

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Тульский государственный университет»

Естественнонаучный институт
Кафедра «Химии»

Утверждено на заседании кафедры
«Химии»
«30» января 2023г., протокол № 6

Заведующий кафедрой



В.А. Алферов

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
по выполнению лабораторных работ
по дисциплине (модулю)
«Органическая химия»

основной профессиональной образовательной программы
высшего образования – программы бакалавриата

по направлению подготовки
18.03.01 Химическая технология

с направленностью (профилем)

Технология органического синтеза

Форма обучения: очная

Идентификационный номер образовательной программы: 180301-01-23

Тула 2023 год

Разработчик методических указаний

Горячева А.А. доцент, к.х.н., доцент
(ФИО, должность, ученая степень, ученое звание)


(подпись)

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
<i>Правила техники безопасности при работе в химической лаборатории и оказание первой помощи.....</i>	<i>5</i>
Часть I.....	9
Занятие 1. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА	9
Занятие 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ	15
Занятие 3. ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ И СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ	24
Занятие 4. КИСЛОТНЫЕ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА	34
Занятие 5. ПРЕДЕЛЬНЫЕ И НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	37
Занятие 6. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ	40
Занятие 7. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ, СПИРТЫ, ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ	43
Занятие 8. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	47
Занятие 9. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ	50
Занятие 10. ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ... 	53
Занятие 11. БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	57
Часть II	60
1.2. Химическая посуда и оборудование	60
1.2.1. Химическая посуда	60
1.2.2. Лабораторное оборудование	67
1.3. Основные приемы и методы работы.....	72
1.3.1. Измельчение и перемешивание	72
1.3.2. Нагревание и охлаждение	74
1.3.3. Фильтрование	74

1.3.4. Высушивание	77
1.3.5. Концентрирование растворов	80
1.4. Методы очистки органических веществ	82
1.4.1. Перекристаллизация	82
1.4.2. Перегонка.....	84
1.5. Определение физических констант вещества	91
1.5.1. Определение температуры плавления.....	91
1.5.2. Определение температуры кипения.....	94
1.5.3. Определение плотности	95
1.5.4. Определение показателя преломления	95
3. СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	97
3.1. Реакции нуклеофильного замещения	99
3.1.1. 2-Хлор-2-метилпропан	99
3.1.2. Уксуснобутиловый эфир	99
3.1.3. Уксусноизоамиловый эфир	100
3.1.4. Ацетанилид	102
3.2. Реакции элиминирования	102
3.2.1. Циклогексен	102
3.2.2. Транс-β-бромстирол	103
3.3. Реакции электрофильного присоединения	103
3.3.1. 1,2-Транс-дибромциклогексан.....	103
3.3.2. Дибромкоричная кислота	104
3.4. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду	104
3.4.1. м-Динитробензол.....	104
3.4.2. п-Нитроацетанилид и п-нитроанилин.....	105
3.4.3. 2,4,6-Триброманилин.....	107
3.4.4. Сульфаниловая кислота	107
3.5. Реакции конденсации карбонильных соединений	108
3.5.1. Дибензальацетон	108
3.5.2. Бензилиденанилин.....	109
3.6. Реакции диазотирования и азосочетания.....	109
3.6.1. п-Нитрофенол	109
3.6.2. Иодбензол	110
3.6.3. Гелиантин	111
3.6.4. п-Нитроанилиновый красный	112
3.7. Реакции окисления и восстановления.....	113
3.7.1. п-Бензохинон	113
3.7.2. Адипиновая кислота	114
3.7.3. Анилин.....	114

ВВЕДЕНИЕ

Правила техники безопасности при работе в химической лаборатории и оказание первой помощи

Общие правила. Работа в химической лаборатории связана с некоторой опасностью, поскольку многие вещества в той или иной степени ядовиты, огнеопасны и взрывоопасны. Опыт показывает, что большинство несчастных случаев, происходящих в лаборатории, является следствием небрежности и невнимательности работающих.

Возможность несчастных случаев может быть исключена при выполнении всех мер предосторожности. Обычно характер предупредительных мер, обеспечивающих безопасность выполнения эксперимента, зависит от вида работы. Однако существуют общие правила, выполнение которых обязательно для каждого работающего в лаборатории независимо от того, какой эксперимент он выполняет.

1. Работать одному в лаборатории категорически запрещается, так как в случае несчастного случая будет некому оказать помощь пострадавшему и ликвидировать последствия аварии.

2. Во время работы в лаборатории необходимо соблюдать чистоту, тишину, порядок и правила техники безопасности, так как поспешность, неряшливость часто приводят к несчастным случаям с тяжелыми последствиями.

3. Каждый работающий должен знать, где находятся в лаборатории средства противопожарной защиты и аптечка, содержащая все необходимое для оказания первой помощи.

4. Категорически запрещается в лаборатории курить, принимать пищу, пить воду.

5. Нельзя приступать к работе, пока учащиеся не усвоят всей техники ее выполнения.

6. Опыты нужно проводить только в чистой посуде. После окончания эксперимента посуду следует мыть сразу же.

7. В процессе работы необходимо соблюдать чистоту, аккуратность. Следить, чтобы вещества не попадали на кожу лица и рук, так как многие вещества (галогенопроизводные, фенолы, нитросоединения, непредельные соединения и др.) вызывают раздражение кожи и слизистых оболочек.

8. Никаких веществ в лаборатории не пробовать на вкус. Нюхать вещества можно, лишь осторожно направляя на себя пары или газы легким движением руки, а не наклоняясь к сосуду и не вдыхая полной грудью.

9. На всех банках, склянках и другой посуде, где хранятся реактивы, должны быть этикетки (или надпись маркером по стеклу) с указанием названия веществ.

10. Склянки с веществами или растворами необходимо брать одной рукой за горлышко, а другой снизу поддерживать за дно.

11. Категорически запрещается тянуть ртом в пипетки органические вещества и их растворы.

12. Во время нагревания жидких и твердых веществ в пробирках и колбах нельзя направлять их отверстия на себя и соседей. Нельзя также заглядывать сверху в открыто нагреваемые сосуды во избежание возможного поражения при выбросе горячей массы.

13. После окончания работы необходимо выключить газ, воду, электроэнергию.

14. Категорически запрещается выливать в раковины концентрированные растворы кислот и щелочей, а также различные органические растворители, сильно пахнущие и огнеопасные вещества. Все эти отходы нужно сливать в специальные бутылки.

15. В каждой лаборатории обязательно должны быть защитные маски, очки, противогазы, респираторы.

16. В каждом помещении необходимо иметь средства противопожарной защиты: ящик с просеянным песком и совком к нему, противопожарное одеяло (асбестовое или толстое войлочное), заряженные огнетушители (желательно со сжиженным углекислым газом).

17. На доступном месте в лаборатории должны находиться медикаменты для оказания первой помощи: растворы таннина (в спирте), перманганата калия, борной кислоты, гидрокарбоната натрия, йодная настойка, вата, бинты, пластырь, мази от ожогов.

Правила работы с кислотами и щелочами. 1. Все работы с кислотами и щелочами необходимо проводить в защитных очках или масках. Попадание кислот и щелочей на кожу и глаза может привести к тяжелейшим поражениям.

2. Кислоты и щелочи нельзя затягивать ртом в сифоны и пипетки.

3. Разбавлять серную кислоту можно, только добавляя ее к воде в жаростойкой посуде, а не наоборот. При этом глаза должны быть защищены очками.

4. Растворение гидроксидов натрия и калия проводить только в защитных очках, прибавляя к воде небольшие порции щелочи. Куски щелочи можно брать только щипцами, а не руками.

5. Запрещается применять серную кислоту в вакуум-эксикаторах в качестве водопоглощающего средства, так как в случае взрыва эксикатора вылившаяся из него кислота может попасть на работающего и вызвать сильный ожог.

6. Работу с плавиковой кислотой проводят в специальной посуде и с особой осторожностью в вытяжном шкафу. Обязательно следует надевать резиновые перчатки, защитные очки или маску.

Правила работы с особо опасными и токсичными веществами. При всех работах с особо опасными веществами обязательно надевать защитные очки или маску и снимать их только после завершения работы.

Работа с бромом. 1. Держать бром можно только в толстостенных склянках с притертыми пробками. Склянки с бромом должны стоять в вытяжном шкафу в металлических ящиках с песком.

2. Бром сильно действует на слизистые оболочки и при попадании на кожу дает трудно заживающие ожоги. Все работы с бромом проводить только в вытяжном шкафу с полуспущенными створками в резиновых перчатках, защитных очках или маске.

3. Переносить склянки с бромом можно лишь в банях или чашках с песком.

4. Кран капельной воронки, из которой приливают бром, должен быть смазан фосфорной кислотой и укреплен резиновым колечком. Перед работой следует кран воронки проверить на герметичность.

5. В капельную воронку не наливать сразу более 10 мл брома.

Работа с металлическим натрием. 1. При работе с металлическим натрием и калием необходимо соблюдать особую осторожность. Не допускать соприкосновения их с водой и с галогеносодержащими соединениями. Все работы с натрием проводить только в защитных очках, вдали от открытых водопроводных кранов, водоструйных насосов и других источников воды.

2. Хранить металлический натрий можно в толстостенной стеклянной или жестяной таре под слоем обезвоженного керосина, высококипящего инертного углеводорода или трансформаторного масла. Банки с натрием должны быть закрыты корковой пробкой и помещены в металлическую баню или ящик с песком.

3. Вынимают металлический натрий для работы из банки только пинцетом или щипцами. Отрезают ножом необходимое количество натрия только на сухой белой (лучше фильтровальной) бумаге и сразу же помещают в стакан под слой керосина, толуола, ксилола, сухого эфира.

4. С поверхности отрезанного кусочка натрия на фильтровальной бумаге счищают корку, затем его отжимают в фильтровальной бумаге от керосина и тотчас вводят в реакцию.

5. Обрезки щелочных металлов, а также все остатки после проведения эксперимента необходимо собрать в банку с керосином. Бумагу, на которой резали натрий, посуду, в которой был поставлен опыт, заливают техническим этиловым спиртом.

6. Категорически запрещается выбрасывать остатки натрия в раковины и мусорные ящики.

7. При нагревании реакционных сосудов, содержащих натрий, необходимо пользоваться только воздушными и песчаными банями.

8. Нельзя брать натрий для осушивания галогидных алкилов, карбонильных соединений, кислот, спиртов, нитросоединений.

9. Нельзя оставлять кусочки натрия в пустых колбах и склянках. Натрий, покрытый сверху белым налетом, легко можно спутать по внешнему виду с хлоридом кальция. (Осторожно!)

Работа с токсичными веществами. 1. Особую осторожность следует соблюдать при работе с цианидами, диметилсульфатом, хлорангидридами низших кислот, фосгеном, оксидом азота (IV) и др. Эксперименты с этими веществами необходимо проводить только в хорошо действующем вытяжном шкафу в перчатках.

2. При работе с фенолами, галогенонитросоединениями, непредельными карбонильными соединениями, непредельными кислотами, алифатическими галогенкислотами, гидразинами и др. нужно работать в перчатках, защитных очках, так как многие из этих веществ вызывают ожоги кожи и раздражение слизистых оболочек.

Правила работы с огнеопасными веществами. 1: Опыты с легковоспламеняющимися веществами (эфир, петролейный эфир, ацетон, сероуглерод, бензол и т. д.) проводить дальше от огня и включенных электроплиток. Нагревать легковоспламеняющиеся жидкости можно только на предварительно нагретой водяной бане, в колбе, снабженной водяным холодильником, вдали от нагревательных приборов.

2. Легковоспламеняющиеся вещества (эфир, петролейный эфир, ацетон, сероуглерод, бензол, спирт) можно отгонять в приборе с водяным холодильником на водяной бане или роторных испарителях. Нельзя упаривать горючие жидкости в открытых сосудах.

3. Приборы, в которых содержатся легковоспламеняющиеся вещества, следует разбирать после того, как будут выключены газовые горелки, находящиеся поблизости.

4. Не выливать воспламеняющиеся вещества в канализацию, ведра и ящики для мусора во избежание пожара от случайно брошенной спички.

5. Нельзя проводить перегонку досуха, так как многие вещества (диэтиловый эфир, диоксан) образуют взрывоопасные перекиси при соприкосновении с воздухом.

Правила работы при вакууме. 1. При работе со стеклянными приборами, находящимися под вакуумом (перегонка, откачивание воздуха из вакуум-эксикатора), следует обязательно надевать защитные очки или маски.

2. При откачивании воздуха из вакуум-эксикатора необходимо его предварительно плотно обернуть полотенцем и поместить в специальный колпак из частой металлической сетки.

3. При перегонке под вакуумом категорически запрещает использовать плоскодонные колбы, так как они будут раздавлены.

4. После перегонки под вакуумом нельзя снимать очки тех пор, пока прибор не остынет и не будет соединен с атмосферой. Только через 3 — 5 мин после выравнивания давления можно снимать очки.

Первая помощь при ожогах и отравлениях. 1. При термических ожогах немедленно делают обильные примочки спиртовым раствором танина, этиловым спиртом или раствором перманганата калия.

2. При ожогах кислотами необходимо сразу же промыть пораженное место большим количеством воды, а затем 3% раствором гидрокарбоната натрия и опять водой.

3. При ожогах едкими щелочами хорошо и обильно промыть пораженное место проточной водой, затем разбавленным раствором уксусной кислоты, а после этого опять большим количеством воды.

4. При попадании кислоты или щелочи в глаза следует сразу же их промыть. Для этого направляют небольшую струю воды то в один, то в другой глаз в течение 3 — 5 мин. Затем глаза не обходимо промыть или раствором гидрокарбоната натрия (в случае кислоты), или раствором борной кислоты (в случае щелочи). После этого нужно немедленно обратиться к врачу.

5. При ожогах фенолом пораженное место обрабатывают спиртом.

6. При ожогах бромом кожи его быстро смывают спирт или разбавленным раствором щелочи. После этого пораженное место смазывают специальной мазью от ожогов. При вдыхании паров брома нужно глубоко подышать над спиртом, а затем выпить молоко и выйти на свежий воздух.

7. Кожу, пораженную сильно действующим органическим веществом, нужно быстро промыть большим количеством растворителя; пострадавшего доставить в медпункт.

Тушение местного пожара и горящей одежды. 1. При возникновении пожара немедленно отключить газ и электроприборы по всей лаборатории. Быстро убрать все горючие вещества подальше от огня, а пламя тушить огнетушителем, песком и используя противопожарное одеяло. Не следует заливать пламя водой, во многих случаях это приводит лишь к большему распространению пламени и расширению очага пожара.

2. Если на ком-либо загорелась одежда, нужно пострадавшего повалить на пол и быстро покрыть войлочным одеялом.

3. Ни в коем случае нельзя бежать, так как в этом случае пламя только усилится. Можно потушить на себе одежду обливанием водой или быстрым перекачиванием по полу.

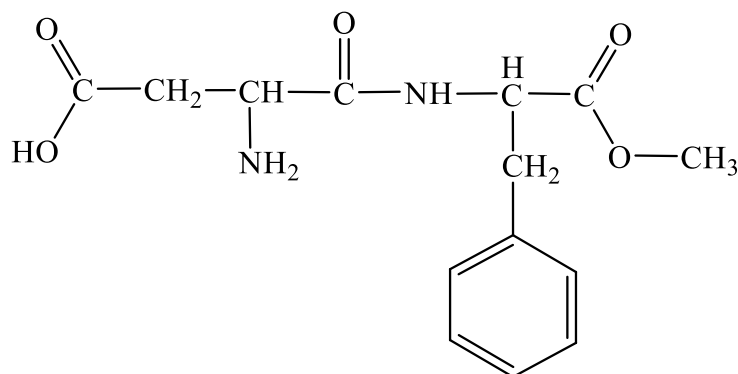
Часть I

Занятие 1. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

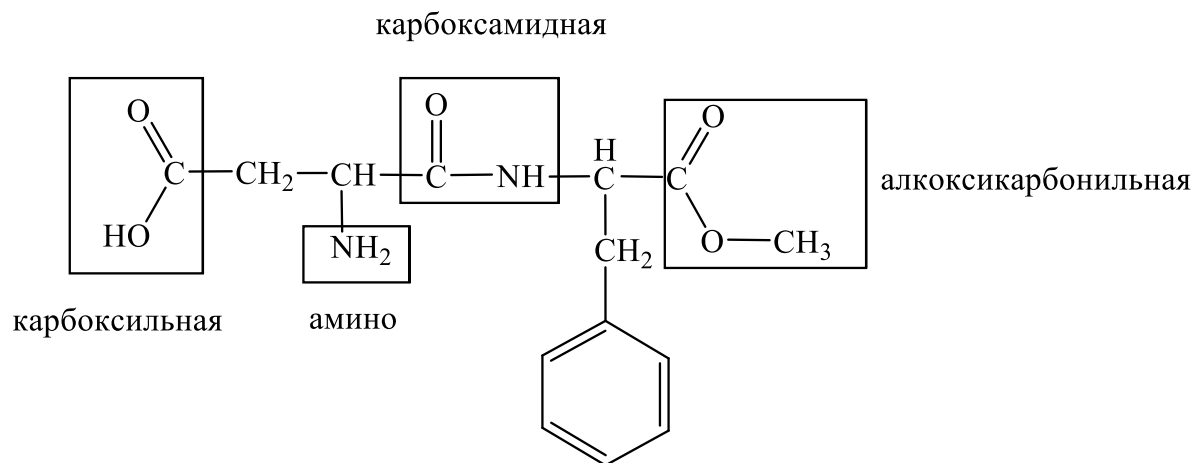
ТИПОВЫЕ ЗАДАЧИ И ИХ РЕШЕНИЕ

ЗАДАЧА 1

Какие функциональные группы входят в состав молекулы заменителя сахара аспартама?

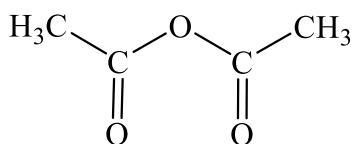


Решение. Аспартам используется как низкокалорийный подсластитель пищевых продуктов и обладает в 200 раз более сладким вкусом, чем сахароза. Как и большинство биологически активных веществ аспартам является гетерофункциональным соединением, т.е. содержит несколько разных функциональных групп. Молекула аспартама относится к дипептидам и содержит остатки двух природных аминокислот – аспарагиновой кислоты и фенилаланина, которые связаны пептидной связью. Остаток фенилаланина в молекуле аспартама этерифицирован метиловым спиртом. В составе аспартама присутствуют карбоксильная, карбоксамидная, алкоксикарбонильная и аминогруппы.

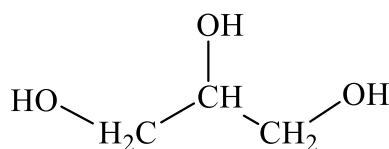


ЗАДАЧА 2

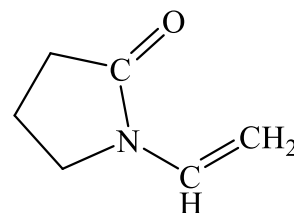
Среди представленных структур укажите монофункциональные, полифункциональные, гетерофункциональные и полигетерофункциональные соединения. Укажите тип функциональных групп, присутствующих в их молекулах.



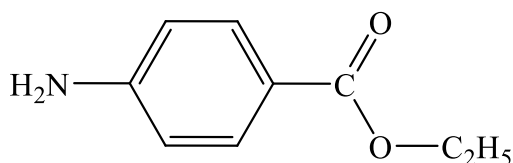
уксусный ангидрид



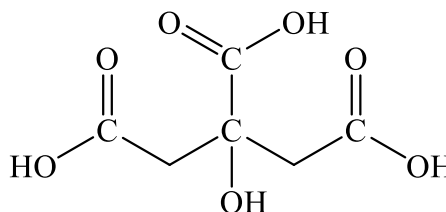
глицерин



винилпирролидон



анестезин



лимонная кислота

Решение. Монофункциональными являются соединения, содержащие одну функциональную группу. Среди представленных структур к этому типу относятся уксусный ангидрид и винилпирролидон, которые содержат соответственно ангидридную и карбоксамидную группы.

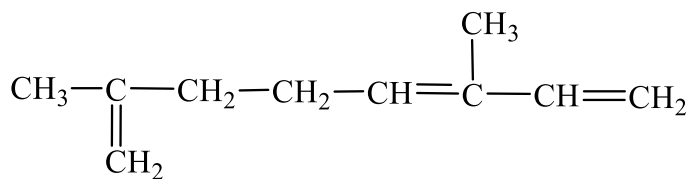
К полифункциональным относятся соединения, содержащие несколько одинаковых функциональных групп. Полифункциональным соединением является глицерин, содержащий три гидроксильные группы.

Гетерофункциональные соединения содержат разные функциональные группы. Примером такого соединения является анестезин, содержащий алкоксикарбонильную и аминогруппы.

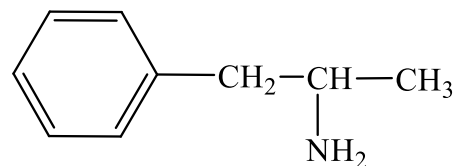
Лимонная кислота относится к полигетерофункциональным соединениям, так как содержит как одинаковые, так и разные функциональные группы.

ЗАДАЧА 3

Назовите соединения по заместительной номенклатуре IUPAC:

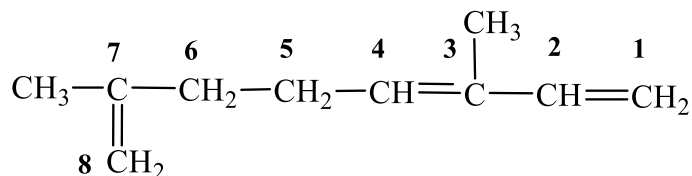


оцимен



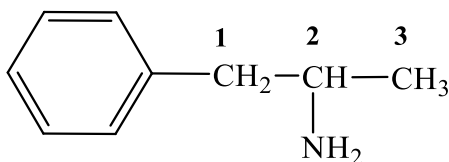
фенамин

Решение. Оцимен относится к терпеновым углеводородам и является компонентом эфирных масел растений. Оцимен – это ациклический непредельный углеводород. Характеристические группы в его молекуле отсутствуют. Следовательно, выбор родоначальной структуры определяется наличием в ней максимального числа кратных связей. Такая цепь содержит три двойные связи и 8 атомов углерода. На основании этого родоначальной структурой будет **октан**.



Присутствие трех двойных связей отражается заменой суффикса –ан на суффикс **–триен**. Основная цепь содержит в качестве заместителей два одинаковых углеводородных радикала, которые обозначаются префиксом **диметил–**. Направление нумерации родоначальной структуры определяется положением двойных связей, которое должно быть указано наименьшими локантами. Название оцимена по заместительной номенклатуре IUPAC – **3,7-диметилоктатриен-1,3,7**.

Фенамин – это биологически активный амин, стимулятор центральной нервной системы. Его молекула содержит аминогруппу, которая является старшей характеристической и обозначается суффиксом **–амин**. При выборе родоначальной структуры главным критерием является присутствие в ней старшей характеристической группы. На основании этого родоначальной структурой является алифатическая цепь **пропан**, а не ароматическое кольцо.

