

#### Задача 10-4

В 2003 году сотрудники Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН в сотрудничестве со своими коллегами из Института катализа в городе Эйндховен (Нидерланды) опубликовали статью, где описан одностадийный способ получения вещества **X**, использующегося при синтезе некоторых красителей, в частности, входящих в состав гуашевых красок.

Суть разработанного процесса заключается во взаимодействии бинарных веществ **A** и **B** в присутствии железосодержащего цеолита Fe-ZSM-5. Химически инертное вещество **A**, как правило, вступает в реакции только в присутствии катализаторов. Соединение **X** же, напротив, легко взаимодействует с различными реагентами. Например, и **A**, и **X** реагируют с бромом, однако **A** – только в присутствии катализатора, а **X** – без катализатора и в водной среде. Соединение **B** (содержит 36,36% кислорода по массе) в малых концентрациях присутствует в атмосфере и способствует образованию озоновых дыр. Вещество **A** сгорает с образованием большого количества сажи.

В таблице ниже приведены некоторые характеристики указанных веществ.

Вещество	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>X</b>
$T_{\text{плавления}}, ^\circ\text{C}$	5,5	–90,9	40,9
$T_{\text{кипения}}, ^\circ\text{C}$	80,1	–88,5	181,8
Дипольный момент, Д	0	0,16	1,40
Растворимость в 100 г $\text{H}_2\text{O}$ , г	0,073	0,15	6,5

В настоящее время известно ещё несколько способов получения **X**. Среди них:

- окисление углеводорода **C** кислородом с последующей обработкой полученного промежуточного соединения серной кислотой; в ходе данного процесса образуется также ацетон в эквимольном соотношении с **X**;
- прокаливание **D** (трёхэлементное, массовая доля хлора равна 31,56%) со щелочами при повышенном давлении с последующей нейтрализацией;
- прокаливание натриевой соли одноосновной кислоты **E** (массовая доля серы в кислоте равна 20,25%) с твёрдым гидроксидом натрия при повышенном давлении.

В лаборатории **X** можно получить из **A** в три стадии. Для этого **A** вначале нагревают со смесью  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (*стадия 1*), полученное вещество **F** выделяют и восстанавливают оловянной стружкой в среде соляной кислоты при нагревании (*стадия 2*). После окончания реакции в растворе остаётся соль **G**, которую обрабатывают нитритом натрия в среде соляной кислоты при нагревании (*стадия 3*). В результате получается вещество **X**. Если стадию **3** проводить при охлаждении, а не при нагревании, продуктом реакции будет соль **H**.

#### Вопросы:

1. Расшифруйте вещества **A** – **E** и **X** и приведите их структурные формулы.
2. Приведите структурные формулы продуктов взаимодействия **A** и **X** с бромом. Какое вещество будет образовываться при бромировании **X** большим избытком брома? Приведите пример катализатора, который можно использовать для бромирования вещества **A**.
3. Предложите одностадийные схемы получения веществ **C**, **D** и кислоты **E** из **A**.
4. Напишите уравнение процесса, разработанного в Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН.
5. Изобразите структурные формулы веществ **F** – **H**.

### Решение задачи 10-4 (автор: Трофимов И.А.)

1. Вначале рассчитаем состав вещества **В**.

$$M_r(\mathbf{B}) = \frac{16 \times n \text{ г/моль}}{0.3636} = 44n \text{ г/моль},$$

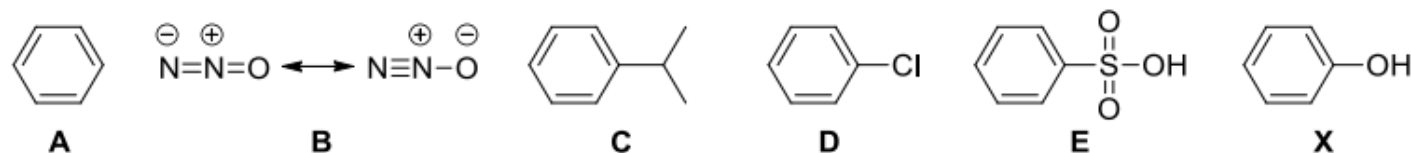
где  $n$  – количество атомов кислорода в молекуле **В**. Среди бинарных веществ это соответствует соединениям с простейшей формулой  $\text{SiO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_4\text{O}$ ,  $\text{FeO}_2$ ,  $\text{KrO}_3$ ,  $\text{C}_7\text{O}_3$ ,  $\text{CdO}_4$ ,  $\text{CeO}_5$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_5$  (не все из них в действительности существуют). По данным таблицы видно, что **В** представляет собой газ при н. у., что верно только для  $\text{N}_2\text{O}$ . Значит,  $\mathbf{B} = \text{N}_2\text{O}$ .

Судя по описанию, жидкость **А** достаточно инертна, практически нерастворима в воде, сгорает с образованием большого количества сажи, а её молекулы имеют дипольный момент, равный нулю. Раз образуется большое количество сажи, можно точно сказать, что одним из двух элементов, составляющих данное вещество, является углерод. Вторым элементом, вероятно, является водород, так как **А** своей инертностью напоминает ароматический углеводород или симметричный алкан (судя по температурам плавления\кипения и значению дипольного момента).

