен­ного экстракта на водяной бане отгоняют эфир, остаток перего­няют под вакуумом 10 мм рт. ст., нагревая перегонную колбу до 100 °С, при этом в колбе остается густой светло-желтый кубо­вый остаток 5,8 г Перекристаллизацией кубового остатка из этанола выделяют 2,6 г бесцветных кристаллов с т. пл. 129-130 °С, представляющих собой 1,2-дициклогексилгликоль. Выход по току - 7,0 %, по веществу - 3,5 %.

**Лабораторная работа № 13. Синтез 3-Карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролидина**



**Исходные реактивы и оборудование:** 3-карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролин; раствор гидроксида натрия, твердый гидроксид калия, толуол. Типовой диафрагменный электролизер из батарейного стакана (рисунок 3.4). Катодом служит донная ртуть, анодом - спираль из плати­новой проволоки.

**Проведение синтеза.** Синтез проводят в типовом диафрагменном электролизере из батарейного стакана емкостью 200 мл (рисунок 3.4). В качестве катода используют ртуть, которую наливают в таком количестве, чтобы она закрывала дно. Площадь ртутного электрода 38,5 см2. Ток подводят с помощью медной проволоки, изолированной тефлоном или другим материалом по всей длине за исключением конца (0,3 см), погруженного в ртуть . В качестве анода используют платиновую спираль площадь анода 10 см2.

В катодное пространство электролизера загружают 2,5 г (0,015 моль) 3-карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролина и 50 мл 7%-ного раствора гидроксида натрия. Анодное пространство заполняют 7%-ным раствором щелочи. Электролиз проводят при силе тока 1,5 А (плотность тока 0,04 А/cм2), температуре 30 - 40 0 С, перемешивании и заканчивают после того как будет пропущено 2,2 - 3 F электричества (0,9-1,2 А⋅ч). Конец реакцииопределяют при помощи ТСХ по исчезновению исходного вещества (Аl2О3, элюент хлористый метилен-спирт 2:1). После окончания электролиза катодную жидкость сифонируют, насыщают твердым гидроксидом калия, выпавший осадок отделяют фильтрованием и кристаллизуют изтолуола. Выход 3-карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролидина 2,4 г (96 %). Т. пл. 128 -129 0С. При проведении нескольких синтезов подряд католит можно использовать многократно. В этом случае операцию высаливания 3-карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролидина проводить не следует.

**3.5 Синтезы в бездиафрагменном электрохимическом реакторе с перемешивающим устройством**

*3.5.1Электрохимическое окисление*

**Лабораторная работа № 14. Окисление спиртов**

**Исходные реактивы и оборудование:** первичный или вторичный спирт (например, октанол или циклогесанол); хлористый метилен; гидрокарбонат натрия; йодид калия; нитроксильный радикал ряда 2,2,6,6-тетраметилпиперидина. Типовой бездиафрагменный электролизер с водяной рубашкой и механической мешалкой (рисунок 3.2). Анод и катод – платиновые пластины.

**Проведение синтеза.** ***А) Общая методика окисления первичных и вторичных спиртов до карбонильных соединениий с применением системы нитроксильный радикал ряда 2,2,6,6-тетраметилпиперидина – йодид калия.*** Электролиз проводят в бездиафрагменном электролизере емкостью 150 мл, снабженном водяной рубашкой, термометром и механической мешалкой (рисунок 3.2). Анод и катод платиновые пластинки, площадь анода – 20 см2, площадь катода – 10 см2.

В электролизер помещают 0,05 моль спирта, растворенного в 30 мл хлористого метилена. Затем прибавляют 5 г (0,06 моль) NaHCO3 и 1,7 г (0,01 моль) KJ, растворенных в 70 мл дистиллированной воды. Последним добавляем 0,005 моль нитроксильного радикала ряда 2,2,6,6-тетра­метилпиперидина. Синтез проводят при плотности тока 0,05 А/см2 (сила тока 1 А) и заканчивают после пропускания 4 F количества электри­чества. После окончания синтеза водный и органический слои разделяют. Водный слой экстрагируют хлористым метиленом (2х20 мл), органические вытяжки объединяют и анализируют методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ).

Для выделения карбонильного соединения хлористый метилен отгоняют, остаток перегоняют в вакууме, собирая соответствующую фракцию. Дополнительно карбонильное соединение можно выделить в виде бисульфитного производного.

***Б) Электрохимическое окисление циклогексанола с применением 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила***



В электролизер помещают 4,9 г (5 мл, 0,05 моль) циклоге­ксанола, в качестве катализатора используют 1,1 г (0,005 моль) 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (20). После окончания синтеза водный и органический слои разделяют. Анализ конверсии циклогексанола до циклогексанона проводят методом ГЖХ. Хроматографический анализ показал: 15 % циклогексанола, 85 % циклогексанона. Для выделения циклогексанона органический растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию 41-42 0С (7 мм рт. ст.), выход 3,34 г (80 %) циклогексанона.

**Лабораторная работа № 15.Синтез 1-хлор-4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидина**



**Исходные реактивы и оборудование:** 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметил­пиперидин; соляная кислота; хлорид натрия; хлористый метилен; безводный сульфат натрия. Типовой бездиафрагменный электролизер с водяной рубашкой и механической мешалкой (рисунок 3.2). Анод и катод – платиновые пластины.