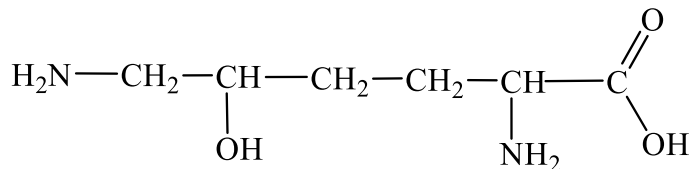


Присутствие в качестве заместителя углеводородного радикала отражается префиксом **фенил–**. Направление нумерации родоначальной структуры определяется правилом наименьших локантов, так как старшая характеристическая

группа равно удалена от обоих концов цепи. Название фенамина по заместительной номенклатуре IUPAC – **1-фенилпропанамин-2**.

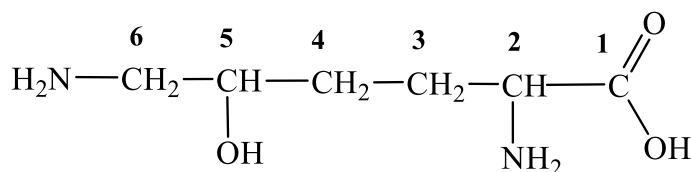
ЗАДАЧА 4

Аминокислота гидроксилизин входит в состав основного белка соединительной ткани – коллагена. Назовите гидроксилизин, используя заместительную номенклатуру IUPAC.



гидроксилизин

Решение. Гидроксилизин является полигетерофункциональным соединением и содержит три разных типа функциональных групп – карбоксильную, гидроксильную и amino. Старшей характеристической группой является карбоксильная, которая обозначается суффиксом **–овая кислота**. Родоначальной структурой является **гексан** – единственная цепь, содержащая 6 атомов углерода. При этом атом углерода карбоксильной группы считается частью родоначальной структуры.

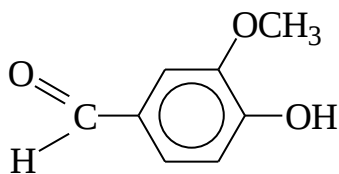


Младшие характеристические группы отражаются в префиксах и перечисляются в алфавитном порядке – сначала **диамино-**, затем **гидрокси-**. Умножающий префикс **ди-** при определении алфавитного порядка не учитывается. Направление нумерации родоначальной структуры выбирают так, чтобы старшая характеристическая группа имела наименьший номер. Название гидроксилизина по заместительной номенклатуре IUPAC – **2,6-диамино-5-гидроксигексановая кислота**.

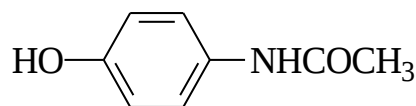
Контрольные вопросы

1.1. Укажите, какие функциональные группы содержат следующие гетерофункциональные соединения:

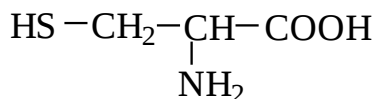
а)

**ванилин**

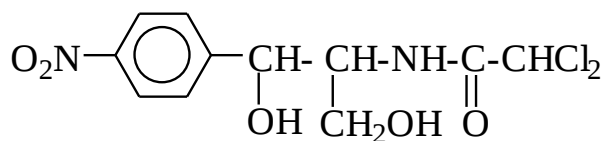
б)

**парацетамол**

в)

**цистеин**

г)

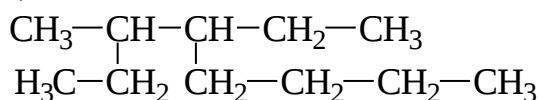
**левомицетин**

1.2. Приведите формулы структурных изомеров состава $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. Определите, к каким классам относятся эти соединения. Назовите ациклические соединения по заместительной номенклатуре.

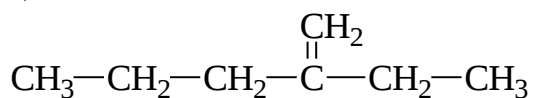
1.3. Приведите формулы ациклических предельных соединений состава $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ (семь изомеров). Назовите все соединения по заместительной номенклатуре. Укажите моно- и гетерофункциональные соединения.

1.4. Назовите соединения, используя заместительную номенклатуру IUPAC:

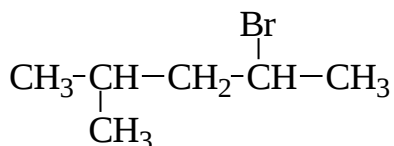
а)



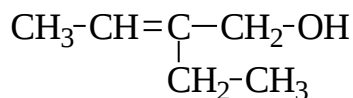
б)



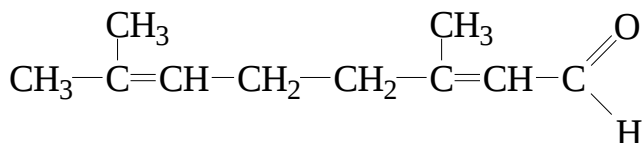
в)



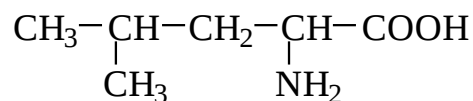
г)



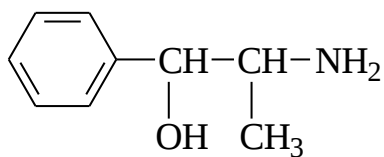
д)



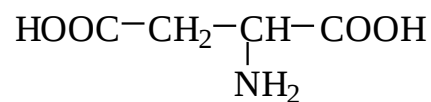
е)



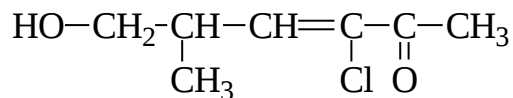
ж)



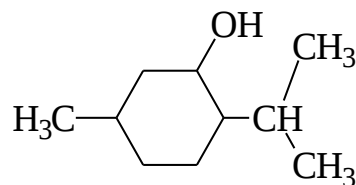
з)



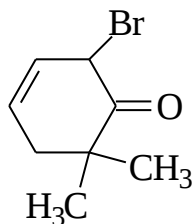
и)



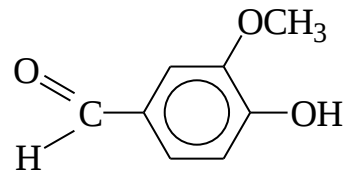
к)



л)



м)



1.5. Правильно ли названы по заместительной номенклатуре IUPAC следующие соединения: а) 2-метил-2,4-диэтилпентан; б) 5-метил-3-гексен; в) 3,4,4-триметил-2-пентен; г) 2-этил-2-бутен? Внесите исправления, если это необходимо.

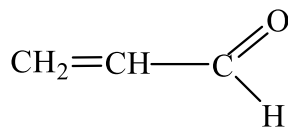
1.6. По названию напишите структурную формулу соединения: а) 4,4-диметил-2-пентен; б) 3-бутеналь; в) 4-метил-2-пропил-4-гексен-1-ол; г) 2-бром-3-метилциклопентанол; д) 3,7-диметил-2,6-октадиеналь.

Занятие 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

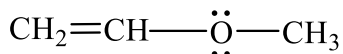
ТИПОВЫЕ ЗАДАЧИ И ИХ РЕШЕНИЕ

ЗАДАЧА 1

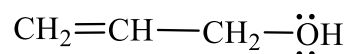
Сравните распределение π -электронной плотности в молекулах акролеина, метилвинилового эфира и аллилового спирта.



акролеин



метивиниловый эфир

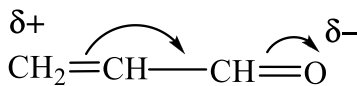
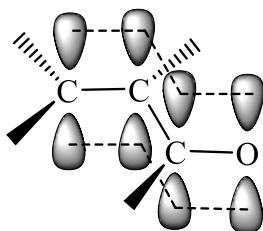


аллиловый спирт

Какие из представленных молекул содержат делокализованные π -связи? Укажите π - π - и p - π -сопряженные системы.

Решение. Делокализованные связи – это ковалентные связи, молекулярные орбитали которых охватывают более двух атомов. Делокализация связей возможна в молекулах, содержащих системы сопряжения. В сопряженных системах несколько соседних атомов имеют параллельно ориентированные p -орбитали, которые перекрываются по π -типу, образуя единую π -электронную систему.

Молекула акролеина - пример π - π -сопряженной системы, формальным признаком которой является чередование простых и кратных связей. Причиной сопряжения π -связей является возможность перекрывания по π -типу негибризованных p -орбиталей четырех соседних атомов, находящихся в состоянии sp^2 -гибридизации.

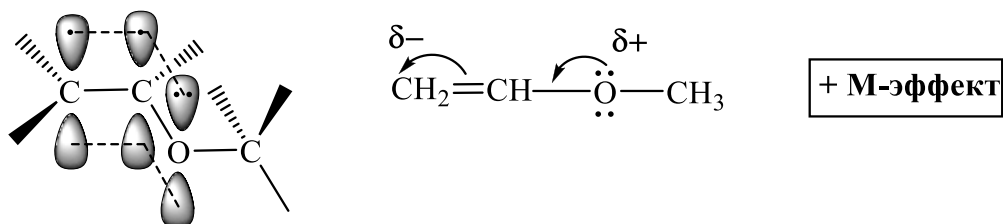


- М-эффект

Это приводит к исчезновению изолированных двойных связей и перераспределению π -электронной плотности. Следствием такого перераспределения является выравнивание длин связей, а также смещение π -электронной плотности по сопряженной системе в сторону атома кислорода, который обладает более высокой электроотрицательностью. На атоме кислорода возникает частичный отрицательный заряд и одновременно уменьшается электронная плотность на атоме углерода, находящемся на противоположном

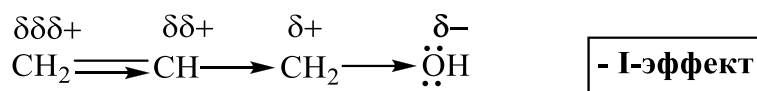
конце сопряженной системы. Такое электроноакцепторное влияние альдегидной группы называют отрицательным мезомерным эффектом (- M).

Другой тип сопряжения присутствует в молекуле метилвинилового эфира. В образовании сопряженной системы участвуют π -связь и р-орбиталь соседнего атома кислорода.



Такое **p- π -сопряжение** осуществляется в молекулах, которые содержат фрагмент $\text{C}=\text{C}-\ddot{\text{X}}$, где X – гетероатом, имеющий свободную пару электронов на р-орбитали (N, O, Hal). **p- π -Сопряженная система** метилвинилового эфира является трехцентрковой и четырехэлектронной, причем р-орбиталь атома кислорода вносит в сопряженную систему два р-электрона. Метоксигруппа увеличивает π -электронную плотность на атоме углерода, находящемся на противоположном конце сопряженной системы. Такое электронодонорное влияние называют положительным мезомерным эффектом (+ M). Участие заместителя в сопряженной системе является обязательным условием проявления его мезомерного эффекта.

Молекула аллилового спирта также содержит π -связь и атом кислорода, имеющий свободную пару электронов на р-орбитали. Однако они разделены sp^3 -гидридным атомом углерода, что делает сопряжение невозможным по стерическим причинам.



В отсутствии сопряжения группа OH проявляет только отрицательный индуктивный эффект (- I), т.е. притягивает электронную плотность σ -связей, так как имеет более высокую электроотрицательность, чем атомы углерода.

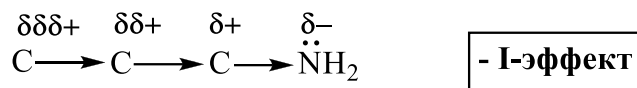
ЗАДАЧА 2

Охарактеризуйте взаимное влияние аминогруппы и бензольного кольца в молекулах анилина и бензиламина.

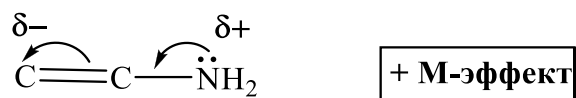
Решение. Взаимное влияние ароматического кольца и аминогруппы оценивается с помощью электронных эффектов.

Аминогруппа обладает большей электроотрицательностью, чем атомы углерода и способна проявлять отрицательный индуктивный эффект. -I-эффект

приводит к смещению электронной плотности σ -связей в сторону атома азота и обуславливает электроноакцепторные свойства аминогруппы.



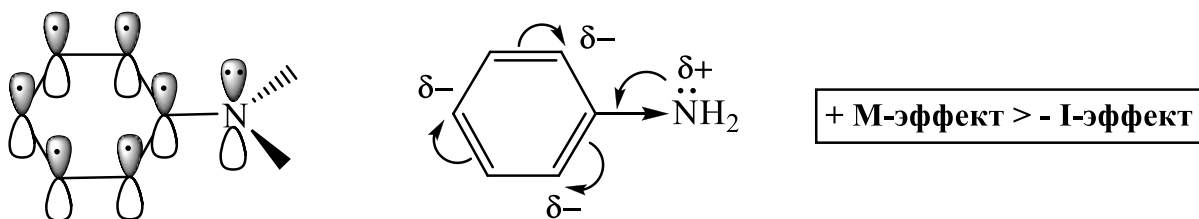
Другая особенность электронного строения аминогруппы состоит в том, что атом азота имеет свободную пару электронов и может быть участником p - π -сопряженной системы.



Благодаря сопряжению аминогруппа способна проявлять $+M$ -эффект, который обуславливает её электронодонорные свойства.

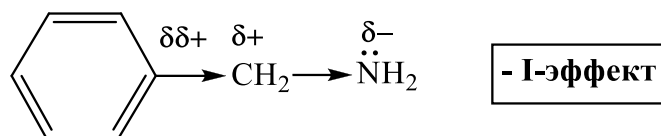
Индуктивный и мезомерный эффекты аминогруппы не совпадают по направлению. При оценке влияния заместителя необходимо учитывать результирующее действие этих эффектов. Для большинства заместителей, проявляющих $+M$ -эффект (NH_2 , NR_2 , OH , OR), мезомерный эффект превалирует над индуктивным. Исключение составляют только атомы галогенов.

В молекуле анилина за счет перекрывания p -орбитали атома азота, несущей свободную пару электронов, с π -системой бензольного кольца аминогруппа является частью p - π -сопряженной системы и проявляет $+M$ -эффект.



Положительный мезомерный эффект аминогруппы превышает по электронному влиянию её $-I$ -эффект, поэтому в молекуле анилина она проявляет электронодонорные свойства. Результатом этого является значительное увеличение электронной плотности в *орто*- и *пара*-положениях бензольного кольца, что приводит к повышению его реакционной способности в реакциях с электрофильными реагентами. Одновременно электронная плотность на атоме азота уменьшается, что снижает его основные свойства.

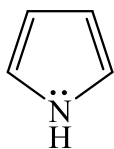
В молекуле бензиламина аминогруппа находится в боковой цепи и связана с атомом углерода в состоянии sp^3 -гибридизации. p -Орбиталь атома азота не участвует в сопряженной системе, а, следовательно, аминогруппа проявляет только $-I$ -эффект и является электроноакцепторной.



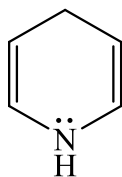
Влияние аминогруппы приводит к понижению электронной плотности в бензильном радикале. С другой стороны, отсутствие сопряжения π -системы ароматического кольца с p -орбиталью атома азота, несущей свободную пару электронов, обуславливает значительно более высокую основность бензиламина по сравнению с анилином.

ЗАДАЧА 3

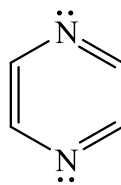
Азотсодержащие ароматические гетероциклы составляют основу строения многих биологически важных соединений и лекарственных средств. Какие из представленных структур удовлетворяют критериям ароматичности?



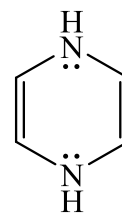
пиррол



1,4-дигидропиридин



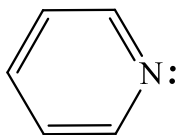
пиразин



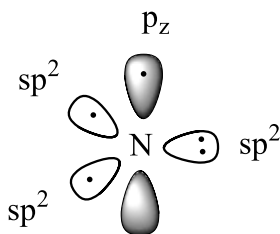
1,4-дигидропиразин

Решение. Согласно критерию ароматичности Хюккеля ароматические системы должны содержать плоскую замкнутую сопряженную систему, число π -электронов в которой удовлетворяет формуле $(4n+2)$, где $n=0,1,2...$ Условием формирования замкнутой системы сопряжения является наличие у каждого атома цикла негибризованной p -орбитали, ориентированной перпендикулярно плоскости σ -скелета.

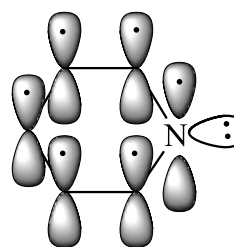
Единая замкнутая система π -электронов в гетероциклических соединениях может быть образована посредством как π - π -, так и p - π -сопряжения. При π - π -сопряжении гетероатом, находящийся в состоянии sp^2 -гибридизации, поставляет в ароматическую систему один p -электрон. Такой атом азота называют пиридиновым.



пиридин

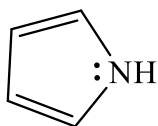


пиридиновый атом N

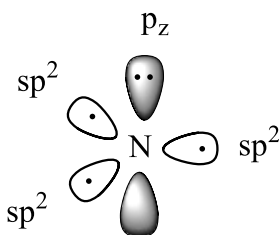
 π -система пиридина

Пиридин является ароматическим гетероциклом, так как его замкнутая π -система содержит 6 π -электронов, что удовлетворяет формуле Хюккеля при $n=2$. Пара электронов азота, находящаяся на гибридной орбитали, не может участвовать в сопряженной системе. Она является свободной и обуславливает основные свойства пиридина.

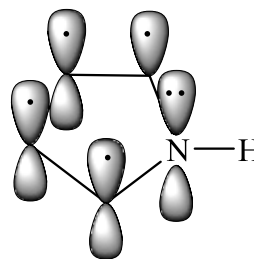
При p - π -сопряжении орбитали π -связей несут по одному электрону, а p -орбиталь, принадлежащая гетероатому в состоянии sp^2 -гибридизации, поставляет в ароматическую систему пару электронов. Такой атом азота называют пиррольным.



пиррол



пиррольный атом N

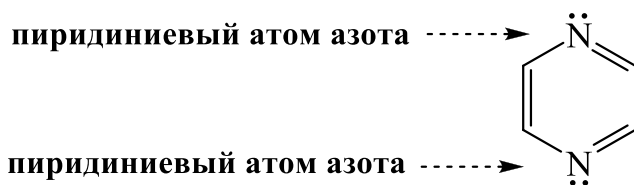
 π -система пиррола

Таким образом, пиррол является ароматическим гетероциклом, так как его π -система является замкнутой и содержит 6 π -электронов.

В молекуле 1,4-дигидропиридина присутствует атом азота, подобный пиррольному, и p - π -сопряженная система, включающая 6 π -электронов. Однако этот гетероцикл не относится к ароматическим, так как его сопряженная система не является замкнутой. Один из атомов углерода цикла находится в состоянии sp^3 -гибридизации и не имеет необходимой для участия в сопряженной системе p -орбитали.

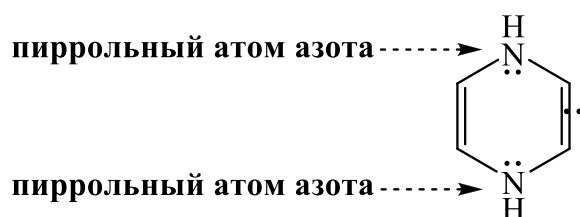
Отсутствие ароматичности подтверждается термодинамической нестабильностью и высокой реакционной способностью производных дигидропиридина, характерной для непредельных соединений.

Молекула пиазина содержит два пиридиновых атома азота, которые, как и четыре атома углерода, вносят в сопряженную систему по одному p -электрону. В результате π - π -сопряжения образуется замкнутая π -система, содержащая ароматический секстет электронов.



Ароматичность пиразина подтверждается его термодинамической стабильностью и склонностью к реакциям замещения, протекающим с сохранением ароматической системы.

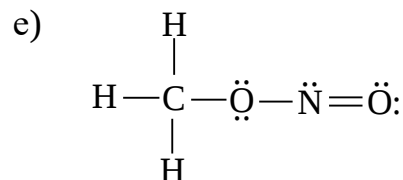
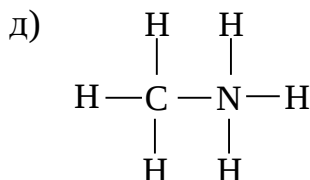
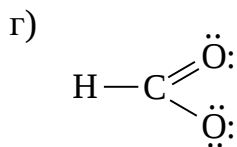
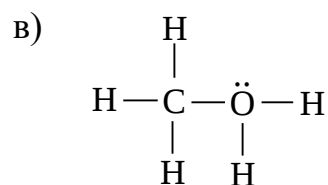
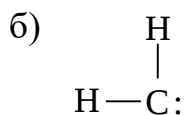
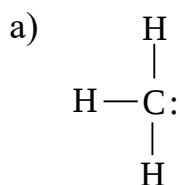
1,4-Дигидропиразин является замкнутой сопряженной системой, образованной посредством р- π -сопряжения. Его молекула содержит два пиррольных атома азота, каждый из которых поставляет в сопряженную систему по два р-электрона.



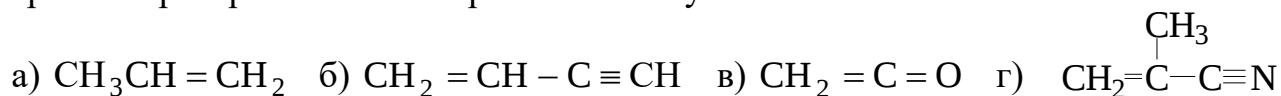
Общее число π -электронов равно 8, что не удовлетворяет правилу Хюккеля. Отсутствие ароматичности подтверждается термодинамической нестабильностью производных дигидропиразина, которые быстро окисляются на воздухе в производные ароматического гетероцикла пиразина.

Контрольные вопросы

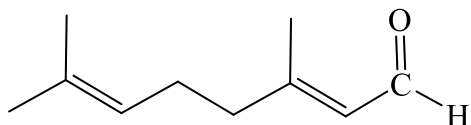
2.1. Определите заряды частиц по формулам Льюиса:



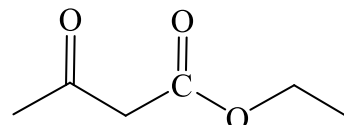
2.2. Определите тип гибридизации атомов углерода в соединениях. Укажите σ - и π -связи. Учитывая форму и направленность орбиталей атомов углерода, изобразите пространственное строение молекул.



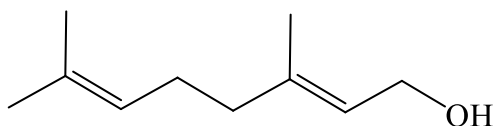
2.3. Какие соединения содержат делокализованные связи? Укажите π - π - и p - π -сопряженные системы.



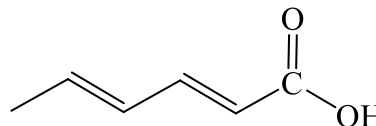
цитраль



ацетоуксусный эфир

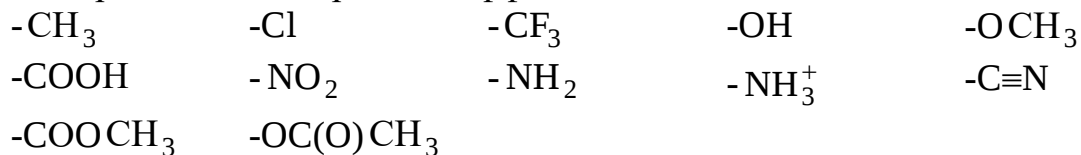


гераниол



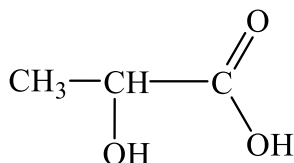
сорбиновая кислота

2.4. Определите электронные эффекты заместителей:

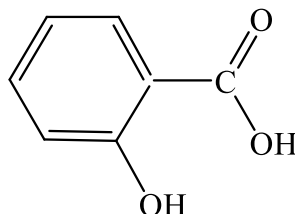


Укажите заместители, способные проявлять: а) $-\text{I}$ и $+\text{M}$ -эффекты; б) $-\text{I}$ и $-\text{M}$ -эффекты; в) только $-\text{I}$ -эффект; г) только $+\text{I}$ -эффект.