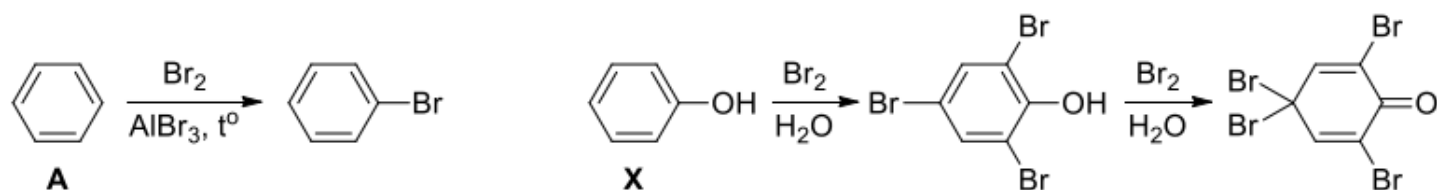
Теперь установим соединение **Д**. В расчёте на один атом хлора  $M_r(\mathbf{D}) = \frac{35,5 \text{ г/моль}}{0,3156} = 112,5 \text{ г/моль}$ . При вычитании из этой величины атомной массы хлора получается 77 г/моль. Данная масса, учитывая предположение о содержании углерода, соответствует остатку  $\text{C}_6\text{H}_5$ , то есть фенильной группе.

Значит, **Д** – хлорбензол. При реакции **Д** со щёлочью, видимо, будет образовываться термически устойчивый  $\text{NaCl}$ , а остаток можно написать, как  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ; значит, **Х** – это фенол, а **А** – бензол. Так как при окислении **С** образуются фенол и ацетон, можно сделать предположение, что в молекуле **С** содержится изопропильный фрагмент. Тогда **С** – изопропилбензол, также называемый кумолом.

Так как **Е** – серосодержащая одноосновная кислота, из соли которой получают фенол, можно сразу же предположить, что это бензолсульфокислота  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ . Действительно,  $M_r(\text{Е}) = \frac{32 \text{ г/моль}}{0,2025} = 158 \text{ г/моль}$ , что соответствует предполагаемому веществу.

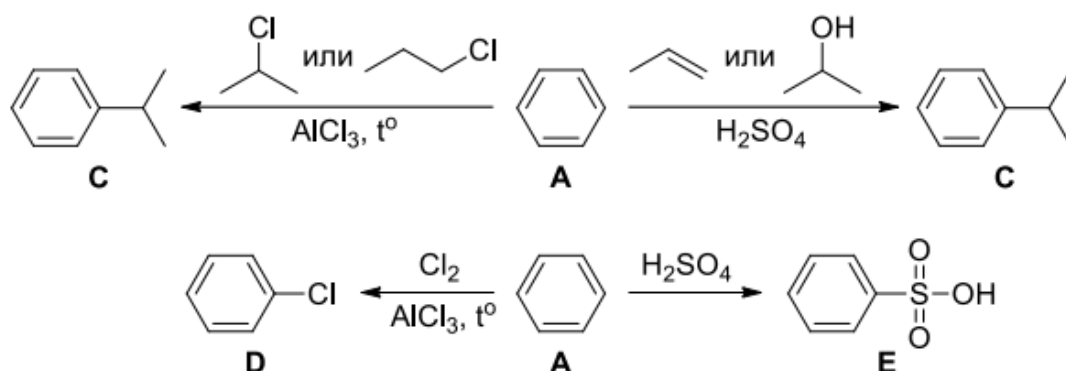


2. При бромировании бензола образуется бромбензол. В качестве катализатора в этой реакции необходимо использовать кислоты Льюиса, например,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$  или  $\text{BF}_3$ . При бромировании фенола (можно использовать бромную воду без всякого катализатора) образуется белый осадок 2,4,6-трибромфенола, который в избытке брома желтеет, превращаясь в хиноидное соединение. Ниже приведены схемы описанных превращений:

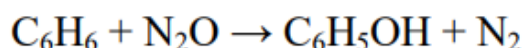


3. Для получения кумола **С** нужно использовать алкилирование бензола изопропилхлоридом или *n*-пропилхлоридом в присутствии катализатора  $\text{AlCl}_3$  (по Фриделю-Крафтсу). Также можно алкилировать бензол пропиленом или изопропанолом в присутствии кислотных катализаторов (например,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Хлорбензол **D** можно получить хлорированием бензола в присутствии кислоты Льюиса, например,  $\text{AlCl}_3$ . Бензолсульфокислоту **Е** получают сульфированием бензола олеумом или концентрированной серной кислотой.

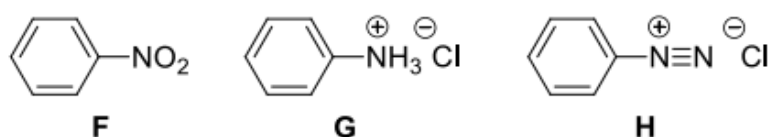




4. Уравнение требуемой реакции:



5. В результате нитрования бензола **A** образуется нитробензол – вещество **F**. Подвергая нитробензол восстановлению оловом в кислой среде, получают хлорид анилина **G**. Действием на полученную соль азотистой кислоты (получаемой при растворении нитритов в кислотах) при нагревании получают фенол **X**, а при охлаждении – хлорид фенилдиазония **H**, который промежуточно образуется в ходе получения фенола.



**Система оценивания:**

1.	Структурные формулы веществ <b>A – E</b> и <b>X</b> – по 1.5 балла	<b>9 баллов</b>
2.	Катализатор бромирования бензола – 1 балл Структурные формулы трёх продуктов бромирования – по 1 баллу	<b>4 балла</b>
3.	Схемы получения <b>C – E</b> из <b>A</b> – по 1 баллу	<b>3 балла</b>
4.	Уравнение реакции – 1 балл	<b>1 балл</b>
5.	Структурные формулы <b>F – H</b> – по 1 баллу	<b>3 балла</b>
<b>ИТОГО: 20 баллов</b>		