**Проведение синтеза.** В типовой бездиафрагменный электролизер объемом 150 мл, снабженный механической мешалкой, термометром и рубашкой охлаждения (рисунок 3.2), помещают 4,0 г (0,02 моль) 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметил­пиперидина , 1,7 мл (d=1,19) (0,7 г, 0,02 моль) соляной кислоты или 4,7 г (0,02 моль) 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидина гидрохлорида, 5,9 г (0,1 моль) хлорида натрия, 70 мл воды и 30 мл хлористого метилена. Анод и катод – платиновые пластинки площадью по 10 см2. Электролиз проводят при плотности тока 0,1 А/см2 (сила тока 1 А), температуре 20-25 0С, интенсивном перемешивании, и заканчивают после пропускания 1,08 А·ч (2 F) электричества. Контроль процесса осуществляют методом ТСХ (по убыванию амина и появлению продукта 1-хлор-4-ацетиламино-2,2,6,6- тетраметилпиперидина. В процессе электролиза рН водного слоя изменяется незначительно (в интервале 6-7). После окончания электролиза органический слой отделяют, промывают водой (2х30 мл), сушат безводным сульфатом натрия, растворитель отгоняют в роторном испарителе и получают 4,2 г (90 %) бесцветных кристаллов продукта, т. пл112-113 0С (из гексана).

**Лабораторная работа № 16. Синтез изомасляной кислоты из изобутилового спирта**



**Исходные реактивы и оборудование:** изобутиловый спирт «ч» - 50 г; 10 %-ный водный раствор серной кислоты - 300 мл; 40 %-ный водный раствор гидроксида натрия - 40 мл; 50 %-ный водный раствор серной кислоты - 50 мл; диэтиловый эфир - 500 мл. Электролизер из батарейного стакана без диафрагмы (рисунок 3.5). Внутренний цилиндр - свинцовый ка­тод, наружный - анод из двуокиси свинца, электролитически осажденный на никелевую сетку. Анод из двуокиси свинца может быть заменен платиновым.

**Проведение синтеза.** В электролизер загружают 300 мл 10 %-ного водного раствора серной кислоты и 50 г (0,674 М) изо­бутилового спирта. Электролиз ведут при перемешивании током силой 10 А (анодная плотность тока - 0,077 А/см2) и темпера­туре 20-25 °С. Продолжительность электролиза - 6 ч. После электролиза отделяют верхний органический слой, а нижний трижды экстрагируют эфиром по 100 мл. Эфирные вытяжки объединяют с органическим слоем, затем эфир отгоняют. К остатку в колбе добавляют 40 мл 40-42 %-ного раствора гидроксида натрия, и полученную смесь кипятят в течение двух часов с обратным холодильником (рисунок 1.1) . По окончании омы­ления отгоняют изобутиловый спирт и его азеотроп с водой.Отгонку заканчивают, когда температура пара достигнет 100 °С. Кубовый остаток охлаждается и подкисляется 90 %-ной серной кислотой до кислой реакции по конго. При подкислении выпадает осадок сульфата натрия и образуется слой изомасляной кислоты, который отделяют. Нижний слой обрабаты­вают эфиром (2х100 мл), после чего эфирные вытяжки объеди­няют с изомасляной кислотой. Эфир отгоняют, а кубовый остаток перегоняют с дефлегматором высотой 10 см. Отбирают фракцию с т. кип. 152-155 °С. Получают 19 г бесцветной прозрачной жидкости с характерным запахом изомасляной кислоты nD20=1,3930; d420=0,950. Вы­ход по току-38,8 % .

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс: В 2 т. – М.: Высш.шк., 1977.

2. Коршак В.В. Технология пластических масс. 3-е изд. доп. и перераб. – М.:Химия, 1985.

3. Головкин Г.С. Проектирование технологических процессов изготовления изделий из полимерных материалов.–М.: Химия, КолосС, 2007.

4. Практикум по полимерному материаловедению / Под ред. П.Г. Бабаевского.–М.: Химия, 1980.

5. Мильтон, Дж. А. Электродные процессы в органической химии/ Дж.А. Мильтон// Пер. с англ.; Л.: Химическая литература, 1961. – 180 с.

6. Томилов, А.П. Препаративная органическая электрохимия/ А.П. Томилов, Е.Ш. Каган, В.А. Смирнов, И.Ю. Жукова// Новочеркасск, 2002. – 152 с.

7. Практикум по органической химии. Часть II. Реакции органических соединений [Текст]: в 2 частях / Г.И. Дерябина, О.Н. Нечаева, И.А. Потапова . – Самара : Изд-во «Универс групп», 2007. – 171 с.

8. Вейганд К. Методы эксперимента в органической химии/ К. Вейганд - М.: Иностранная литература - 1952. - Часть 2. – 166 с.

9. Хиккинботтом В. Реакции органических соединений/ Хиккинботтом В. - М.: ГОНТИ.- 1939.- 580 с.

10.Смирнов В. А. Восстановление амальгамами. Л.: Химия. 1970. С. 203.

15.Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия: Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории: Пер. с нем. − М.: Мир, 1999. − 704 с.