2.5. Сравните электронные эффекты заместителей в молекулах молочной и салициловой кислот.



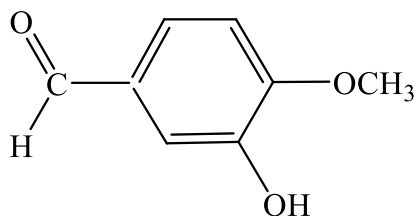
молочная кислота



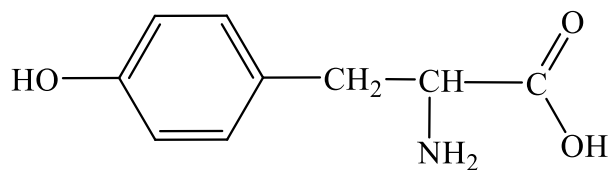
салициловая кислота

В чем причина разного влияния гидроксильной группы на распределение электронной плотности в этих соединениях?

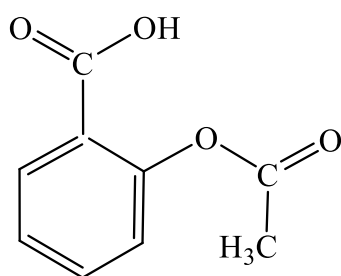
2.6. Определите направление индуктивного и мезомерного эффектов заместителей в следующих соединениях.



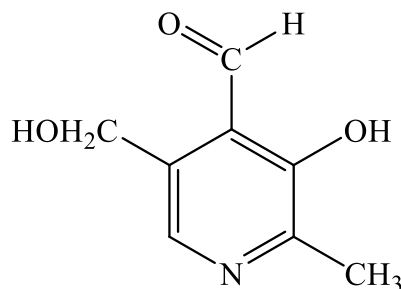
ванилин



тирозин



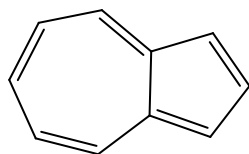
аспирин



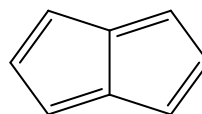
пиридоксаль

Укажите электронодонорные и электроноакцепторные заместители.

2.7. Бициклические углеводороды азулен и пентален содержат замкнутые π - π -сопряженные системы.



азулен

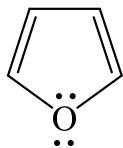


пентален

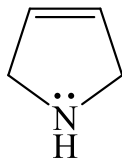
Азулен является устойчивым соединением и содержится в эфирных маслах некоторых растений (полыни, ромашки). Пентален крайне нестабилен и имеет очень короткое время жизни даже при низких температурах. Объясните различие в термодинамической устойчивости этих соединений.

2.8. Какие из приведенных гетероциклических соединений удовлетворяют правилу Хюккеля?

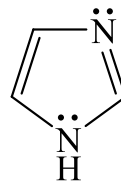
а)



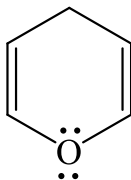
б)



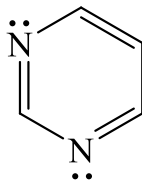
в)



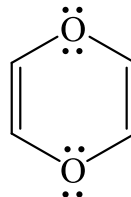
г)



д)



е)



Укажите π -дефицитные и π -избыточные ароматические гетероциклы.

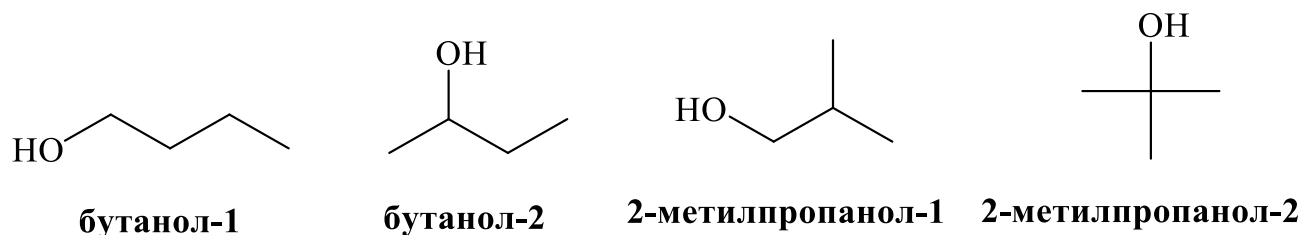
Занятие 3. ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ И СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ

ТИПОВЫЕ ЗАДАЧИ И ИХ РЕШЕНИЕ

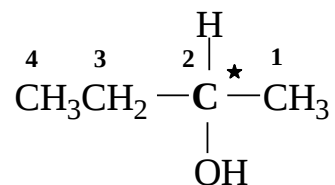
ЗАДАЧА 1

Приведите формулы изомерных спиртов состава $C_4H_{10}O$. Укажите соединения, которые могут существовать в виде энантиомеров. Постройте проекционные формулы Фишера для энантиомеров и обозначьте конфигурации хиральных центров по D,L-номенклатуре.

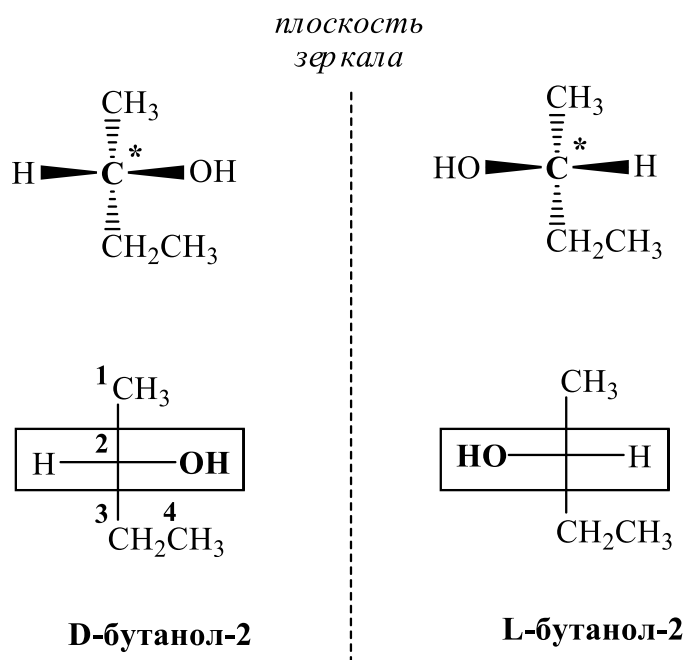
Решение. Составу $C_4H_{10}O$ соответствует 4 спирта:



В виде энантиомеров могут существовать только хиральные молекулы, которые несовместимы со своим зеркальным отображением. Критерием хиральности для большого числа молекул является наличие асимметрического атома углерода, т.е. атома, имеющего тетраэдрическую конфигурацию и связанного с четырьмя разными заместителями. Такой атом присутствует только в молекуле бутанола-2.



Для изображения энантиомеров на плоскости используют проекционные формулы Фишера. Они являются условными изображениями, в которых асимметрический атом углерода находится на пересечении вертикальной и горизонтальной линий, связывающих его с заместителями. При этом вертикальные линии считаются направленными назад, так что заместители, находящиеся сверху и внизу расположены за плоскостью проекции. Горизонтальные линии направлены вперед, а связанные с ними заместители, находящиеся слева и справа, располагаются перед плоскостью проекции.



Один и тот же энантиомер может быть спроецирован на плоскость 12 разными способами, в зависимости от его ориентации в момент построения проекции. Для определения конфигурации хирального центра относительно глицеральдегида, который был принят за конфигурационный стандарт в D,L – номенклатуре, необходимо построить стандартную проекцию Фишера. В такой проекции первый атом углерода цепи должен находиться вверху, а основная цепь атомов углерода располагаться по вертикали.

К **D**-стереохимическому ряду относят энантиомеры, у которых в стандартной проекции Фишера функциональные группы **ОН**, **NH₂**, *галоген* располагаются **справа** от вертикальной линии (как у D-глицеральдегида). К **L**-ряду относят энантиомеры, у которых перечисленные заместители располагаются **слева** от вертикальной линии (как у L-глицеральдегида).

Для бутанола-2 стандартной является проекция, в которой углеродная цепь располагается по вертикали, а вверху находится группа CH₃, имеющая первый номер в цепи. D-бутанолу-2 соответствует стандартная проекция, в которой группа ОН располагается справа от вертикальной линии. Противоположная конфигурация принадлежит L-бутанолу-2.

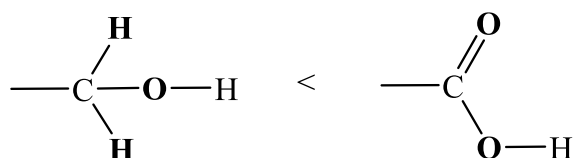
ЗАДАЧА 2

Нарисуйте тетраэдрические модели для энантиомеров серина (2-амино-3-гидроксипропановой кислоты). Назовите стереоизомеры по R,S-номенклатуре. Какой из стереоизомеров серина входит в состав белков?

Решение. Молекула серина содержит асимметрический атом углерода в положении 2. Следовательно, она хиральна и существует в виде пары энантиомеров, которые являются несовместимыми зеркальными отображениями.

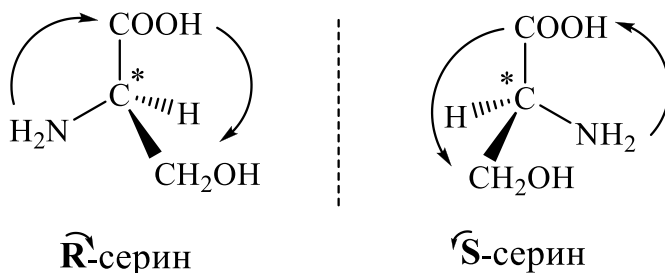


В основе R,S-системы обозначения конфигурации лежит принцип старшинства заместителей, связанных с хиральным центром. Старшинство определяется атомным номером элемента. Согласно этому принципу самым старшим заместителем является аминогруппа (${}_{7}\text{N}$), а самым младшим – водород (${}_{1}\text{H}$). Для определения порядка старшинства между группами COOH и CH₂OH, у которых непосредственно с хиральным центром связаны атомы ${}_{6}\text{C}$, необходимо сравнивать атомы второго слоя.



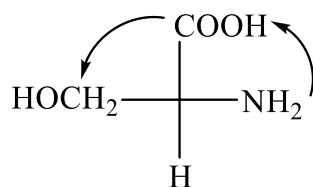
У группы CH₂OH во втором слое находятся атомы - **O, H, H**, а у карбоксильной группы атомы - **O, O, O** (атом кислорода, связанный двойной связью считается дважды). Таким образом, старшинство заместителей, связанных с хиральным центром, падает в ряду: **NH₂ > COOH > CH₂OH > H**.

Для определения конфигурации тетраэдрическую модель располагают так, чтобы младший заместитель (**H**) находился в наиболее удаленной от наблюдателя вершине тетраэдра. Если падение старшинства остальных трех заместителей происходит *по часовой стрелке*, то хиральному центру приписывают **R**-конфигурацию; при уменьшении старшинства *против часовой стрелки* – **S**-конфигурацию.



Конфигурацию хирального центра в R,S-системе можно определить также по формуле Фишера, которая должна быть построена или преобразована так, чтобы

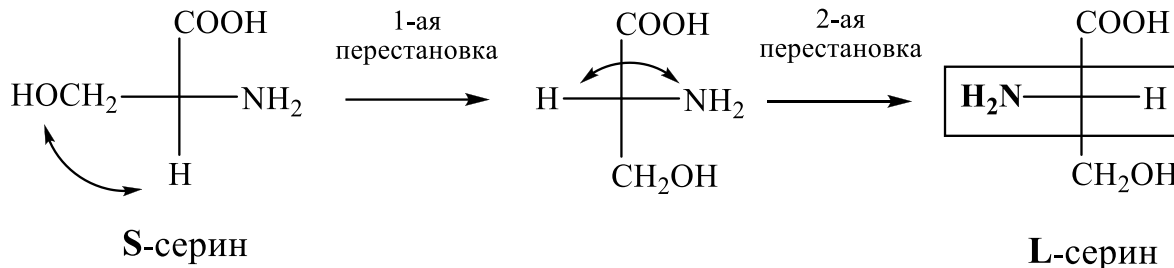
младший заместитель располагался внизу проекции. Это соответствует положению, наиболее удаленному от наблюдателя.



S-серин

В состав белков входит тот энантиомер серина, который относится к L-ряду. Для определения конфигурации хирального центра по D,L-номенклатуре необходимо использовать стандартную формулу Фишера. По правилам преобразования формул Фишера конфигурация не изменяется при четном числе перестановок заместителей у хирального центра, а также при повороте проекции на 180° в плоскости рисунка. При нечетном числе перестановок конфигурация меняется на противоположную.

Например, нестандартная проекция Фишера S-серина может быть преобразована в стандартную путем двух перестановок заместителей.

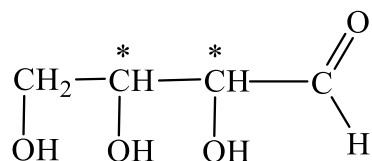


В стандартной формуле Фишера S-изомера группа NH_2 располагается слева от вертикальной линии. Таким образом, в состав белков входит S-серин, хиральный центр которого по D,L-номенклатуре имеет L-конфигурацию.

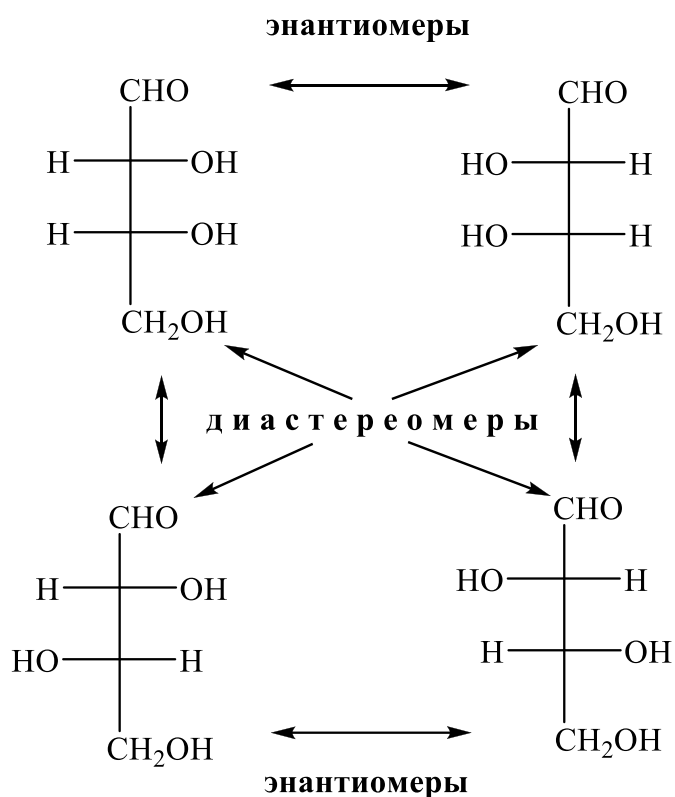
ЗАДАЧА 3

Моносахариды эритроза и треоза являются стереоизомерами 2,3,4-тригидроксипутанала. Какие виды стереоизомерии характерны для этих моносахаридов? Сравните хиральные центры в молекулах 2,3,4-тригидроксипутанала и продукта его восстановления - многоатомного спирта 1,2,3,4-бутантетраола (эритрита). Сколько стереоизомеров имеет каждое соединение?

Решение. Молекула 2,3,4-тригидроксибутанала содержит 2 асимметрических атома углерода.

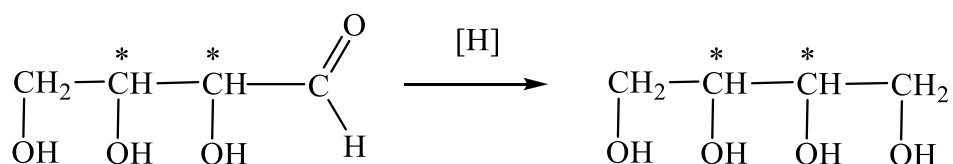


Общее число стереоизомеров может быть рассчитано по формуле 2^n , где n – число асимметрических атомов углерода, и равно 4.

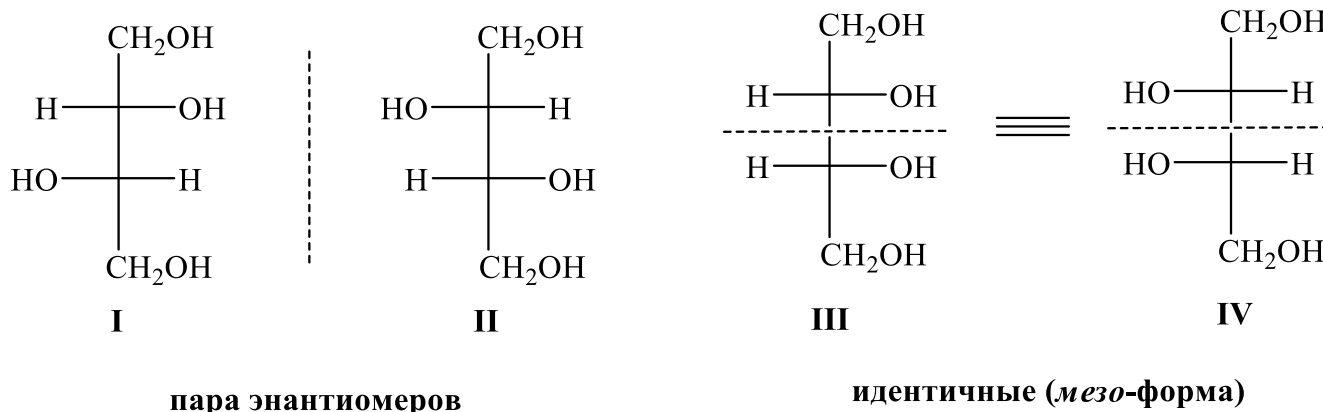


Две верхние и две нижние структуры представляют собой пары энантиомеров. Сравнение любой верхней структуры со структурой, расположенной ниже, показывает, что они не являются несовместимыми зеркальными отображениями, т.е. будут по отношению друг к другу диастереомерами.

Образующийся при восстановлении 2,3,4-тригидроксибутанала многоатомный спирт, также содержит 2 асимметрических атома углерода:



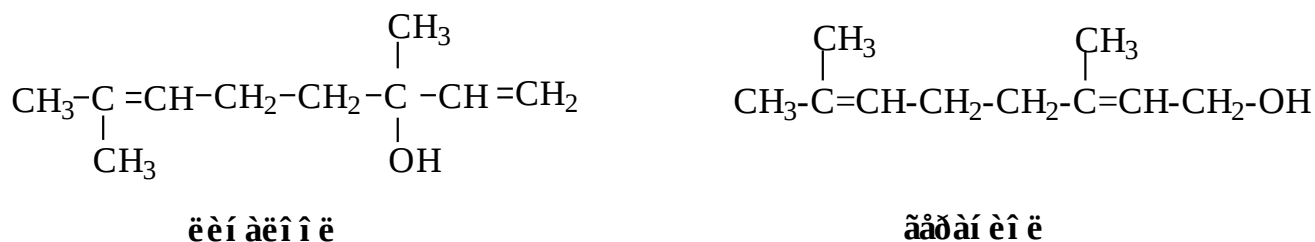
Сравнение четырех формул Фишера для 1,2,3,4-бутантетраола показывает, что структуры I и II являются несовместимыми зеркальными отображениями, т.е. энантиомерами. Структуры III и IV являются идентичными, так как могут быть совмещены при повороте одной из проекций на 180^0 в плоскости рисунка. Таким образом, число стереоизомеров 1,2,3,4-бутантетраола равно 3. Это пара энантиомеров (I и II) и мезо-форма, которая является их диастереомером.



Мезо-форма содержит асимметрические атомы углерода, но является ахиральной, так как имеет плоскость симметрии. Отсутствие плоскости симметрии является необходимым условием хиральности.

ЗАДАЧА 4

Какие виды стереоизомерии характерны для гераниола и линалоола – спиртов ряда терпеноидов, входящих в состав эфирных масел растений?

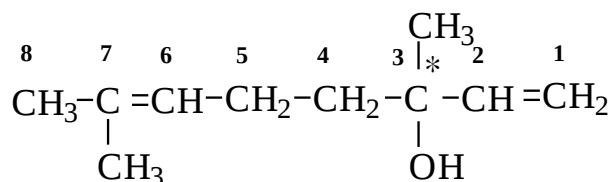


Сколько стереоизомеров имеет каждое соединение? Обозначьте конфигурацию гераниола по Z,E-номенклатуре.

Решение. Существует два вида стереоизомерии – энантиомерия и диастереомерия. Энантиомерия характерна для молекул, содержащих асимметрический атом углерода. Если асимметрических атомов несколько, то наряду с энантиомерией, возникает σ -диастереомерия, т.е. появляются стереоизомеры которые не являются оптическими антиподами. Причиной

диастереомерии может быть также присутствие в молекуле двойной связи углерод-углерод при условии неидентичности заместителей, связанных с каждым атомом углерода двойной связи. Алкены и их производные с общей формулой $ABC=CDE$ могут существовать в виде π -диастереомеров, если $A \neq B$ и $D \neq E$.

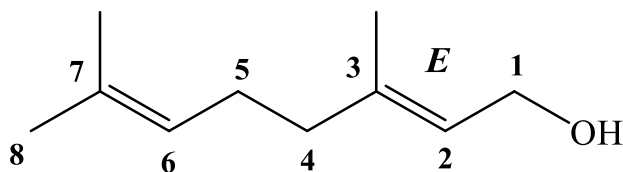
Молекула линалоола содержит асимметрический атом углерода в положении 3 и имеет энантиомеры.



Обе двойные связи линалоола содержат идентичные заместители у одного из ненасыщенных атом углерода (атомы H в положении 1 и группы CH_3 у атома углерода в положении 7), что делает невозможным существование π -диастереомеров. Таким образом, для линалоола характерна только энантиомерия, а число стереоизомеров равно $2^1=2$.

Гераниол не имеет энантиомеров и σ -диастереомеров, так как не содержит асимметрических атомов углерода. Однако наличие разных заместителей у атомов углерода двойной связи в положении 3 приводит к существованию π -диастереомеров. Таким образом, для гераниола характерна только π -диастереомерия, а число стереоизомеров равно 2.

В основе Z,E-номенклатуры, используемой для обозначения конфигурации π -диастереомеров, лежит принцип старшинства заместителей. В парах заместителей, связанных с каждым из атомов углерода двойной связи, определяют старший. Если старшие заместители из каждой пары находятся по одну сторону двойной связи, то конфигурацию обозначают латинской буквой **Z**-. Если старшие заместители располагаются по разные стороны двойной связи, то для обозначения конфигурации используется буква **E**-.



В молекуле гераниола старшие заместители, связанные с ненасыщенными атомами углерода в положениях 2 (CH_2OH) и 3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$) располагаются по разные стороны плоскости двойной связи, что соответствует E-конфигурации.

Контрольные вопросы

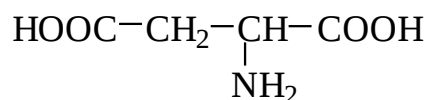
3.1. Дайте определения следующим понятиям: а) конформация; б) конфигурация; в) асимметрический атом углерода; г) хиральная молекула; д) энантиомеры; е) диастереомеры; ж) рацемат.

3.2. Приведите структурные формулы спиртов состава $C_5H_{12}O$. Укажите изомеры, содержащие асимметрический атом углерода.

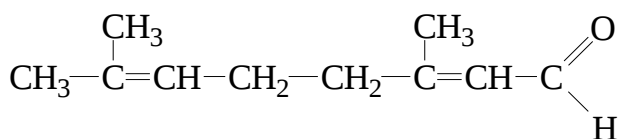
3.3. Приведите структурные формулы алкенов состава C_5H_{10} . Выберите среди них соединения, для которых характерна π -диастереомерия (геометрическая изомерия).

3.4. Определите, какие виды стереоизомерии (энантиомерия, σ -диастереомерия, π -диастереомерия) характерны для следующих соединений:

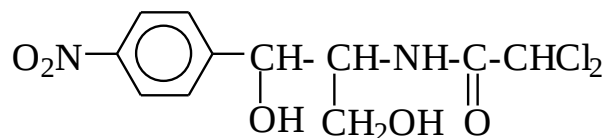
а) аспарагиновая кислота



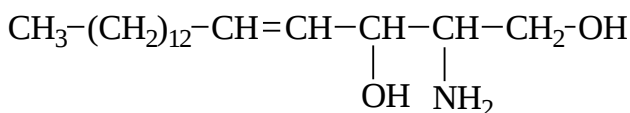
б) цитраль



в) левомицетин



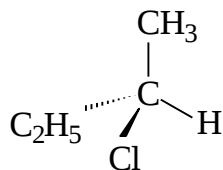
г) сфингозин



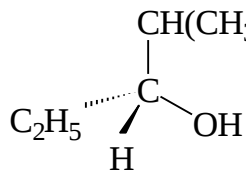
Сколько стереоизомеров возможно для каждой структуры?

3.5. Сформулируйте правила построения и преобразования проекционных формул Фишера. Приведите стандартные проекции Фишера для следующих структур и обозначьте относительную конфигурацию хиральных центров, используя D,L-номенклатуру:

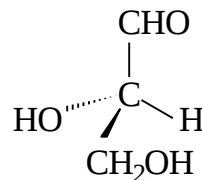
а)



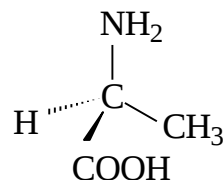
б)



в)



г)



3.6. Нарисуйте проекционные формулы Фишера для соединений: а) D-2-хлорбутана; б) L-2-пентанола; в) L-1-бром-2-пропанола; г) D-молочной (2-гидроксипропановой) кислоты.

3.7. Сформулируйте правила R,S-номенклатуры для обозначения конфигурации асимметрического атома углерода. Расположите заместители в порядке уменьшения их старшинства: а) H, Cl, OH, CH_3 , NH_2 ; б) CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$

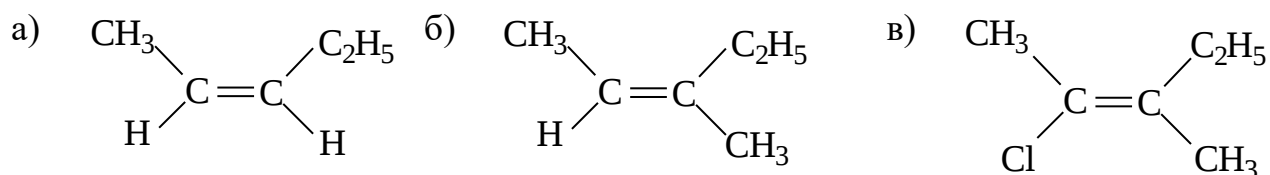
, $i\text{-C}_3\text{H}_7$; в) CHO , CH_2OH , COOH , CH_3 . Обозначьте по R, S-системе конфигурации хиральных центров соединений, приведенных в задаче 3.5.

3.8. Напишите формулу галогензамещенного спирта состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{BrO}$, содержащего два хиральных атома углерода. Постройте стандартные формулы Фишера для его стереоизомеров. Укажите пары энантиомеров и диастереомеров. В чем сходство и различие в свойствах этих стереоизомеров?

3.9. Напишите формулу двухатомного спирта состава $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$, содержащего два хиральных атома углерода. Постройте стандартные формулы Фишера для его стереоизомеров. Укажите пары энантиомеров, диастереомеров и мезо-форму.

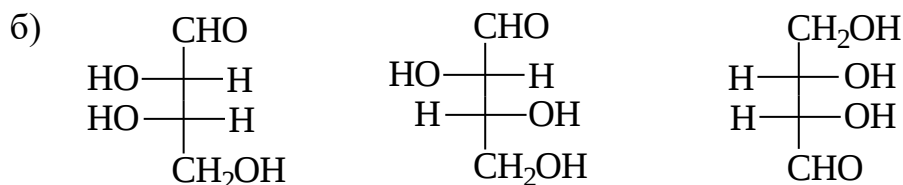
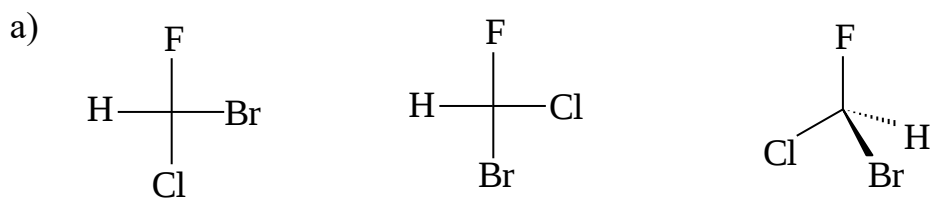
3.10. Постройте проекционные формулы Фишера для стереоизомеров 2-амино-3-метилпентановой кислоты (изолейцина). Укажите пары энантиомеров и диастереомеров. Какому стереоизомеру изолейцина соответствует (2S,3S)-2-амино-3-метилпентановая кислота, входящая в состав белков?

3.11. Обозначьте конфигурацию следующих соединений по Z,E-номенклатуре:

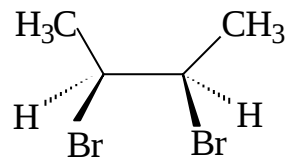
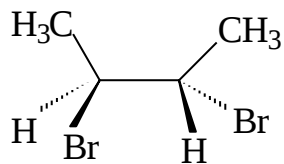
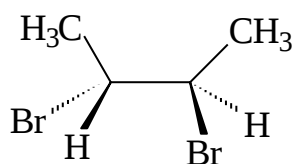


3.12. Бомбикол - феромон тутового шелкопряда - представляет собой 10(E),12(Z)-гексадекадиен-1. Приведите формулу, отражающую его пространственное строение.

3.13. Установите, какие из следующих структур являются по отношению друг к другу идентичными, энантиомерами или диастереомерами:



в)



3.14. По каким из перечисленных свойств могут отличаться энантиомеры: а) температура плавления; б) растворимость в этаноле; в) растворимость в D-бутаноле-2; г) плотность; д) знак удельного вращения; е) токсичность; ж) форма кристаллов? Какие из перечисленных свойств различны для чистого энантиомера и рацемата?

Занятие 4. КИСЛОТНЫЕ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Объекты и средства исследования: Этанол безводный, глицерин, бензойная кислота, фенол, анилин, диэтиламин, антраниловая (*орто*-аминобензойная) кислота, 10%-ные водные растворы гидрокарбоната натрия, гидроксида натрия, сульфата меди и соляной кислоты,; 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина, натрий металлический, универсальная индикаторная бумага.

Опыт 4.1. Получение этилата натрия и его гидролиз

В сухую пробирку помещают 1 мл абсолютного этанола и вносят небольшой кусочек металлического натрия. Наблюдают выделение водорода и образование белого осадка этилата натрия. В реакционную смесь добавляют 1 каплю спиртового раствора фенолфталеина и несколько капель воды. Наблюдают изменение окраски индикатора.

Опыт 4.2. Получение глицерата меди

В пробирку наливают 1-2 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия и несколько капель 10%-ного раствора сульфата меди. При этом выпадает осадок гидроксида меди (II). Затем в пробирку добавляют 1-2 капли глицерина и взбалтывают. Осадок растворяется и раствор окрашивается в темно-синий цвет, что указывает на образование глицерата меди.

Опыт 4.3. Кислотные свойства фенола

В две пробирки вносят по 2 мл воды и несколько кристалликов фенола и встряхивают. К образовавшейся эмульсии в одну из пробирок добавляют несколько капель 10%-ного раствора гидрокарбоната натрия, в другую - несколько капель 10%-ного раствора гидроксида натрия. Отмечают, в какой из пробирок происходит растворение фенола. К образовавшемуся раствору добавляют несколько капель 10%-ного раствора HCl. Наблюдают выделение из раствора фенола в виде не смешивающейся с водой жидкости.

Опыт 4.4. Кислотные свойства бензойной кислоты

В две пробирки помещают по 0,1 г бензойной кислоты. В одну из пробирок добавляют 10%-ный раствор гидрокарбоната натрия, в другую - 10%-ный раствор гидроксида натрия и встряхивают до полного растворения осадка. Полученные растворы подкисляют несколькими каплями 10%-ной соляной кислоты. Наблюдают выделение осадка бензойной кислоты.

Опыт 4.5. Основные свойства алифатических и ароматических аминов

4.5.а. В две пробирки наливают по 2 мл воды. В первую пробирку добавляют несколько капель анилина, во вторую - несколько капель диэтиламина и встряхивают. Сравнивают растворимость анилина и диэтиламина в воде. По 1 капле содержимого каждой пробирки наносят на полоску универсальной индикаторной бумаги. Определяют pH растворов анилина и диэтиламина.

4.5.6. К эмульсии анилина в воде добавляют несколько капель 10%-ного раствора соляной кислоты. Образовавшийся прозрачный раствор подщелачивают добавлением нескольких капель 10%-ного раствора гидроксида натрия. Наблюдают выделение анилина в виде не смешивающейся с водой жидкости.

Опыт 4.6. Амфотерные свойства *орто*-аминобензойной кислоты

В две пробирки вносят по 0,1 г *о*-аминобензойной кислоты. Затем в одну пробирку добавляют 10%-ный раствор гидроксида натрия, в другую - 10%-ный раствор HCl до образования прозрачных растворов.

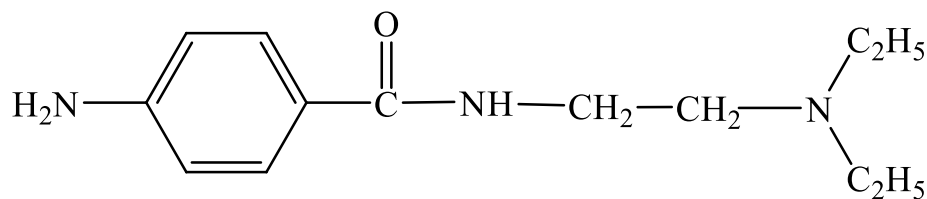
Контрольные вопросы

4.1. Ацетилсалициловая кислота $\text{o-CH}_3\text{C(O)OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (аспирин) обладает низкой растворимостью в воде, но хорошо растворяется в водном растворе гидрокарбоната натрия, что используется для получения водорастворимой формы этого лекарственного препарата. Какой химический процесс при этом происходит? Будет ли растворяться в водном растворе гидрокарбоната натрия фениловый эфир салициловой кислоты $\text{o-HOC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_5$ (салол)?

4.2. Сравните кислотность в водных растворах в следующих группах кислот Бренстеда: а) метанол, метантиол, метиламин; б) вода, фенол, этанол, уксусная кислота; в) фенол, *пара*-крезол (4-метилфенол), *пара*-нитрофенол, пикриновая кислота (2,4,6-тринитрофенол).

4.3. Сравните кислотность следующих замещенных бензойных кислот: а) *пара*-метилбензойная; б) *пара*-нитробензойная; в) *пара*-хлорбензойная. Отнесите значения pK_a (4,47; 3,99; 3,43) к указанным соединениям.

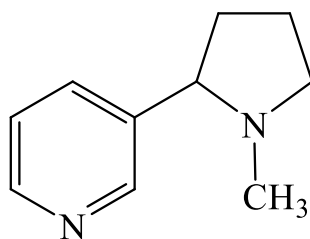
4.4. Лекарственный препарат новокаинамид используется в виде растворимого в воде гидрохлорида. Укажите основные центры в молекуле новокаинамида. Определите основной центр, по которому происходит протонирование.



4.5. Сравните основность в водных растворах в следующих группах оснований: а) аммиак, этиламин, диэтиламин; б) метиламин, анилин, дифениламин; в) анилин, *п*-толуидин (4-метиланилин), *п*-нитроанилин.

4.6. Объясните соотношение основностей в следующих парах аммониевых оснований: а) пиперидин ($\text{pK}_{\text{BH}^+}=11,12$), пиридин ($\text{pK}_{\text{BH}^+}=5,23$); б) пирролидин ($\text{pK}_{\text{BH}^+}=11,27$), пиррол ($\text{pK}_{\text{BH}^+}=-0,28$).

4.7. Никотин – токсичный алкалоид, содержащийся в листьях табака (до 8%).



НИКОТИН

Какие гетероциклы входят в состав молекулы никотина? Какой атом азота этого алкалоида обладает большей основностью и протонируется в первую очередь при образовании гидрохлорида?

4.8. Предложите методы разделения следующих соединений, основываясь на различии в их кислотно-основных свойствах: а) анилин и фенол; б) фенол и бензиловый спирт; в) фенол и бензойная кислота; г) бензойная и *пара*-аминобензойная кислоты.

4.9. Укажите соединения, молекулы которых ассоциированы за счет образования водородных связей: а) C_2H_5OH ; б) CH_3OCH_3 ; в) C_2H_5SH ; г) CH_3CHO ; д) CH_3COOH ; е) CH_3COOCH_3 ; ж) CH_3NH_2 ; з) $(CH_3)_3N$; и) CH_3CONH_2 .

4.10. Учитывая возможность образования межмолекулярных или внутримолекулярных водородных связей, объясните соотношения температур кипения в следующих группах соединений: а) этанол (т.кип. $78^\circ C$), диметиловый эфир (т.кип. $-24^\circ C$); б) метиламин (т.кип. $-6^\circ C$), метанол (т.кип. $64,5^\circ C$); в) фуран (т.кип. $32^\circ C$), пиррол (т.кип. $131^\circ C$), имидазол (т.кип. $256^\circ C$); г) *о*-нитрофенол (т.кип. $216^\circ C$), *п*-нитрофенол (т.кип. $279^\circ C$).

4.11. Среди приведенных ниже частиц выберите кислоты Льюиса и основания Льюиса: а) F^- ; б) BF_3 ; в) CH_3O^- ; г) Hg^{2+} ; д) CH_3OCH_3 ; е) NH_4^+ ; ж) $ZnCl_2$. Приведите схемы реакций кислотно-основных взаимодействий между частицами а) и б), б) и д).

4.12. Используя принцип жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО), предскажите, какие соли – бромид ртути (II), хлорид алюминия, хлорид серебра, хлорид магния – лучше растворяются в диэтиловом эфире.

Занятие 5. ПРЕДЕЛЬНЫЕ И НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Объекты и средства исследования: Октан, 1-децен, 10%-ный раствор брома в хлороформе, бромная вода, карбид кальция, универсальная индикаторная бумага, 5%-ный раствор карбоната натрия, 2Н раствор серной кислоты, 1%-ный раствор перманганата калия, 1%-ный раствор нитрата серебра, 5%-ный раствор аммиака. УФ-лампа, водяная баня.

Опыт 5.1. Бромирование предельных углеводородов

В две пробирки помещают по 2 мл октана или другого жидкого алкана и добавляют в каждую из них по 3 капли 10%-ного раствора брома в хлороформе. Одну пробирку оставляют в темном месте (или оборачивают черной бумагой), другую помещают под источник УФ-света или прямые солнечные лучи. В каждую из пробирок вносят полоску универсальной индикаторной бумаги. Отмечают изменение окраски индикатора.

Опыт 5.2. Бромирование непредельных углеводородов

В пробирку помещают 0,5 мл 1-децена или другого жидкого алкена, добавляют 2 капли 10%-ного раствора брома в хлороформе и встряхивают. Наблюдают обесцвечивание раствора брома. Затем в пробирку опускают полоску универсальной индикаторной бумаги, смоченную дистиллированной водой. Отмечают, происходит ли изменение окраски индикатора.

Опыт 5.3. Окисление непредельных углеводородов перманганатом калия

В пробирку наливают 0,5 мл 1-децена или другого жидкого алкена, добавляют 0,5 мл 5%-ного раствора карбоната натрия, 3-5 капель 1%-ного раствора перманганата калия и энергично встряхивают. Наблюдают обесцвечивание раствора перманганата калия.

Опыт 5.4. Действие перманганата калия на непредельные углеводороды

В пробирку помещают 0,5 мл гексана или другого жидкого алкана, добавляют 0,5 мл 2Н раствора серной кислоты и 3-5 капель 1%-ного раствора перманганата калия. Смесь нагревают водяной бане. Отмечают, наблюдается ли исчезновение малиновой окраски перманганата калия.

Опыт 5.5. Получение ацетилен и его свойства

В пробирку помещают несколько кусочков твердого карбида кальция, добавляют около 1 мл воды и быстро закрывают пробкой с газоотводной трубкой.

Конец газоотводной трубки опускают в пробирку с бромной водой, наблюдают обесцвечивание раствора.

В другую пробирку наливают по 1 мл раствора перманганата калия и карбоната натрия. Через полученный раствор пропускают ацетилен. Наблюдают обесцвечивание раствора и выделение коричневого осадка оксида марганца (IV).

В пробирку наливают 2 мл 1%-ного раствора нитрата серебра и добавляют по каплям раствор аммиака до полного растворения образовавшегося осадка. В полученный раствор пропускают ацетилен. Наблюдают выделение осадка ацетиленида серебра. Полученный осадок отфильтровывают, промывают водой и отжимают в фильтровальной бумаге. Небольшое количество осадка переносят на кусочек фильтровальной бумаги и осторожно нагревают на асбестовой сетке. Ацетиленид разлагается со взрывом.

Контрольные вопросы

5.1. Какой продукт образуется преимущественно при бромировании изооктана (2,2,4-триметилпентана)? Обоснуйте ряд реакционных способностей С-Н-связей в алканах (*трет*-С-Н > *втор*-С-Н > *перв*-С-Н) в реакциях свободнорадикального замещения.

5.2. Установите строение алкана состава C_5H_{12} , если известно при его хлорировании образуется 4 изомерных монохлоралкана. Какой продукт образуется преимущественно при бромировании этого алкана? Какой процесс, хлорирование или бромирование характеризуется большей региоселективностью и почему?

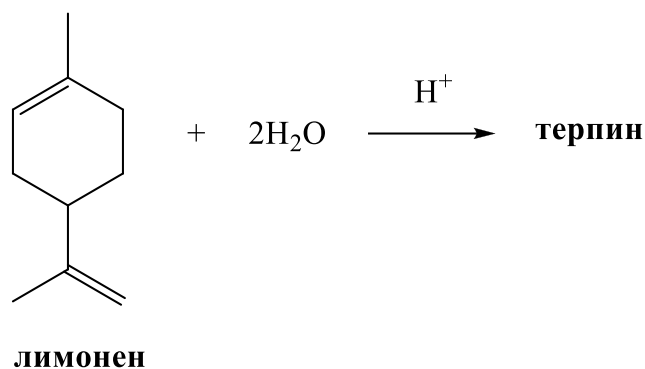
5.3. Сравните реакционную способность этилена, пропена и 2-метилпропена в реакциях электрофильного присоединения. Какие продукты образуются при гидрохлорировании каждого из этих соединений? Дайте обоснование правилу Марковникова, рассмотрев механизм реакций.

5.4. Предложите способы получения следующих галогенпроизводных из пропена: а) 2-бромпропан; б) 1-бромпропан; в) 3-бромпропен; г) 1,2-дибромпропан; д) 2,2-дибромпропан.

5.5. Взаимодействие бутадиена-1,3 с 1 моль брома приводит к образованию двух продуктов. Объясните состав продуктов, рассмотрев механизм реакции. Сколько продуктов может образоваться при присоединении 1 моль брома к изопрену?

5.6. Расположите в ряд по уменьшению реакционной способности в реакциях гидратации следующие непредельные соединения: пропен, акриловую (пропеную) кислоту, кротоновую (*транс*-2-бутеновую) кислоту. Какие продукты образуются при их гидратации?

5.7. Углеводород лимонен содержится в лимонном масле. При полной гидратации лимонена в кислой среде образуется двухатомный спирт терпин, который применяется при лечении бронхита. Какое химическое строение имеет терпин?



5.8. Предложите методы превращения фумаровой (*транс*-1,2-этендикарбоновой) кислоты в следующие соединения: а) яблочную (2-гидроксипутандиовую) кислоту; б) винную (2,3-дигидроксипутандиовую) кислоту.

5.9. Приведите уравнения реакций, с помощью которых можно различить следующие соединения: а) гексан и 1-гексен; б) 1-бутен и 1-бутин; в) 1-бутин и 2-бутин.

5.10. Установите строение углеводорода состава C₄H₆, если известно, что 1 моль углеводорода присоединяет 2 моль брома. При взаимодействии с раствором гидроксида диамминсеребра выпадает белый осадок, а при взаимодействии с водой в присутствии солей ртути (II) и серной кислоты образуется 2-бутанон.

Занятие 6. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Объекты и средства исследования: Бензол, толуол, анилин, нафталин, 10%-ный раствор брома в хлороформе, бромная вода, железные опилки, универсальная индикаторная бумага, 2Н раствор серной кислоты, 2%-ный раствор перманганата калия, конц. раствор гидроксида натрия; УФ-лампа, водяная баня.

Опыт 6.1. Бромирование бензола

В две сухие пробирки, снабженные пробкой с прямой газоотводной трубкой, помещают по 1 мл бензола, добавляют по 1 мл 10%-ного раствора брома в хлороформе. Во вторую пробирку вносят на кончике шпателя немного железных опилок. Обе пробирки нагревают на кипящей водяной бане в течение 5 минут. Признаком протекания реакции является исчезновение окраски брома и выделение бромоводорода, который можно обнаружить по изменению цвета полоски универсальной индикаторной бумажки, поднесенной к отверстию воздушного холодильника. Отмечают, в какой из пробирок происходит взаимодействие.

Опыт 6.2. Бромирование анилина

В пробирку помещают 2 мл воды, 1 каплю анилина, хорошо встряхивают и добавляют несколько капель бромной воды. Наблюдают исчезновение окраски брома и образование белого осадка триброманилина.

Опыт 6.3. Бромирование толуола в боковую цепь

В две пробирки помещают по 2 мл толуола и добавляют в каждую из них по 3 капли 10%-ного раствора брома в хлороформе. Одну пробирку оставляют в темном месте (или оборачивают черной бумагой), другую помещают под источник УФ-света или прямые солнечные лучи. В каждую из пробирок вносят полоску универсальной индикаторной бумаги. Отмечают исчезновение окраски брома и изменение окраски индикатора.

Опыт 6.4. Бромирование нафталина

В сухую пробирку помещают 0,2 г нафталина и 2 мл 10%-ного раствора брома в хлороформе. Содержимое пробирки энергично встряхивают. После растворения нафталина и обесцвечивания раствора в пробирку опускают смоченную дистиллированной водой полоску универсальной индикаторной бумаги. Наблюдают изменение окраски индикатора.

Опыт 6.5. Окисление толуола перманганатом калия

В пробирку помещают 0,5 мл толуола, добавляют 0,5 мл 2Н раствора серной кислоты и 3-5 капель 2%-ного раствора перманганата калия. Смесь нагревают на кипящей водяной бане до исчезновения малиновой окраски перманганата калия.

Опыт 6.6. Действие перманганата калия на бензол

Опыт проводят аналогично оп. 6.5, взяв вместо толуола бензол. Отмечают, происходит ли обесцвечивание раствора перманганата калия.

Опыт 6.7. Окисление нафталина

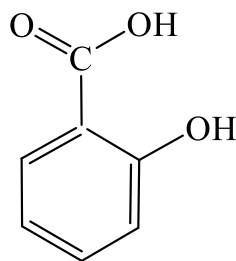
В пробирку, снабженную пробкой с прямой газоотводной трубкой, помещают 1 лопаточку нафталина, 20 капель 2%-ного раствора перманганата калия, добавляют 1 мл воды и 10 капель концентрированного раствора гидроксида натрия. Пробирку нагревают сначала в пламени горелки, а затем на кипящей водяной бане. Отмечают исчезновение малиновой окраски раствора и образование коричневого осадка оксида марганца (IV).

Контрольные вопросы

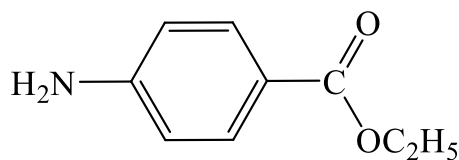
6.1. Сравните реакционную способность бензола, толуола и бензойной кислоты в реакциях электрофильного замещения. Напишите уравнения реакций нитрования этих соединений и объясните состав продуктов. Предложите схему синтеза м-нитробензойной кислоты из толуола и неорганических реагентов.

6.2. В каких условиях надо проводить бромирование толуола, чтобы получить: а) бензилбромид; б) *орто*- и *пара*-бромтолуолы? Приведите уравнения и механизмы реакций. Объясните направление и региоселективность радикального и электрофильного замещения в толуоле.

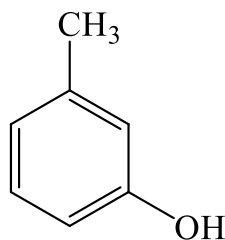
6.3. Укажите примеры согласованного и несогласованного влияния заместителей на направление электрофильного замещения в ароматическом кольце.



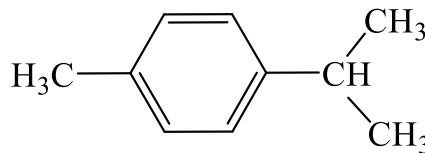
салициловая кислота



анестезин



м-крезол

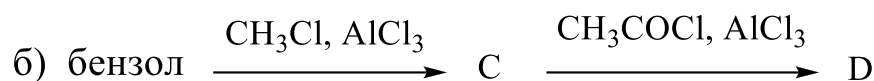


п-цимол

Какие продукты образуются при бромировании этих соединений в ароматическое кольцо?

6.4. Тимол (2-изопропил-5-метилфенол) является промежуточным продуктом в промышленном синтезе ментола. Предложите способы получения тимола алкилированием *m*-крезола. Какой продукт выпадает в виде белого осадка при взаимодействии тимола с избытком бромной воды?

6.5. Ацилирование аренов по Фриделю-Крафтсу используют для синтеза ароматических кетонов. Одинаковое или разное строение будут иметь кетоны, полученные по схемам а и б?



6.6. Предложите способы получения кумола (изопропилбензола) алкилированием бензола. Укажите условия проведения реакций и приведите их механизм. Какой гидропероксид образуется в результате автоокисления кумола кислородом воздуха? Объясните причины региоселективности процесса свободнорадикального окисления кумола.

6.7. Установите строение ароматического углеводорода состава C_9H_{12} , если известно, что при окислении его перманганатом калия в кислой среде образуется терефталевая (1,4-бензолдикарбоновая кислота). Напишите уравнение реакции.

Занятие 7. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ, СПИРТЫ, ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Объекты и средства исследования: Этанол, 2-пропанол, 2-метил-2-пропанол, хлорбензол, бензилхлорид, диэтиловый эфир, реактив Лукаса (раствор 110 г безводного хлорида цинка в 100 мл концентрированной соляной кислоты), 5%-ный раствор нитрата серебра, 1%-ный раствор перманганата калия, бромная вода, серная кислота конц., оксид алюминия, хромовая смесь (из 50 мл 10%-ного раствора серной кислоты и 100 мл 10%-ного раствора дихромата калия), раствор 2,4-динитрофенилгидразина (3 г 2,4-динитрофенилгидразина растворяют в смеси 20 мл воды и 20 мл концентрированной серной кислоты, разбавляют водой до объема 100 мл и фильтруют), реактив Фелинга (раствор №1: 2 г сульфата меди в 50 мл воды; раствор №2: 10 г сегнетовой соли и 7,5 г гидроксида натрия в 50 мл воды; перед использованием смешивают равные объемы обоих растворов), 10%-ный раствор иодида калия.

Опыт 7.1. Замещение галогена в ароматическом кольце и в боковой цепи

В одну пробирку помещают 3 капли хлорбензола, в другую - 3 капли бензилхлорида, добавляют в каждую пробирку по 5 капель воды и нагревают до кипения. К горячим растворам в каждую из пробирок добавляют по 1-2 капли раствора нитрата серебра. Наблюдают образование осадка хлорида серебра в одной из пробирок.

Опыт 7.2. Замещение гидроксильной группы на галоген в первичных, вторичных и третичных спиртах

В три пробирки наливают по 1 мл реактива Лукаса, а затем добавляют в первую - 5 капель этанола, во вторую - 5 капель 2-пропанола, в третью - 5 капель 2-метил-2-пропанола. Содержимое пробирок энергично встряхивают и оставляют при 25-30°C на 3-5 мин. О начале реакции судят по помутнению раствора вследствие образования нерастворимого в воде галогенпроизводного. Отмечают время, за которое происходит помутнение раствора в каждой пробирке.

Опыт 7.3. Получение этилена

В пробирку помещают 1 мл этанола, 3 мл конц. серной кислоты и немного оксида алюминия. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой, закрепляют в лапке штатива и осторожно нагревают в пламени горелки. При этом реакционная смесь темнеет и начинает выделяться газ.

Не прекращая нагревания, конец газоотводной трубки опускают поочередно в заранее приготовленные пробирки: одну - с бромной водой, другую - с раствором KMnO_4 , подщелаченным раствором соды. Наблюдают изменение окраски растворов.

Опыт 7.4. Получение диэтилового эфира

В пробирку наливают 1 мл этанола и небольшими порциями, взбалтывая, добавляют 1 мл конц. серной кислоты. Затем смесь осторожно нагревают до начала кипения. Прекратив нагревание, к смеси осторожно добавляют еще 5-10 капель этанола. При этом появляется характерный запах диэтилового эфира.

Опыт 7.5. Окисление первичных и вторичных спиртов дихроматом калия

7.5.а. В пробирку помещают 2 мл этанола и 5 мл хромовой смеси. Наблюдают изменение окраски раствора и появление характерного запаха ацетальдегида (запах прелых яблок). Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опускают в пробирку-приемник с 3 мл воды, помещенную в стакан с холодной водой. Реакционную смесь в пробирке кипятят с течение трех минут, собирая дистиллят в приемник. Содержимое пробирки-приемника делят на две части. К одной части дистиллята добавляют раствор 2,4-динитрофенилгидразина. Наблюдают выпадение оранжевого осадка 2,4-динитрофенилгидразона. К другой части дистиллята добавляют несколько капель реактива Фелинга и нагревают до появления желтого осадка оксида меди (I).

7.5.б. Опыт проводят аналогично предыдущему, взяв вместо этанола 2-пропанол. Наблюдается ли образование желтого осадка оксида меди (I) при нагревании продукта окисления с реактивом Фелинга?

Опыт 7.6. Определение гидропероксидов в диэтиловом эфире

В пробирку наливают 4-5 капель диэтилового эфира, добавляют к нему 2-3 капли 10%-ного раствора иодида калия, 2 капли 10%-ного раствора соляной кислоты и встряхивают. При наличии пероксидов эфир окрашивается в желтый цвет вследствие выделения свободного йода.

Контрольные вопросы

7.1. Назовите галогеналкан и нуклеофильный реагент, при взаимодействии которых образуются следующие продукты:

- а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{N}$; б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$; в) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
 г) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; д) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5$ е) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$

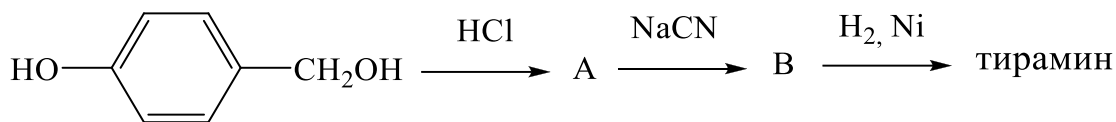
Напишите уравнения реакций.

7.2. Для гидролиза бромметана, бромэтана и 2-бромпропана были определены относительные скорости замещения 428:34:1 соответственно. С каким механизмом $\text{S}_{\text{N}}1$ или $\text{S}_{\text{N}}2$ согласуются эти результаты?

7.3. 3-Хлорэтен (аллилхлорид) легко гидролизуется водой при нагревании. Гидролиз 1-хлорпропана водой протекает очень медленно и ускоряется при добавлении щелочи. Хлорэтен (винилхлорид) не вступает в реакцию гидролиза. Объясните причины разного отношения этих галогенпроизводных к гидролизу.

7.4. Объясните, почему в реакциях галогеноводородов со спиртами реакционная способность спиртов уменьшается в следующем порядке: бензиловый > аллиловый > *трет*-бутиловый > изопропиловый.

7.5. Тирамин – биогенный амин, образующийся в организме при декарбоксилировании аминокислоты тирозин. Синтез тирамина можно осуществить по следующей схеме:

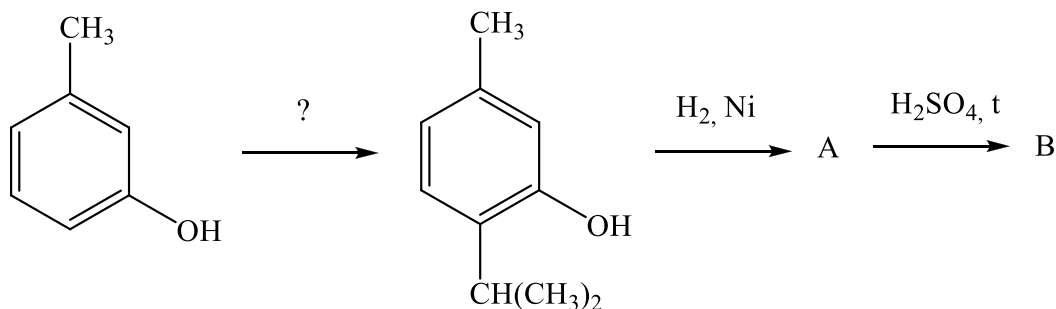


Каково химическое строение тирамина и промежуточных продуктов А и В?

7.6. Биологически активный аминспирт холин может быть получен взаимодействием триметиламина с 2-хлорэтанолом. Напишите уравнение реакции получения холина и объясните, по какому механизму она протекает.

7.7. Напишите схемы реакций дегидратации 2-бутанола и 2-метил-2-пропанола. Какой из этих спиртов легче подвергается дегидратации и почему?

7.8. Напишите уравнения реакций в соответствии со схемой превращений:



7.9. Ментол (1-изопропил-4-метилциклогексанол) – спирт ряд терпенов, обладающий антисептическим и успокаивающим действием. Напишите уравнение реакции окисления ментола хромовой смесью и укажите, к какому классу относится продукт реакции.

7.10. Диизопропиловый эфир подвержен автоокислению в большей степени, чем диэтиловый эфир и дает гидропероксид даже при хранении в темноте. Какой гидропероксид при этом образуется? Чем объясняется повышенная склонность диизопропилового эфира к автоокислению?

7.11. Какие химические тесты нужно использовать для того, чтобы различить соединения в каждой из следующих пар: а) 2-бутанол и метил-*n*-пропиловый эфир; б) пропанол-2 и глицерин; в) фенол и циклогексанол.

7.12. Установите строение соединения состава $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, которое реагирует с металлическим натрием, при окислении дает кетон, а при дегидратации – 2-метилбутен-2. Напишите уравнения всех реакций.

7.13. Установите строение соединения состава $C_8H_{10}O$, которое содержит ароматическое кольцо, обладает оптической активностью, не реагирует с раствором щелочи, но легко взаимодействует с соляной кислотой.

Занятие 8. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Объекты и средства исследования: Ацетон, 40%-ный раствор формальдегида, бензойный альдегид, насыщенный раствор гидросульфита натрия, гидрохлорид гидроксиламина, безводный карбонат натрия, раствор 2,4-динитрофенилгидразина, раствор йода в йодиде калия (4 г йодида калия растворяют в 6 мл воды, добавляют 2 г йода, после растворения доводят объём раствора до 100 мл), конц. серная кислота, 10%-ный раствор гидроксида натрия, 5%-ный раствор нитрата серебра, 10%-ный раствор аммиака, 5%-ный раствор сульфата меди, 0,2%-ный раствор метилового красного (100 мг красителя растворяют в 30 мл этанола и добавляют 20 мл воды).

Опыт 8.1. Получение бисульфитного производного ацетона

В пробирку наливают 1 мл ацетона и добавляют по каплям насыщенный раствор гидросульфита натрия. Содержимое пробирки встряхивают и охлаждают водой со льдом. Наблюдают выделение осадка бисульфитного производного ацетона.

Опыт 8.2. Получение оксима ацетона

В пробирку помещают по одной лопаточке гидрохлорида гидроксиламина и карбоната натрия и растворяют в 1 мл воды. После окончания выделения углекислого газа раствор охлаждают ледяной водой и добавляют при встряхивании 0,5 мл ацетона. Наблюдают выделение бесцветных кристаллов оксима ацетона.

Опыт 8.3. Получение 2,4-динитрофенилгидразона ацетона

К 1 мл раствора 2,4-динитрофенилгидразина добавляют несколько капель ацетона и встряхивают. Наблюдают образование ярко-желтого осадка 2,4-динитрофенилгидразона ацетона.

Опыт 8.4. Иодоформная реакция

В пробирку помещают 1 мл раствора йода в йодиде калия, добавляют по каплям 10%-ный раствор щелочи до исчезновения окраски йода, а затем 1 мл ацетона. Наблюдают образование бледно-желтого осадка иодоформа.

Опыт 8.5. Окисление формальдегида гидроксидом меди (II).

В пробирку наливают 1 мл раствора формальдегида, добавляют 1 мл 5%-ного раствора щелочи, а затем по каплям - 5%-ный раствор сульфата меди до помутнения реакционной смеси. Содержимое пробирки осторожно подогревают в пламени горелки. Наблюдают образование красного осадка оксида меди (I).

Опыт 8.6. Окисление формальдегида гидроксидом диамминсеребра

В тщательно вымытую пробирку наливают 1 мл раствора нитрата серебра и по каплям добавляют 10%-ный раствор аммиака до растворения первоначально образовавшегося осадка. Затем добавляют 1 мл раствора формальдегида и нагревают реакционную смесь на водяной бане при температуре 50-60° в течение

нескольких минут. Наблюдают выделение на стенках пробирки металлического серебра в виде зеркала.

Опыт 8.7. Окисление бензойного альдегида кислородом воздуха

На стеклянную пластину помещают каплю бензойного альдегида. Через несколько минут наблюдают образование кристаллов бензойной кислоты.

Опыт 8.8. Окислительно-восстановительное диспропорционирование формальдегида

В пробирку помещают 0,5 мл раствора индикатора раствора метилового красного, диапазон изменения окраски которого лежит в интервале pH 4,8 – 6,0. К раствору индикатора добавляют несколько капель 40%-ного раствора формальдегида. Наблюдают появление красного окрашивания.

Контрольные вопросы

8.1. Расположите формальдегид, ацетальдегид и ацетон в порядке увеличения реакционной способности в реакциях нуклеофильного присоединения по карбонильной группе. Ответ обоснуйте.

8.2. Хлораль CCl_3CHO применяется в медицине в качестве снотворного средства в виде твердого гидрата $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$. Чем обусловлена стабильность хлоральгидрата, в то время как большинство карбонильных соединений в водных растворах гидратированы лишь в незначительной степени?

8.3. Предложите реагенты и условия для получения следующих соединений из пропаналя: а) 1-метоксипропанол-1; б) 1,1-диметоксипропан. К какому типу производных они относятся?

8.4. Какие из перечисленных соединений относятся к полуацеталам или ацеталам: а) 1-этоксипропанол; б) 2-этоксипропанол; в) 1,1-диэтоксипропан; г) 1,2-диэтоксипропан? Какие продукты образуются при их гидролизе? Почему ацетали, в отличие от простых эфиров, легко гидролизуются разбавленными растворами кислот?

8.5. Какие гидроксиальдегиды образуют циклические полуацетали: а) 3-гидроксипропаналь; б) 4-гидроксипропаналь; в) 5-гидрокси-2-пентаналь?

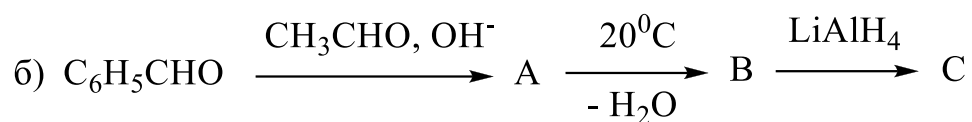
8.6. Какие реагенты необходимо использовать для превращения пропаналя в следующие соединения: а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{NHNH}_2$; б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{NHOH}$; в) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{NHC}_6\text{H}_5$? К каким типам производных они относятся? Напишите уравнения реакций.

8.7. Укажите карбонильные соединения, которые способны к образованию енольных форм: а) метаналь; б) пропаналь; в) пропанон; г) бензальдегид; д) 2,4-пентандион. У какого соединения содержание енольной формы наибольшее и почему.

8.8. Напишите уравнение реакции альдольной конденсации для пропаналя. Объясните, почему 2,2-диметилпропаналь, в отличие от пропаналя, не дает продукта альдольной конденсации.

8.9. Охарактеризуйте отношение альдегидов и кетонов к окислителям. С какими из приведенных окислителей и как реагируют бутаналь и бутанон: а) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, б) $\text{KMnO}_4 (\text{H}_2\text{O}, 20^\circ\text{C})$, в) $\text{KMnO}_4 (\text{H}_2\text{SO}_4, t)$? В тех случаях, где есть взаимодействие, напишите схемы реакций. Какая реакция используется для качественного определения альдегидной группы?

8.10. Напишите уравнения реакций в соответствии со схемами превращений:



8.11. Какие альдегиды вступают в реакцию Канницаро: а) метаналь; б) этаналь; в) 2-фенилэтаналь; г) бензальдегид? Напишите уравнения реакции.

8.12. Как с помощью йодоформной реакции или реакции «серебряного зеркала» можно различить соединения в следующих парах: а) пропаналь и ацетон; б) пентанон-2 и пентанон-3; в) этаналь и пропаналь.

8.13. Установите строение соединения состава $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$, которое может быть получено ацилированием арена по Фриделю-Крафтсу, образует циангидрин и бисульфитное производное, дает галоформную реакцию с образованием соли п-метилбензойной кислоты. Напишите уравнения всех реакций.

Занятие 9. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Объекты и средства исследования: Ледяная уксусная кислота, щавелевая кислота, изоамиловый спирт, муравьиная кислота, анилин, уксусный ангидрид, 10%-ный раствор карбоната натрия, 5%-ный раствор хлорида кальция, 10%-ный раствор соляной кислоты, конц. серная кислота, 10%-ный раствор гидроксида натрия, 1%-ный раствор нитрата серебра, 10%-ный раствор аммиака, 1%-ный раствор перманганата калия, известковая или баритовая вода.

Опыт 9.1. Взаимодействие уксусной кислоты с карбонатом натрия

В пробирку помещают 1 мл 10% раствора карбоната натрия и добавляют несколько капель ледяной уксусной кислоты. Наблюдают интенсивное выделение углекислого газа.

Опыт 9.2. Получение оксалата кальция и изучение его свойств

В пробирку помещают лопаточку щавелевой кислоты и добавляют несколько капель воды до полного растворения. К полученному раствору добавляют несколько капель 5% раствора хлорида кальция. Наблюдают выпадение бесцветного кристаллического осадка оксалата кальция. Содержимое пробирки делят на две части. К одной части добавляют несколько капель ледяной уксусной кислоты, к другой - 10% раствор соляной кислоты. В каком случае наблюдается растворение кристаллов оксалата кальция?

Опыт 9.3. Получение изоамилового эфира уксусной кислоты

В пробирку наливают 2 мл изоамилового спирта, 2 мл ледяной уксусной кислоты и 1 мл конц. серной кислоты. Пробирку встряхивают и помещают в водяную баню с температурой 60-70° на 3-5 мин. Затем содержимое пробирки выливают в стакан с холодной водой. Сложный эфир всплывает на поверхность воды, ощущается характерный запах грушевой эссенции.

Опыт 9.4. Получение ацетанилида

В пробирку помещают 0,5 мл анилина, а затем по каплям добавляют 0,5 мл уксусного ангидрида. При этом наблюдается разогревание содержимого пробирки. Осторожно нагревают смесь над пламенем горелки. После ее остывания добавляют несколько капель воды и энергично встряхивают. Наблюдают образование белого кристаллического осадка ацетанилида.

Опыт 9.5. Окисление муравьиной кислоты гидроксидом диаминсеребра

В пробирку помещают 1 каплю 1% раствора нитрата серебра и добавляют 1 каплю 10% раствора гидроксида натрия. Образовавшийся осадок оксида серебра растворяют добавлением 2 капель 10%-ного раствора аммиака и 2 капель воды. Затем в пробирку добавляют 3 капли муравьиной кислоты и нагревают

реакционную смесь на водяной бане при температуре 60-70°. Наблюдают выделение на стенках пробирки металлического серебра в виде зеркала.

Опыт 9.6. Окисление щавелевой кислоты перманганатом калия

В пробирку помещают лопаточку щавелевой кислоты, добавляют несколько капель 1% раствора перманганата калия и 1 каплю 10% раствора серной кислоты. Отверстие пробирки закрывают пробкой с газоотводной трубкой и нагревают содержимое пробирки пламенем горелки. Не прекращая нагревания, конец газоотводной трубки помещают в пробирку с известковой водой. Наблюдают помутнение известковой воды и обесцвечивание раствора перманганата калия.

Опыт 9.7. Разложение щавелевой кислоты

В сухую пробирку помещают лопаточку щавелевой кислоты, закрывают пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опускают в пробирку с известковой водой. Нагревают пробирку пламенем горелки. Наблюдают помутнение известковой воды. Продолжая нагревание, поджигают выделяющийся газ, который горит характерным голубым пламенем.

Контрольные вопросы

9.1. Напишите уравнение реакции этерификации, приводящей к образованию метилпропионата. Объясните роль кислотного катализатора в реакции этерификации.

9.2. Приведите уравнения и механизмы реакций кислотного и щелочного гидролиза метилацетата. Почему реакция гидролиза сложных эфиров, катализируемая протонными кислотами, обратима, а щелочной гидролиз необратим? Объясните, почему щелочи катализируют гидролиз сложных эфиров, но не катализируют их образование.

9.3. Напишите уравнения реакций получения следующих функциональных производных из пропионовой кислоты: а) пропионилхлорида; б) пропионового ангидрида; в) пропанамида.

9.4. Какой химический процесс называется ацилированием? Сопоставьте ацилирующую способность следующих соединений: а) CH_3COCl и $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$; б) $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SC}_2\text{H}_5$ и $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$; в) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ и CH_3CONH_2 . Ответ обоснуйте.

9.5. Расположите производные бензойной кислоты в порядке увеличения их устойчивости к гидролизу: а) бензоилхлорид; б) бензамид; в) этилбензоат. Напишите уравнения реакций кислотного гидролиза этих соединений.

9.6. Предложите методы получения N,N-диметилацетамида аминоллизом производных уксусной кислоты: а) хлорангидрида; б) ангидрида; в) сложного эфира. Напишите уравнения реакций.

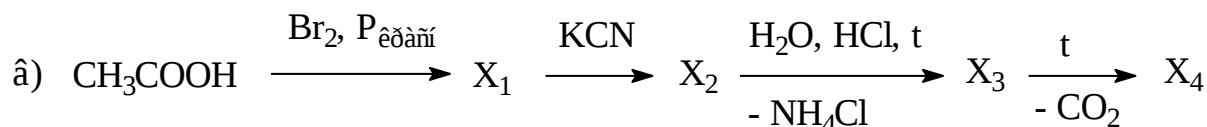
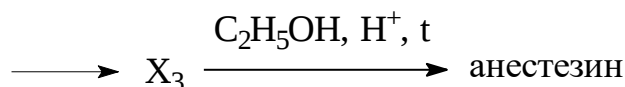
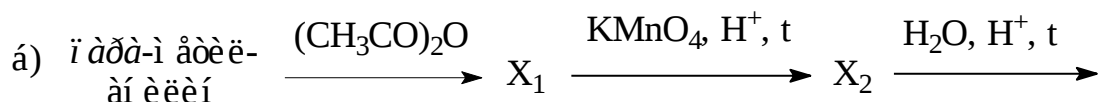
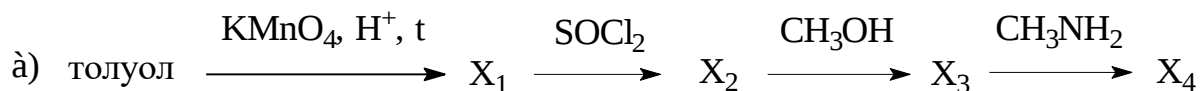
9.7. Из какого производного уксусной кислоты может быть получен уксусный ангидрид: а) ацетилхлорида; б) ацетамида; в) этилацетата? Напишите уравнение реакции.

9.8. Напишите уравнения реакций получения следующих производных *орто*-гидроксibenзойной (салициловой) кислоты: а) метилсалицилата этерификацией кислоты метанолом; б) ацетилсалициловой кислоты (аспирина) ацилированием кислоты уксусным ангидридом.

9.9. Фенилсалицилат *орто*-HO-C₆H₄-COOC₆H₅ (салол) применяется внутрь при кишечных заболеваниях и гидролизуется в щелочной среде кишечника. Приведите схему и механизм щелочного гидролиза фенилсалицилата. Какое количество щелочи необходимо для гидролиза 1 моль салола?

9.10. Какие превращения происходят при нагревании дикарбоновых кислот: а) малоновой; б) янтарной; в) глутаровой; г) адипиновой. Напишите схемы реакций.

9.11. Напишите уравнения реакций в соответствии со схемами превращений:



9.12. С помощью каких реагентов можно различить соединения в следующих парах: а) муравьиная и уксусная кислоты; б) уксусная кислота и этилацетат; в) янтарная и фумаровая кислоты? Напишите уравнения реакций.

9.13. Установите строение соединения C₆H₁₃NO, при гидролизе которого соляной кислотой образуются хлорид диметиламмония и соединение C₄H₈O₂. Последнее идентично веществу, образующемуся при окислении изобутилового спирта. Приведите уравнения всех реакций.

9.14. Установите строение двух π -диастереомеров состава C₄H₄O₄, если известно, что они взаимодействуют с гидрокарбонатом натрия с выделением газа, обесцвечивают бромную воду и раствор перманганата калия, а при нагревании до 100°C только одно из них превращается в соединение состава C₄H₂O₃.

Занятие 10. ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Объекты и средства исследования: Ацетоуксусный эфир, лимонная кислота, 1%-ный водный раствор глицина, раствор 2,4-динитрофенилгидразина, 5%-ный раствор хлорида железа (III), 15%-ный раствор сульфата меди, 10%-ный раствор гидроксида натрия, 10%-ный раствор серной кислоты, серная кислота конц., насыщенный раствор гидроксида кальция, медный купорос крист., ацетат натрия крист, иод в иодиде калия (водный раствор), щелочной раствор сегнетовой соли (из 17 г сегнетовой соли, 6 г гидроксида натрия и 50 мл воды).

Опыт 10.1. Взаимодействие α -аминокислот с солями меди (II) и железа (III)

а) К 1 мл 1%-ного раствора глицина в воде добавляют по несколько кристалликов сначала медного купороса, а затем ацетата натрия. Раствор приобретает ярко-синюю окраску.

б) К 1 мл водного раствора глицина добавляют несколько кристалликов ацетата натрия, а затем 4-5 капель 5%-ного раствора хлорида железа (III) до появления красного окрашивания.

Опыт 10.2. Образование комплекса меди (II) с винной кислотой

В пробирку помещают 0,5 мл 15%-ного раствора сульфата меди и добавляют щелочной раствор сегнетовой соли до полного растворения первоначально образующегося осадка гидроксида меди (II) с образованием ярко-синего раствора комплексного соединения.

Опыт 10.3. Взаимодействие ацетоуксусного эфира с хлоридом железа(III)

К 2 мл воды добавляют 2-3 капли ацетоуксусного эфира, а затем несколько капель 5%-ного раствора хлорида железа (III) до появления фиолетового окрашивания. Полученный раствор используют в опыте 10.4

Опыт 10.4. Бромирование ацетоуксусного эфира

а) К 2-3 каплям ацетоуксусного эфира добавляют несколько капель бромной воды. Наблюдают исчезновение окраски брома.

б) К полученному в опыте 10.3 фиолетовому раствору внутрикомплексного енолята ацетоуксусного эфира с ионами Fe^{3+} добавляют по каплям бромную воду до исчезновения окраски. Наблюдают, как через некоторое время окраска восстанавливается.

Опыт 10.5. Взаимодействие ацетоуксусного эфира 2,4-динитрофенилгидразином

К 1 мл раствора 2,4-динитрофенилгидразина добавляют 2-3 капли ацетоуксусного эфира. Наблюдают образование желтого осадка.

Опыт 10.6. Кетонное расщепление ацетоуксусного эфира

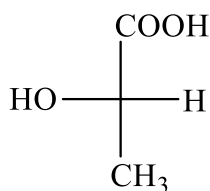
В пробирку с газоотводной трубкой помещают 5 капель ацетоуксусного эфира, 5 капель 10%-ного раствора серной кислоты и нагревают. Не прекращая нагревания, конец газоотводной трубки помещают сначала в пробирку с раствором гидроксида кальция, а затем, после помутнения раствора, в пробирку, содержащую раствор иода, предварительно обесцвеченный добавлением нескольких капель 10%-ного раствора гидроксида натрия. Наблюдают выпадение бледно-желтого осадка иодоформа во 2-ой пробирке.

Опыт 10.7. Разложение лимонной кислоты

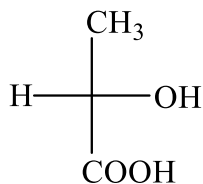
В пробирку, снабженную газоотводной трубкой, помещают лопаточку лимонной кислоты, 10 капель серной концентрированной кислоты и нагревают. Конец газоотводной трубки опускают в пробирку с раствором гидроксида кальция. После того, как раствор помутнеет, газоотводную трубку переносят в другую пробирку, содержащую раствор иода, обесцвеченный добавлением нескольких капель 10%-ного раствора гидроксида натрия. Наблюдают выпадение бледно-желтого осадка иодоформа во 2-ой пробирке.

Контрольные вопросы

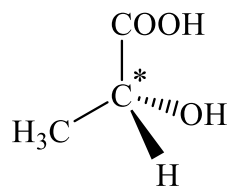
10.1. В процессе метаболизма углеводов происходит окисление L-молочной кислоты в пировиноградную под действием фермента L-лактатдегидрогеназы. Какие из предложенных структур могут выступать в качестве субстрата L-лактатдегидрогеназы, т.е. имеют L-конфигурацию?



I



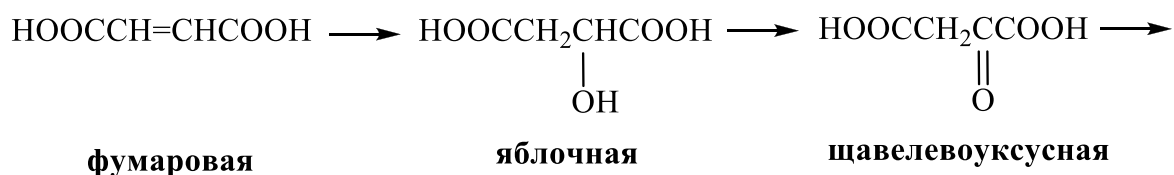
II

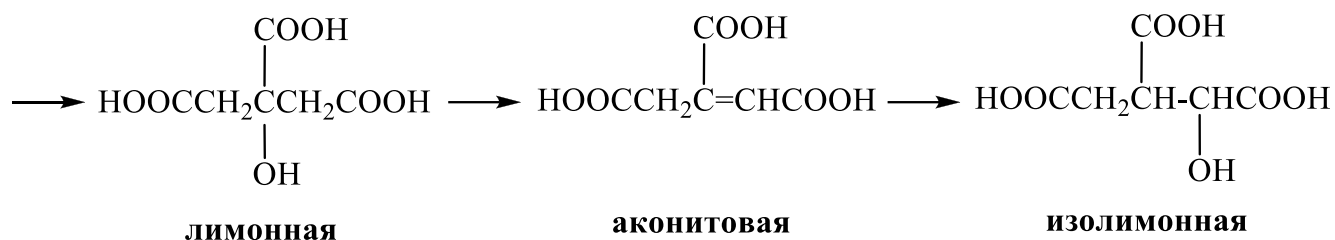


III

10.2. Приведите проекционные формулы Фишера для стереоизомеров винной кислоты. Укажите пары энантиомеров, диастереомеров и мезо-форму. Какие способы можно использовать для разделения: а) D- и L-винных кислот; б) L-винной и мезовинной кислот?

10.3. На одной из стадий цикла трикарбоновых кислот происходят следующие превращения:

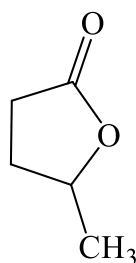




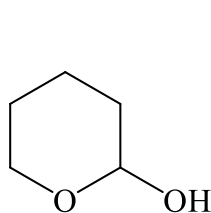
Какие из представленных на схеме кислот имеют стереоизомеры? Какие виды стереоизомерии для них характерны?

10.4. Какие продукты образуются при нагревании следующих аминокислот: а) α -аминопропионовой; б) β -аминопропионовой; г) γ -аминомасляной? В чем причина образования разных типов продуктов при нагревании этих соединений?

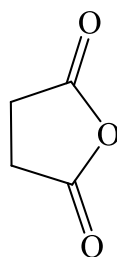
10.5. γ - и δ -Гидроксикислоты при нагревании легко превращаются в лактоны. Какие из представленных веществ являются лактонами? При нагревании каких гидроксикислот они образовались?



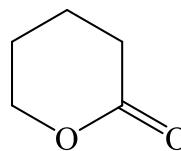
I



II



III



IV

10.6. β -Оксокислоты существуют в виде равновесной смеси кетонной и енольной таутомерных форм. Какие из перечисленных оксокислот содержат значительное количество енольной формы: пировиноградная, ацетоуксусная, щавелевоуксусная, α -оксоглутаровая? У какой из этих оксокислот содержание енольной формы наибольшее и почему?

10.7. Напишите схемы равновесия между таутомерными формами ацетоуксусного эфира. Приведите схемы реакций ацетоуксусного эфира со следующими реагентами: а) Br_2 ; б) CH_3COCl ; в) NaHSO_3 ; г) HCN . Какая таутомерная форма участвует в каждой из этих реакций? Существуют ли таутомерные формы у продуктов реакций а и б?

10.8. Напишите схемы реакций декарбоксилирования для пировиноградной, ацетоуксусной и щавелевоуксусной кислот. Объясните, почему пировиноградная кислота подвергается декарбоксилированию в более жестких условиях. Какая из двух карбоксильных групп щавелевоуксусной кислоты отщепляется при декарбоксилировании?

10.9. Какие продукты образуются при взаимодействии салициловой (*орто*-гидроксибензойной) кислоты с избытком следующих реагентов: а) NaOH; б) Na₂CO₃; в) SOCl₂; г); CH₃OH, H⁺, т; д) (CH₃CO)₂O. Напишите схемы реакций.

10.10. Приведите схемы реакций получения яблочной кислоты: а) гидратацией малеиновой кислоты; б) гидролизом хлорантарной кислоты; в) восстановлением щавелевоуксусной кислоты.

10.11. Предложите реагенты для следующих цепочек превращений: а) бензол → малеиновый ангидрид → малеиновая кислота → мезовинная кислота; б) фумаровая кислота → бромантарная кислота → яблочная кислота; в) пропионовая кислота → α-бромпропионовая кислота → аланин → молочная кислота. Напишите схемы реакций.

Занятие 11. БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Объекты и средства исследования: Пиридин, антипирин, амидопирин, мочева́я кислота, 1%-ный раствор хлорида железа (III), 5%-ный раствор нитрита натрия, 10%-ный раствор серной кислоты, 10%-ный раствор гидроксида натрия, 10%-ный раствор аммиака, конц. азотная кислота, универсальная индикаторная бумага.

Опыт 11.1. Основные свойства пиридина

В пробирку помещают 2 капли пиридина и добавляют 2 мл воды. Полученный раствор с помощью стеклянной палочки наносят на полоску универсальной индикаторной бумаги. Отмечают изменение окраски индикатора.

Опыт 11.2. Реакции антипирина и амидопирина с хлоридом железа (III)

В пробирку помещают несколько кристаллов антипирина, добавляют две капли воды и 1 каплю 1%-ного раствора хлорида железа (III). Появляется интенсивное и стойкое оранжево-красное окрашивание, не исчезающее при стоянии.

Для сравнения в другую пробирку помещают несколько кристаллов амидопирина, добавляют две капли воды и 1 каплю раствора хлорида железа (III). Появляется фиолетовое окрашивание, быстро исчезающее при стоянии.

Окрашивание антипирина с хлоридом железа (III) обусловлено образованием комплексного соединения ферропирина, а в случае амидопирина – образованием продуктов окисления.

Реакция с хлоридом железа (III) является качественной, позволяющей отличить амидопирин от антипирина.

Опыт 11.3. Реакции антипирина и амидопирина с азотистой кислотой

В пробирку помещают несколько кристаллов антипирина, добавляют две капли воды, 1 каплю 10%-ного раствора серной кислоты и 1 каплю 5%-ного раствора нитрита натрия. Появляется изумрудно-зеленое окрашивание, постепенно исчезающее, особенно при избытке нитрита натрия.

Для сравнения в другую пробирку помещают несколько кристаллов амидопирина, добавляют две капли воды, 1 каплю 10%-ного раствора серной кислоты и 1 каплю 5%-ного раствора нитрита натрия. Появляется нестойкое фиолетовое окрашивание

Реакция с азотистой кислотой используется в фармацевтической практике для распознавания амидопирина и антипирина и отличия их друг от друга.

Опыт 11.4. Растворимость моче́вой кислоты и её натриевой соли в воде

В пробирку помещают небольшое количество (на кончике шпателя) мочевой кислоты и добавляют по каплям воду, периодически встряхивая. Растворения не происходит. Затем добавляют 1 каплю 10%-ного раствора гидроксида натрия. Осадок моментально растворяется вследствие образования легкорастворимой динатриевой соли мочевой кислоты. Полученный раствор сохраняют для следующего опыта.

Опыт 11.5. Открытие мочевой кислоты (мурексидная проба)

На предметное стекло помещают с помощью пипетки 1 каплю раствора динатриевой соли мочевой кислоты, добавляют 1 каплю концентрированной азотной кислоты и осторожно выпаривают, держа стекло над пламенем горелки. После выпаривания раствора и появления слабого покраснения пятна на месте капли, нагревание прекращают. Когда стекло остынет, сбоку от пятна помещают 1 каплю 10%-ного раствора аммиака. На месте соприкосновения пятна и капли наблюдают появление полосы пурпурно-фиолетового цвета.

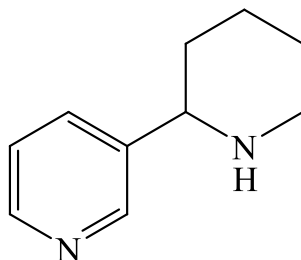
При окислении азотной кислотой мочевая кислота образует аллоксантин, который дает с аммиаком мурексид - аммониевую соль очень неустойчивой в свободном виде пурпурной кислоты. Мурексидная проба применяется при анализе мочевых камней.

Контрольные вопросы

11.1. Гетероциклы фуран (т.кип. 32°C), пиррол (т.кип. 131°C), имидазол (т.кип. 256°C) резко различаются по температурам кипения. Как можно объяснить такое различие?

11.2. Объясните причины различий в основности пиридина ($\text{pK}_{\text{BH}^+}=5,2$), пиримидина ($\text{pK}_{\text{BH}^+}=1,3$) и имидазола ($\text{pK}_{\text{BH}^+}=7,0$). Напишите схемы реакций образования солей этих оснований с хлороводородной кислотой.

11.3. Алкалоид анабазин используется как средство от курения в виде гидрохлорида.



анабазин

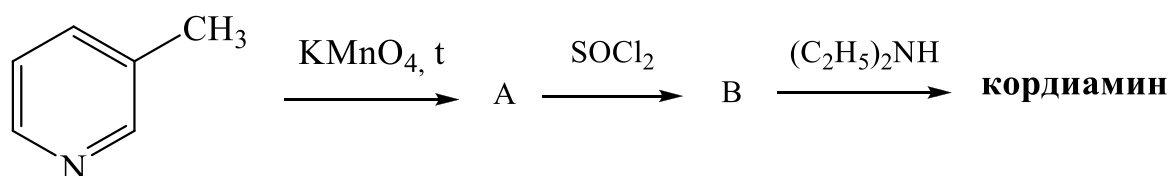
Какие гетероциклы входят в состав молекулы анабазина? Какой атом азота этого алкалоида обладает большей основностью и протонируется в первую очередь при образовании гидрохлорида?

11.4. Сравните реакционную способность бензола, пиридина и пиррола в реакциях электрофильного замещения. Объясните высокую реакционную способность пиррола и инертность пиридина в реакциях S_EAr .

11.5. Напишите схемы реакций нитрования фурана, пироксизовой (фуран-2-карбоновой) кислоты и тиафена. Какое из этих соединений проявляет ацидофобность и как это учитывается при выборе нитрующего реагента?

11.6. Докажите соответствие критериям ароматичности гетероциклов индола и хинолина. Сравните их поведение в реакциях электрофильного замещения на примере реакций сульфирования. Сравните основность атомов азота индола и хинолина.

11.7. Напишите уравнения реакций в соответствии со схемой превращений:



11.8. Противотуберкулезное средство изониазид является гидразидом изоникотиновой (4-пиридинкарбоновой) кислоты. Напишите схему синтеза изониазида из γ -пиколина (4-метилпиридина).

11.9. Напишите таутомерные формы для гуанина и 1-метилгуанина. Какой продукт образуется при дезаминировании гуанина под действием азотистой кислоты? Какие виды таутомерии для него характерны?

11.10. Объясните наличие лактим-лактаминной таутомерии у барбитуровой кислоты (2,4,6-тригидроксипиримидина), ксантина (2,6-дигидроксипурина), мочевиной кислоты (2,6,8-тригидроксипурина).

Часть II

1.2. Химическая посуда и оборудование

1.2.1. Химическая посуда

Посуда, применяемая в лаборатории, бывает стеклянной, кварцевой и фарфоровой.

Виды лабораторного стекла. Для изготовления химической посуды в основном применяют стекла с относительно малым коэффициентом линейного расширения, т. е. устойчивые к изменению температуры, а также действию агрессивных сред (кислот, щелочей).

Наиболее известны стекла марок ХУ (химически устойчивое) и ТУ (термически устойчивое). Мерой термической устойчивости стекла служит максимальная разность (перепад) температур, которую оно выдерживает. Стекло марки ХУ выдерживает перепад температур 60—80 °С и размягчается при 550—570 °С, марки ТУ — перепад 160 °С, размягчается при 650—700 °С. Наиболее термостойкое стекло «Пирекс» выдерживает перепад температур 250 °С; его недостаток — малая устойчивость к действию щелочей. Максимально термостойкую посуду изготавливают из кварцевого стекла (термическая устойчивость 780 °С, температура размягчения 1650 °С). Кварцевое стекло инертно к действию большинства химических реагентов.

Основным недостатком стекла является хрупкость. Повреждение поверхности стекла ведет к снижению его стойкости к перепаду температур и механическому удару. Нельзя пользоваться посудой, имеющей трещины.

Фарфор обладает большей термической устойчивостью (1000—2000 °С) по сравнению со стеклом и кварцем и хорошей химической устойчивостью, поэтому фарфоровую посуду применяют для выпаривания растворов и прокаливания осадков. Из фарфора изготавливают шпатели, лопатки, ложки и т. п.

Наиболее употребительна в лаборатории стеклянная посуда. Она весьма разнообразна, что связано с многообразием экспериментальных задач.

Пробирки. Для проведения предварительных опытов и качественных проб часто используют пробирки. Они бывают различного диаметра и длины. Помимо обычных имеются пробирки специального назначения: градуированные, центрифужные (из толстостенного стекла), пробирки для микро- и полумикроанализа (рис. 1.1, а — г).

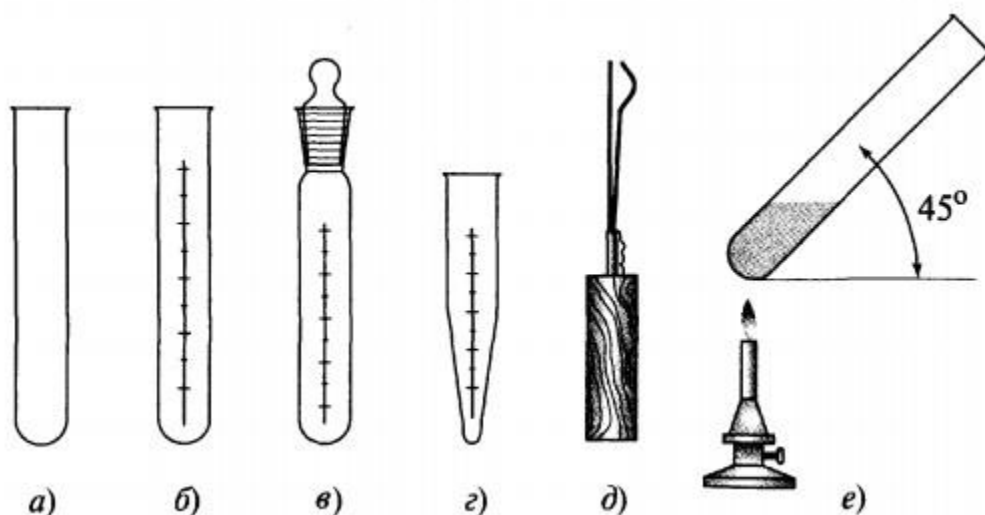


Рис. 1.1. Пробирки: а — химическая (обычная); б — градуированная; в — градуированная с шлифованной пробкой; г — центрифужная коническая; д — пробиркодержатель; е — положение пробирки в пламени горелки

Наливаемая в пробирку жидкость не должна занимать более трети ее объема. Содержимое пробирки нельзя перемешивать, закрывая ее отверстие пальцем.

При нагревании пробирку медленно вращают во избежание бурного вскипания и выплескивания содержимого. При длительном нагревании ее целесообразно держать не в руке, а в пробиркодержателе в наклонном положении (рис. 1.1, д, е). Градуированные и центрифужные пробирки нельзя нагревать на открытом пламени, так как толстостенная центрифужная пробирка при этом почти наверняка лопнет, а у градуированной пробирки в результате нагревания потеряется точность измерения.

Химические стаканы. Вспомогательные работы преимущественно с водными растворами и редко — с органическими растворителями обычно проводят в химических стаканах. В них также проводят химические реакции при температурах не выше 100 °С при условии, что реакционная смесь не требует защиты от доступа воздуха и влаги.

Стаканы бывают высокие и низкие, с носиком и без него, вместимостью 50, 100, 250, 400, 600 мл, 1 и 2 л. Стаканы обычно изготавливают тонкостенными. Их можно нагревать, подкладывая под дно асбестовую сетку с диаметром асбестового круга, чуть большим диаметра стакана. Стаканы, как и другую тонкостенную посуду, нельзя сразу после нагревания ставить на холодную поверхность. Большие стаканы с содержимым, как и любую большую и тяжелую посуду, переносят, обязательно поддерживая рукой под дно.

Колбы. В химической лаборатории используют плоскодонные и круглодонные колбы.

Плоскодонные колбы предназначены в основном для сбора и хранения жидкостей, а также проведения простых химических реакций, преимущественно не

связанных с нагреванием. Они бывают круглыми и коническими (колбы Эрленмейера) (рис. 1.2, а, б). Вместимость плоскодонных колб колеблется от 10 мл до нескольких литров. Плоскодонные колбы, как и стаканы, можно нагревать только на асбестовой сетке.

Круглодонные колбы используют для проведения реакций при повышенной температуре и работы в вакууме. Они широко употребляются в практике и потому более разнообразны, чем плоскодонные.

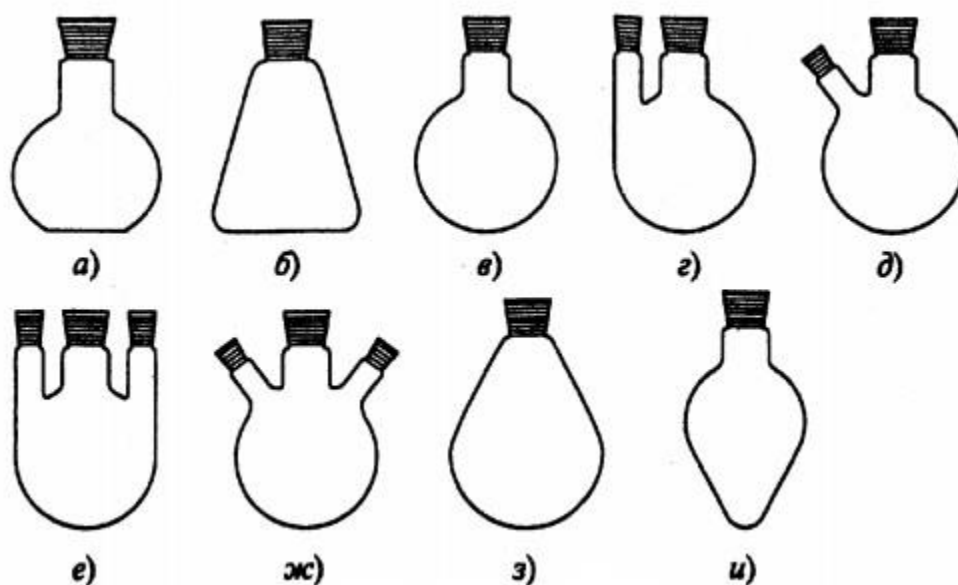


Рис. 1.2. Колбы: а – плоскодонная; б – коническая Эрленмейера; в – круглодонная; г, ж – трехгорлые; з – грушевидная; и – яйцевидная

Круглодонные колбы подразделяются на широко- и узкогорлые, длинно- и короткогорлые. Колбы могут быть не только одногорлыми, но и двух-, трех- и четырехгорлыми. Разновидностью круглодонных колб являются яйцевидные и грушевидные колбы (рис. 1.2, в — и). Яйцевидные колбы пригодны для концентрирования в них растворов: концентрат собирается в небольшом объеме внизу колбы.

Мерная посуда. Для измерения объема жидкости используют градуированную посуду. Мерную посуду нельзя нагревать: она теряет при этом точность.

Мензурки (рис. 1.3, а) представляют собой расширяющиеся кверху конические стаканы с нанесенными делениями, их вместимость иногда превышает 500 мл.

Мерные цилиндры (рис. 1.3, б) бывают различной вместимости (от 5 мл до 2 л). Для работы с летучими жидкостями используют цилиндры с пришлифованными пробками. Цилиндры и мензурки служат для грубого отмеривания жидкостей.

Мерные колбы (рис. 1.3, в) используют для отмеривания фиксированных объемов жидкостей. Их вместимость колеблется от 10 мл до 2 л.

Пипетки применяют для точного отмеривания небольших объемов жидкостей. Градуированные пипетки (рис. 1.3, г, д) бывают двух типов: «на наполнение» (нулевая отметка вверху) и «на выливание» (верхняя отметка указывает максимальный объем). Реже применяют пипетки Мора (рис. 1.3, е), рассчитанные на отмеривание строго определенного объема, величина которого указана на расширении пипетки. Они пригодны для серийных анализов.

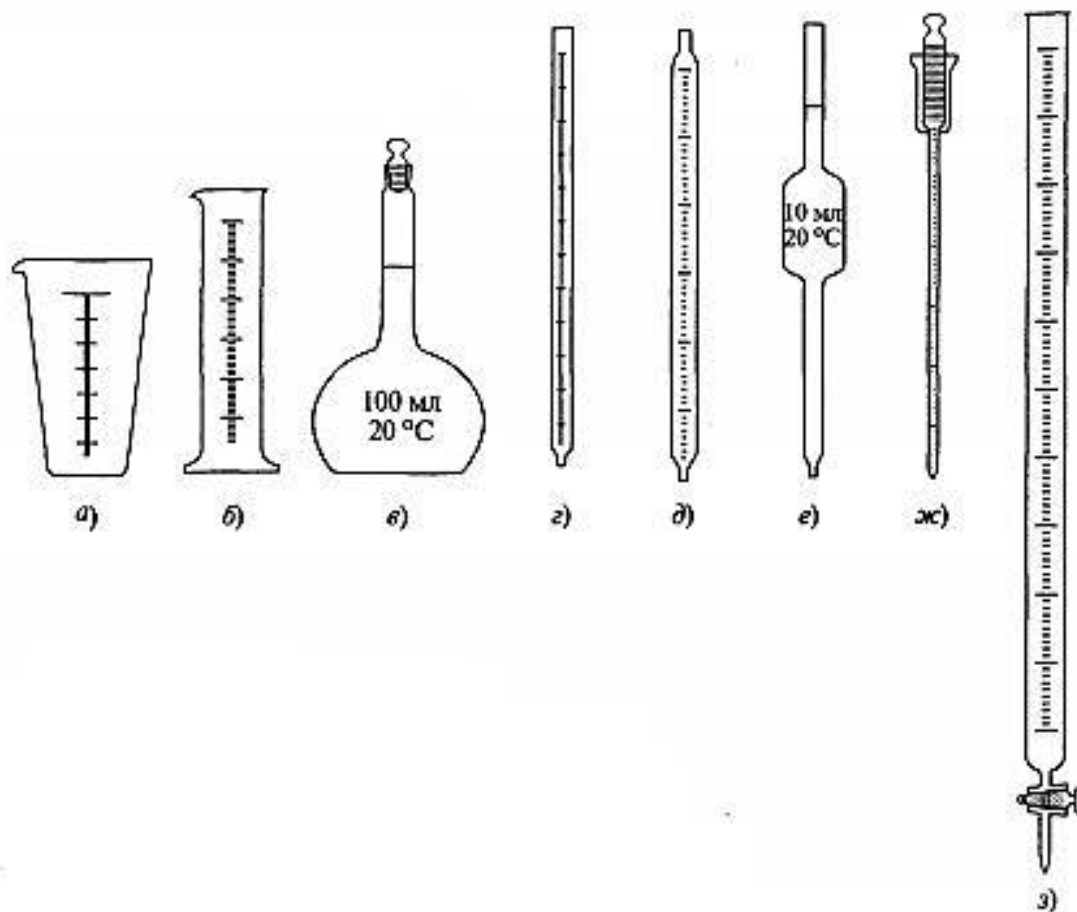


Рис. 1.3. Мерная посуда: а — мензурка; б — мерный цилиндр; в — мерная колба; г, д — градуированные пипетки; е — пипетка Мора; ж — пипетка с поршнем; з — бюретка

Засасывать органические и агрессивные жидкости в пипетку ртом категорически запрещается.

Для наполнения пипеток используют резиновые баллоны (обычно медицинские груши). Очень удобны пипетки с поршнем (рис. 1.3, ж), у которых шприц и пипетка спаяны между собой. Они особенно подходят для работы с агрессивными веществами. В последнее время промышленностью выпускаются автоматические пипетки с фиксированным или переменным объемом набираемой жидкости, принцип действия которых такой же, как и у пипетки с поршнем.

Бюретки (рис. 1.3, з) можно рассматривать как пипетки с краном; в основном они находят применение в аналитической химии.

Воронки. В химической лаборатории используют конические, делительные и капельные воронки.

Конические воронки из стекла предназначены для переливания жидкостей из одного сосуда в другой или фильтрования; для сыпучих тел используют воронки с широким носиком.

Делительные воронки (рис. 1.4, а, б) применяют для разделения несмешивающихся жидкостей и проведения экстракции. Делительная воронка представляет собой емкость цилиндрической или яйцевидной формы, в нижней части которой имеется отводная трубка с краном. Отводная трубка бывает обычно короткой, а кран располагается примерно посередине нее, что позволяет достаточно четко разделить две несмешивающиеся фазы. Горло воронки всегда закрывают пришлифованной пробкой. Вместимость делительных воронок от 50 мл до 2—3 л.

Капельные воронки (рис. 1.4, в, г) служат для регулируемого (непрерывного или периодического) приливания жидкости к реакционной смеси в ходе проведения реакции. Они похожи на делительные воронки, но их различное назначение обуславливает некоторые конструктивные особенности. У капельных воронок отводная трубка обычно длиннее, чем у делительных, а кран располагается под самым резервуаром. Их максимальный объем не превышает 500 мл.

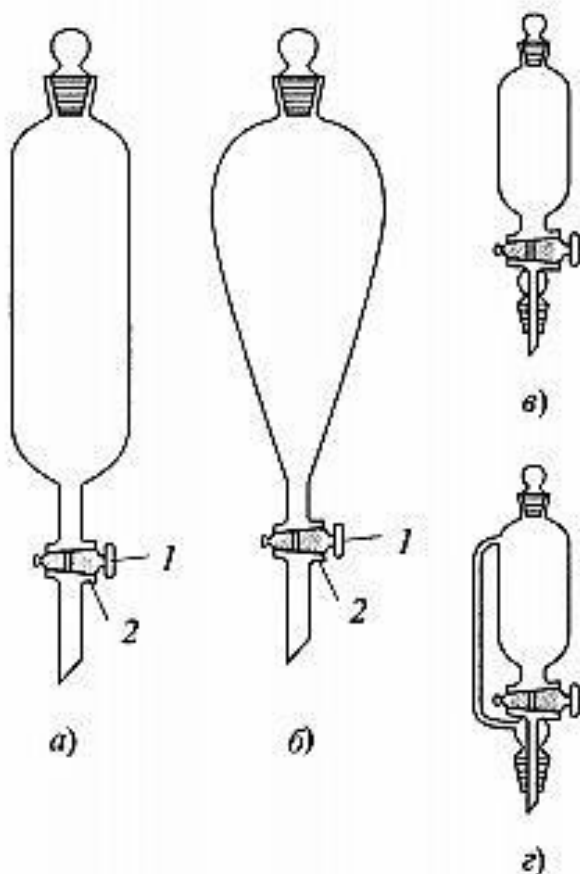


Рис. 1.4. Воронки: а, б — делительные (1 — керн, 2 — муфта); в — капельная; г — капельная с трубкой для выравнивания давления

Жидкость из обычной капельной воронки вытекает лишь при открытой горловине. В том случае, когда находящуюся в воронке жидкость необходимо изолировать от контакта с внешней средой (т. е. когда горло воронки должно быть закрыто пробкой), используют капельные воронки с трубкой для выравнивания давления.

Краны делительных и капельных воронок не взаимозаменяемы. Поэтому нельзя не путать краны от разных воронок, что случается при мытье посуды. Обычно керн и муфта крана воронки помечены одинаковыми цифрами несмываемой краской. Перед началом работы кран воронки обрабатывают консистентной смазкой, затем в воронку наливают воду или подходящий органический растворитель для проверки герметичности крана.

Холодильники. Для конденсации паров жидкости предназначены холодильники (рис. 1.5). Они бывают прямые и обратные. Если сконденсированные пары надо возвращать в зону реакции, применяют обратные (восходящие) холодильники. При перегонке используют прямые (нисходящие) холодильники.

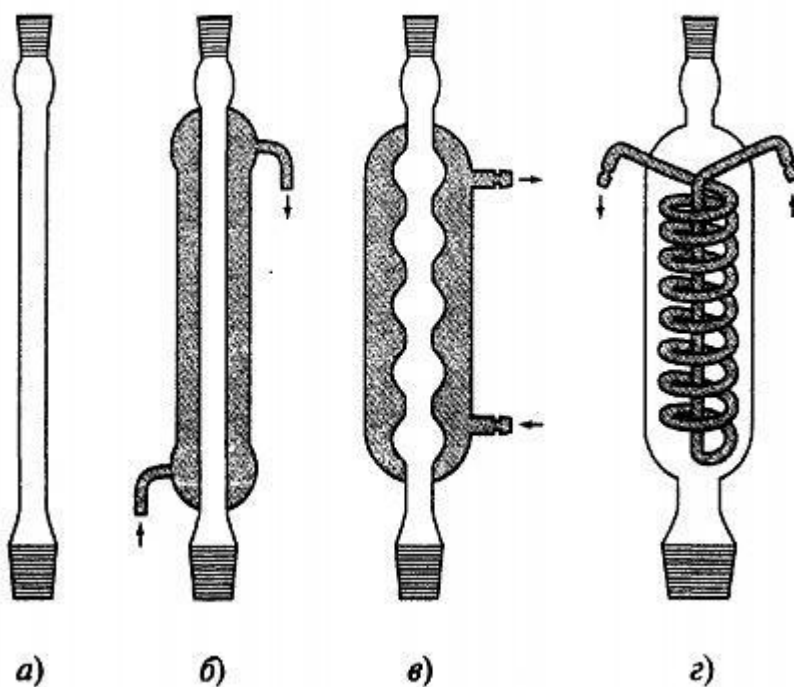


Рис. 1.5. Холодильники: а — воздушный; б — Либиха; в — шариковый; г — с охлаждающей спиралью (Димрота)

Воздушные холодильники (прямые и обратные) представляют собой достаточно длинную стеклянную трубку (рис. 1.5, а). С помощью воздушных холодильников эффективно конденсируются пары жидкостей, кипящих выше 140 °С.

Водяные холодильники имеют охлаждающую «рубашку», заполненную водой. Их используют для конденсации паров низкокипящих жидкостей.

Наиболее распространенный водяной холодильник — холодильник Либиха, применяемый чаще как прямой, но иногда и как обратный (рис. 1.5, б). Более полная конденсация паров достигается в обратных водяных холодильниках с увеличенной поверхностью контакта между парами и охлаждающей водой. К таким холодильникам относятся шариковый холодильник и холодильник Димрота с внутренним водяным охлаждением (рис. 1.5, в, г).

Вода в водяные холодильники подается через нижний тубус, в противном случае она не заполнит охлаждающую «рубашку».

Насадки. Функции прибора могут быть значительно расширены за счет использования разнообразных по конструкции насадок (рис. 1.6, а—е). Так, на основе одnogорлой колбы можно сконструировать более многофункциональный прибор, используя двух- или трехрогие форштоссы различной конфигурации.

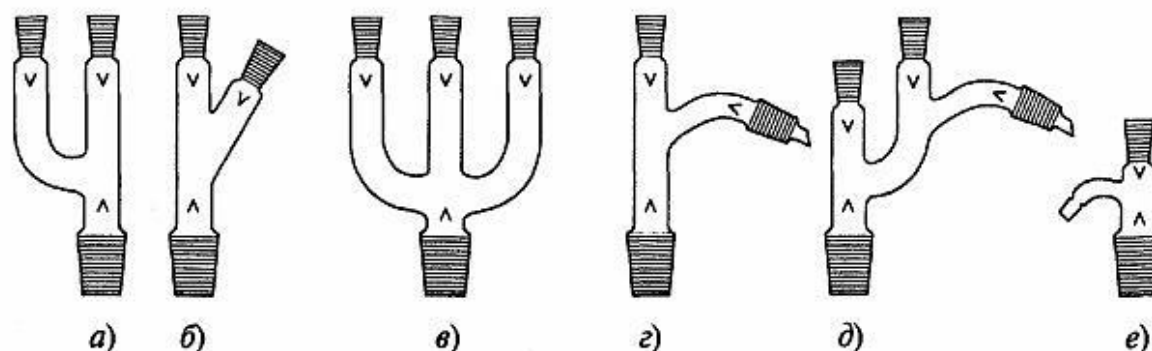


Рис. 1.6. Насадки: а, б — двурогие форштоссы; в — трехрогий форштосс; г — насадка Вюрца; д — насадка Кляйзена; е — насадка с отводом

Шлифы и посуда на шлифах. Под термином «шлиф» понимают равномерно отшлифованную поверхность стекла. Две притертые друг к другу поверхности представляют собой соединение на шлифах, которое чаще всего бывает коническим (конические шлифы).

Для сборки сложной химической аппаратуры из унифицированных деталей используют так называемые нормальные конические шлифы (КШ). Различают внешние (кern) и внутренние (муфта) шлифы. Размер шлифа определяется величиной большего диаметра, выраженной в миллиметрах. Наиболее распространены шлифы размера 14,5 (КШ 14,5) и 29 мм (КШ 29). Для сборки прибора из стеклянной посуды с различными шлифами применяют соответствующие переходы. Преимущество соединения частей прибора с помощью шлифов заключается в удобстве и скорости сборки. При этом устраняется необходимость применения резиновых или корковых пробок, которые могут разрушаться под действием химических реагентов.

Работа со шлифованной посудой имеет свои особенности. При ее хранении между шлифами прокладывают небольшие полоски бумаги. Необходимо следить, чтобы на шлиф не попадали химические вещества, особенно щелочи. В этом случае

происходит «заедание» шлифов (пришлифованные поверхности не разъединяются). Для разъединения можно осторожно постучать по муфте деревянной палочкой или куском толстого резинового шланга. Заедание шлифов предотвращают обработкой их соответствующей смазкой. Однако это не всегда допустимо, так как смазка может растворяться в содержимом сосуда.

Уход за посудой. Стеклянная посуда должна быть всегда хорошо вымыта и, если необходимо, высушена. От этого зависит успех эксперимента и зачастую безопасность работы.

Мытье посуды необходимо проводить сразу после окончания эксперимента. Хорошо вымытой считается посуда, со стенок которой вода при ополаскивании стекает равномерно, не оставляя на поверхности капель. Для выбора способа мытья посуды нужно знать свойства загрязняющих ее веществ. Водорастворимые вещества отмывают водой, растворами мыла или моющего порошка. При этом предварительно надо убедиться, что оставшиеся в посуде вещества не реагируют с моющим средством. Нерастворимые в воде вещества удаляют подходящим органическим растворителем. Растворитель после мытья посуды собирают, очищают и вновь используют. Труднорастворимые загрязнения удаляют с помощью щеток и ершей. Проволочный кончик ерша либо изгибают в дугу, либо надевают на него кусочек резинового шланга. Ерши и щетки применяют только при работе с водными растворами.

Хорошие результаты дает мытье хромовой смесью, которую применяют лишь после удаления остатков органических веществ. В зависимости от степени загрязнения посуду выдерживают в хромовой смеси от нескольких минут до нескольких часов. Отмытую посуду тщательно ополаскивают обычной, а затем дистиллированной водой и сушат.

Сушка посуды осуществляется в сушилках. Простейшая сушилка представляет собой укрепленную на стене доску с деревянными колышками, на которые вешают посуду. Существуют специальные сушилки, в которых используется принцип сушки током холодного или горячего воздуха. При сушке посуды в сушильном шкафу ее раскладывают на листах фильтровальной бумаги, доводят температуру шкафа до 110—140 °С и выдерживают до высыхания.

Нельзя помещать мокрую холодную посуду в нагретый сушильный шкаф, особенно если там уже лежит горячая посуда.

1.2.2. Лабораторное оборудование

Для проведения химических операций используют различное лабораторное оборудование, инструменты и принадлежности.

Лабораторный штатив Бунзена. Штатив представляет собой железный стержень, ввинченный в массивное чугунное основание прямоугольной формы. На этом стержне укрепляют различные приспособления для сборки приборов (рис. 1.7).

Муфты служат для крепления лапок и колец на штативе. Они имеют два отверстия с прорезями, расположенные во взаимно перпендикулярных плоскостях. Одно отверстие служит для закрепления муфты на штативе, а во второе вкладывают лапки или кольца, закрепляя их винтами. Муфты надевают так, чтобы прорезь на отверстии для штатива была обращена к работающему, а прорезь второго отверстия — вверх.

Лапки служат для закрепления на штативе частей прибора, например колбы. Внутри они имеют прокладки (резиновые, кожаные или из корковой пробки), которые амортизируют сжимающее действие и предохраняют стеклянную посуду от непосредственного соприкосновения с металлом. По мере износа прокладки заменяют на новые.

Кольцо можно использовать по-разному. Например, на него можно положить асбестовую сетку, на которую ставятся плоскодонная колба или стакан для нагревания. Кольцо можно использовать для укрепления конической воронки и т. п.

Металлические зажимы. При необходимости регулирования процесса подачи газов и жидкостей с помощью резиновых шлангов на них надевают зажимы. Сдавливая шланг, зажим препятствует прохождению по нему жидкости или газа. Наиболее распространены винтовой зажим Гофмана и пружинный зажим Мора.

Подъемные столики. Для конструирования сложных приборов с разноуровневым расположением деталей удобно использовать подъемные столики. Практически они выполняют те же функции, что и штатив Бунзена, но в отличие от последнего позволяют более плавно регулировать высоту подъема прибора или отдельных его частей.

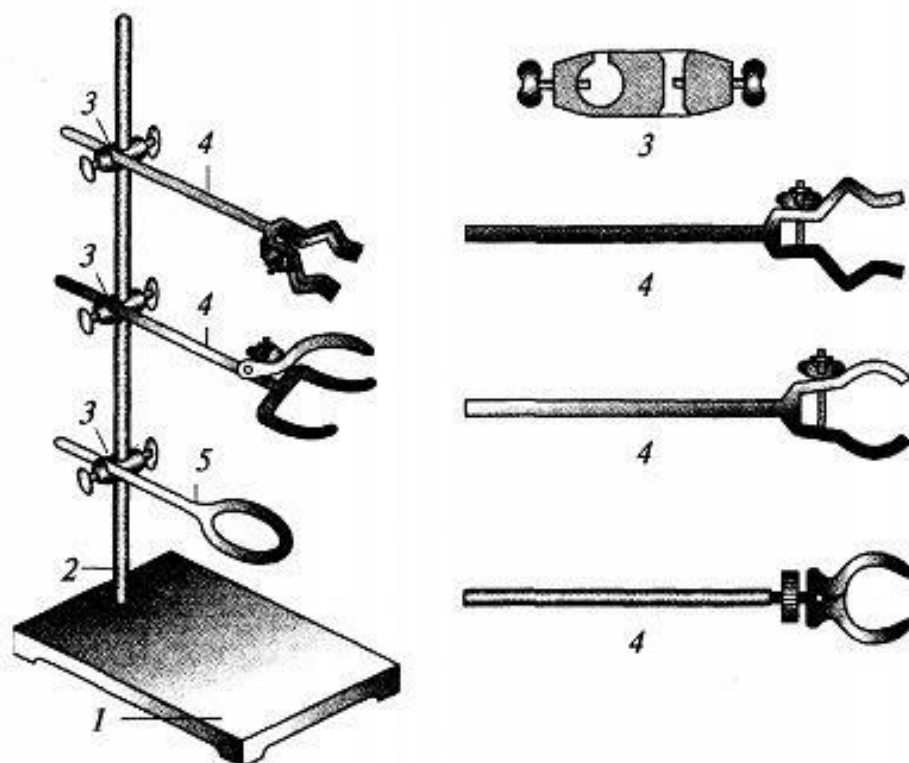


Рис. 1.7. Лабораторный штатив с принадлежностями: 1— основание; 2 — стержень; 3— муфта; 4— лапки; 5— кольцо

Соединительные шланги. Для гибкого соединения различных частей лабораторных установок, подачи жидкостей, газов, их отвода и многих других целей служат разнообразные шланги. Наиболее употребительны резиновые шланги диаметром 5 и 7 мм (толщина стенок 2 мм).

Вакуумные и полувакуумные шланги отличаются большей толщиной стенок, что исключает пережимание при создании внутри шланга разрежения. Наиболее ходовые вакуумные шланги имеют внутренний диаметр 2, 4, 6 и 8 мм. У полувакуумных шлангов стенки тоньше, чем у вакуумных. Полувакуумные шланги предназначены для работы в неглубоком вакууме, создаваемом водоструйным насосом (10—20 мм рт. ст.), вакуумные шланги можно использовать для работы в глубоком вакууме (до 10^{-6} мм рт. ст.).

Резиновые шланги соединяют между собой с помощью отрезков стеклянных трубок подходящего диаметра (концы трубок должны быть обязательно оплавлены). Чтобы надеть резиновый шланг на конец стеклянной трубки, конец трубки смачивают водой или вазелиновым маслом. Шланг надевают вращательным движением, «ввинчивая» трубку в шланг. При этом стеклянную трубку нужно держать максимально близко к концу, на который надевается шланг, иначе можно сломать трубку и порезаться осколками стекла.

При необходимости разделить или, наоборот, объединить газовые или жидкостные потоки используют стеклянные переходы — тройники Y- или T-

образной форм. Удобно, когда стеклянные переходы имеют на концах утолщения (оливы) для предохранения от самопроизвольного соскакивания шланга. Такие переходы особенно пригодны для работы под давлением.

В последнее время в лабораторную практику все шире входят полимерные шланги: полиамидные, полихлорвиниловые и полиэтиленовые. Полиамидные шланги могут применяться при температуре 20—70 °С и повышенном давлении, полихлорвиниловые — в более широком интервале температур (от —45 до 80 °С), полиэтиленовые — только при комнатной температуре. Эти шланги достаточно прозрачны, что позволяет контролировать поступление по ним жидкости.

Пробки. В химической лаборатории используют резиновые, стеклянные, полиэтиленовые и корковые пробки. Пробки в зависимости от диаметра различаются по номерам. Номер соответствует диаметру горловины посуды, выраженному в миллиметрах.

Резиновые пробки нельзя мыть хромовой смесью и большинством органических растворителей, они сильно подвержены разрушающему действию нитрующей смеси и галогенов, легко набухают в парах многих органических растворителей. Все это ограничивает их применение. Резиновые пробки перед употреблением нужно вымыть водой и высушить на воздухе, потому что при хранении их присыпают тальком.

Корковые пробки сравнительно устойчивы к действию органических растворителей, но малоустойчивы к действию кислот и щелочей.

Полиэтиленовые пробки широко применяют в последнее время в связи с их устойчивостью к агрессивным средам.

При сборке приборов постоянно возникает необходимость в пропускании через пробку стеклянной трубки, термометра и т. п. Для этого в пробках просверливают отверстия с помощью специальных сверл. Сверла представляют собой металлические трубки, один конец которых снабжен ручкой, а второй заточен. Для высверливания отверстия пробку кладут меньшим основанием на плоскую поверхность, слегка нажимая на сверло, предварительно смазанное вазелиновым маслом или глицерином, вращают его в одном направлении. Сверло должно входить строго перпендикулярно к поверхности пробки, а его диаметр должен быть несколько меньше диаметра трубки, которую предстоит вставить в полученное отверстие. Это обеспечит герметичность соединения.

Нагревательные приборы. Выбор нагревательного прибора зависит от целей и задач эксперимента.

Газовые горелки являются одним из основных видов нагревательных приборов в лаборатории, хотя в последнее время переходят на электронагревательные приборы как более пожаробезопасные. Наибольшее распространение имеют горелка Бунзена (рис. 1.8, а) и горелка Теклю (рис. 1.8, б). Горелка Бунзена представляет собой металлическую трубку, укрепленную на массивной подставке. Через боковой отвод в нижней части трубки в горелку поступает газ. Кроме того, в трубке имеются два отверстия, через которые

засасывается в горелку воздух и смешивается с газом. На выходе из горелки горит газозвоздушная смесь. Подача воздуха регулируется муфтой с отверстиями, свободно вращающейся на трубке. При совмещении отверстий муфты с отверстиями на трубке подача воздуха максимальна. В момент зажигания горелки подача воздуха должна быть минимальной. После того как горелка зажжена, подачу воздуха регулируют так, чтобы получить прозрачное пламя голубоватого цвета. В момент зажигания горелки нельзя полностью открывать газовый кран.

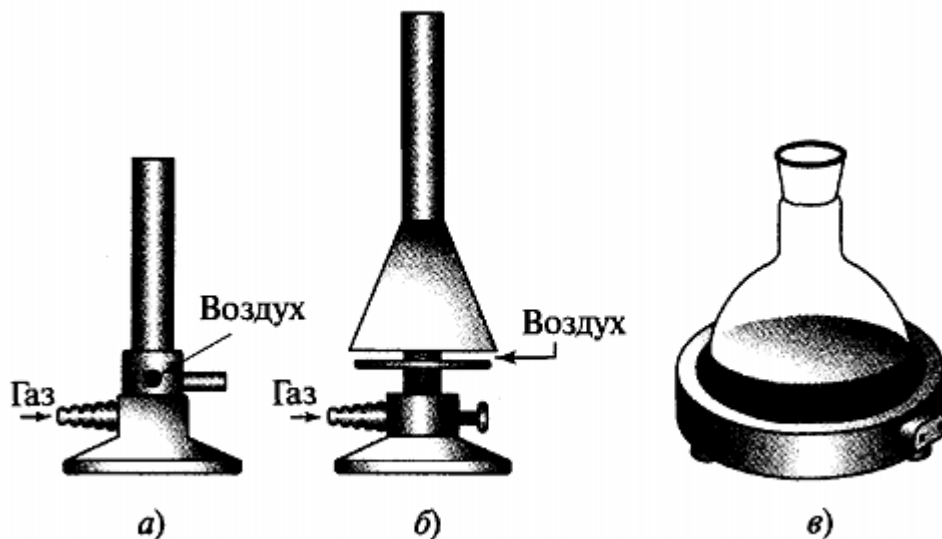


Рис. 1.8. Нагревательные приборы: а — горелка Бунзена; б — горелка Теклю; в — колбонагреватель

Горелка Теклю имеет трубку, расширяющуюся книзу на конус. В дне конуса имеются отверстия: центральное служит для подачи газа, остальные — воздуха. Подачу воздуха регулируют вращением диска, расположенного под трубкой. Когда диск прижат к основанию конуса, воздух в горелку не поступает. В подставке горелки имеется вентиль тонкой регулировки подачи газа. Этим горелка Теклю выгодно отличается от горелки Бунзена, где регулировать подачу газа можно только поворотом газового крана.

При неправильном пользовании горелкой газ может гореть внутри горелки (происходит «проскок» пламени). Сама горелка при этом сильно нагревается. Обнаружить проскок можно по «хрипящему» звуку и характерному неприятному запаху. В этом случае горелку необходимо погасить, дать ей остыть, и лишь после этого ею вновь можно пользоваться.

Электронагреватели бывают с открытой и закрытой спиралью, с терморегулятором и без него. В химической лаборатории предпочтение отдают плиткам с закрытой спиралью и терморегулятором. Закрытая спираль обеспечивает безопасность в работе.

Колбонагреватели представляют собой разновидность электроплиток (рис. 1.8, в). Наиболее удобны мягкие колбонагреватели, представляющие собой кусок

токопроводящей ткани, сшитый в виде мешка по размеру колбы. Они обеспечивают равномерный нагрев. В сеть колбонагреватели включают только через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР).

Термометры. Применяемые в лаборатории ртутные термометры бывают двух типов: массивные (палочные) и трубчатые с впаянной шкалой из белого стекла. Последние более точны, так как возможность визуальной ошибки при считывании значений в них меньше. Учитывая, что ртуть замерзает при $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$, для измерения более низких температур применяют термометры с другой жидкостью (толуолом, пентаном или спиртом, иногда подкрашенным). Для измерения температуры выше $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ пользуются термопарами.

Задание: Зарисуйте основную лабораторную посуду. Составьте таблицу:

Рисунок	Название	Назначение и особенности

1.3. Основные приемы и методы работы

1.3.1. Измельчение и перемешивание

Измельчение. Необходимым этапом в осуществлении различных лабораторных операций часто является измельчение твердых материалов. Например, при проведении гетерогенных процессов за счет измельчения достигается увеличение поверхности твердой фазы, что приводит к возрастанию скорости реакции; измельченное вещество быстрее растворяется; измельченный материал эффективнее экстрагируется и т. д. Измельчение происходит путем дробления, размалывания или растирания. Выбор способа измельчения зависит от механических и химических свойств материала.

Небольшие количества веществ обычно измельчают в ступках. Ступки бывают металлические (медные или латунные), фарфоровые и агатовые. В металлических ступках можно проводить дробление и растирание; фарфоровые и агатовые ступки предназначены только для растирания. Растирание лучше производить небольшими порциями, заполняя ступку на одну треть объема.

Перемешивание. К числу общеупотребительных приемов лабораторной техники относится перемешивание, которое используется при проведении реакций как в гетерогенной, так и гомогенной средах.

Перемешивание осуществляется с помощью мешалок различных форм. Для перемешивания в открытых сосудах пользуются мешалками, согнутыми из стеклянной палочки. Они удобны тем, что им можно придать требуемую форму в соответствии с формой и размером сосуда. Для перемешивания в узкогорлых сосудах используют мешалки с двумя кольцами, лопастные, якорные или проволочные.

При выполнении работ по синтезу органических соединений бывает необходимо исключить утечку из реакционного сосуда паров растворителя или,

наоборот, проникновение в реакционную среду воздуха и паров воды. В этих случаях мешалку герметизируют с помощью затворов. Запирающей жидкостью в нем служит глицерин или вазелиновое масло (рис.1.9.).

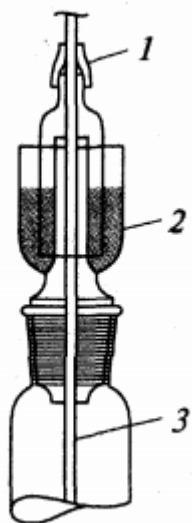


Рис. 1.9. Затвор для мешалок. 1- резиновый шланг, 2 – глицерин или вазелиновое масло, 3 – мешалка.

Вращение мешалки обеспечивается электромотором, вал которого соединяется со стержнем мешалки коротким отрезком вакуумного шланга. Скорость вращения регулируют лабораторным автотрансформатором.

Широкое применение получили магнитные мешалки (рис. 1.10.). С их помощью осуществляют перемешивание в герметически закрытых сосудах. Содержимое колбы перемешивается заплавленным в стекло или пластмассу железным стержнем. Вращение стержня обеспечивается магнитом, насаженным на вал электромотора.

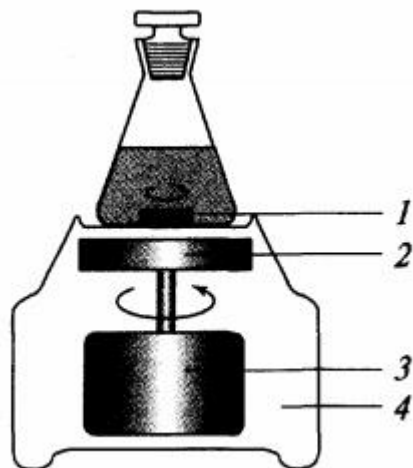


Рис. 1.10. Магнитная мешалка. 1- железный стержень в капсуле, 2 – вращающийся магнит, 3 – электромотор, 4 - корпус

1.3.2. Нагревание и охлаждение

Нагревание. Достижение необходимой температуры реакционной смеси осуществляют с помощью различных нагревательных приборов.

Бани с соответствующими теплоносителями (вода, минеральное масло, глицерин, силиконовая жидкость, песок) используют для равномерного нагревания в определенном интервале температур.

Водяная баня применяется в тех случаях, когда достаточен нагрев не выше 100 °С. Водяная баня представляет собой металлическую кастрюлю, снабженную водомерной трубкой с воронкой для контроля за уровнем жидкости в бане и доливания ее по мере испарения. Сверху баня закрывается рядом съемных концентрических колец разного диаметра. С их помощью регулируют размер отверстия, в которое помещают нагреваемый сосуд. Опускаемые в баню колбы не должны касаться ее стенок или дна. Пробирки помещают в баню в специальных круглых штативах.

Охлаждение. Для снижения скорости реакции, инициирования кристаллизации, а также при работе с термолабильными соединениями широко используется охлаждение. Простейший способ состоит в том, что сосуд с охлаждаемым веществом помещают в баню с холодной водой или льдом. Для быстрого охлаждения небольших сосудов и пробирок их помещают под струю водопроводной воды. Для достижения температур ниже 0 °С используют охлаждающие смеси, состоящие из льда и неорганических солей (NaCl , NH_4Cl , $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$).

Глубокое охлаждение (от -70 до -80 °С) достигается с помощью твердого диоксида углерода (сухого льда). Охлаждаемую смесь помещают в баню с ацетоном или спиртом, куда прибавляют кусочки сухого льда до достижения нужной температуры.

1.3.3. Фильтрование

Простейшим способом отделения жидкости от находящихся в ней частиц твердого вещества является декантация, т. е. сливание жидкости с отстоявшегося осадка. Однако с помощью декантации трудно отделить полностью жидкую фазу от твердой. Это достигается фильтрованием — пропусканием жидкости с осадком через фильтрующий материал. Существуют различные фильтрующие материалы и различные способы фильтрования.

Наиболее распространенным фильтрующим материалом в лаборатории является фильтровальная бумага. Из нее изготавливают бумажные фильтры. Размер фильтра определяется массой осадка, а не объемом фильтруемой жидкости. Отфильтрованный осадок должен занимать не более половины объема фильтра. Перед началом работы фильтр смачивают тем растворителем, который предстоит фильтровать. Во время фильтрования уровень жидкости должен быть немного ниже верхнего края бумажного фильтра.

Простой фильтр изготавливают из квадратного кусочка фильтровальной бумаги, как это показано на рис. 1.11 а. Фильтр должен плотно прилегать к внутренней поверхности стеклянной воронки.

Складчатый фильтр имеет большую фильтрующую поверхность, и фильтрование через него идет быстрее. При его изготовлении сложенный вдвое простой фильтр складывают гармошкой, которую затем разворачивают (рис. 1.11 б).

Если в растворе содержатся сильные кислоты или другие агрессивные вещества, разрушающие бумагу, для фильтрования используют стеклянные тигли с пористым стеклянным дном или стеклянные воронки с впаянными в них пористыми стеклянными пластинками (рис. 1.11 в—д). Стеклянные фильтры в соответствии с размером пор имеют четыре номера (маркировка сделана на самом фильтре). Чем больше номер фильтра, тем меньше сечение пор и тем более мелкие осадки можно на нем фильтровать.

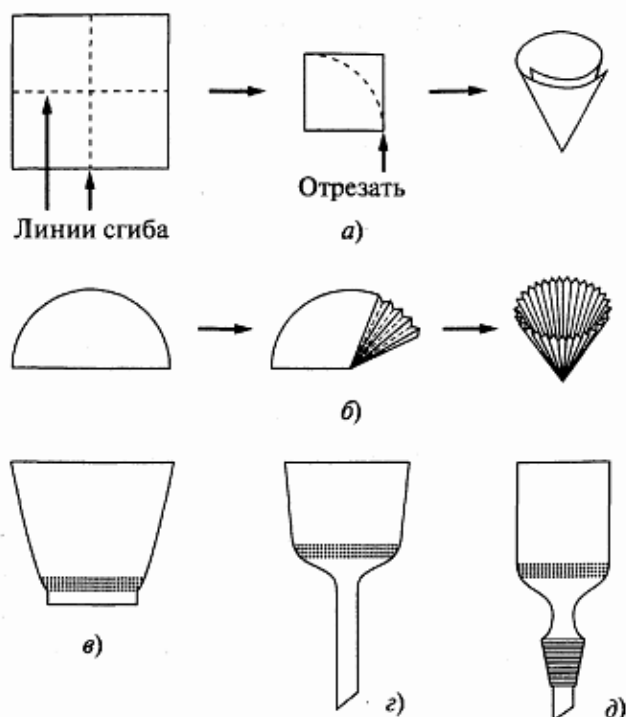


Рис. 1.11. Фильтры: а — изготовление простого фильтра; б — изготовление складчатого фильтра; в — фильтрующий тигель со стеклянной пористой пластинкой; г, д — воронки со стеклянной пористой пластинкой

Простое фильтрование — это обычный способ фильтрования через бумажный фильтр с использованием стеклянной воронки. Воронку вставляют в кольцо, под нее ставят стакан или плоскодонную колбу для сбора отфильтрованной жидкости (фильтрата). Носик воронки должен быть немного опущен в приемник и касаться его стенки. Фильтруемую жидкость переносят на фильтр по стеклянной палочке.

Фильтрация в вакууме используют для ускорения и более полного отделения осадка от фильтрата. Иногда этот процесс называют отсасыванием. Обычный прибор для фильтрации в вакууме показан на рис. 1.12 а. В плоскодонную толстостенную колбу Бунзена с помощью резиновой пробки вставлена фарфоровая воронка Бюхнера, имеющая плоскую дырчатую перегородку, на которую кладут бумажный фильтр. Фильтр вырезают по размеру дна воронки. Вакуум создают водоструйным насосом. При ослаблении напора в водопроводной сети вода из насоса может попасть в прибор. Во избежание этого устанавливают предохранительную склянку.

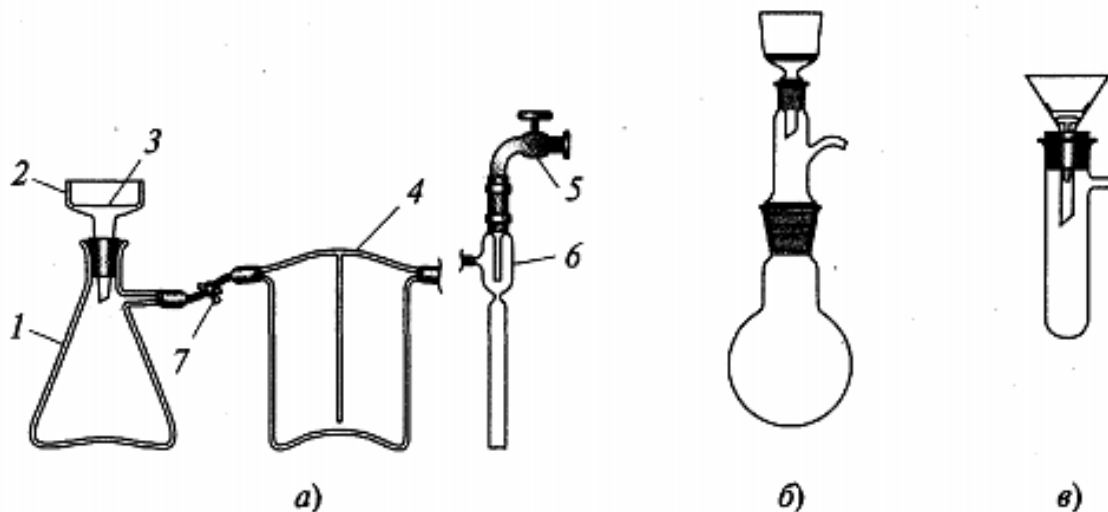


Рис. 1.12. Фильтрация в вакууме: а — обычный прибор (1 — колба Бунзена; 2 — воронка Бюхнера; 3 — бумажный фильтр; 4 — предохранительная склянка; 5 — водопроводный кран; 6 — водоструйный насос; 7 — трехходовой кран); б — прибор для фильтрации на шлифах; в — прибор для фильтрации на воронке с звездиком

При проведении фильтрации в вакууме соблюдается определенная последовательность операций. Вначале подключают водоструйный насос и присоединяют его к системе. Затем смачивают фильтр небольшим количеством того растворителя, который предполагается фильтровать. Если при фильтрации возникает свистящий звук, то это указывает на неплотно прилегающий или прорвавшийся фильтр. В этом случае фильтр заменяют. Собранный на фильтре осадок отжимают стеклянной пробкой, пока из воронки не перестанет капать маточный раствор.

Если осадок на воронке Бюхнера требуется промыть, то сперва соединяют колбу Бунзена с атмосферой (это удобно делать с помощью трехходового крана), затем осадок пропитывают промывающей жидкостью и фильтруют, вновь подключив вакуум. После окончания фильтрации сперва отключают всю систему от вакуума и лишь после этого выключают водоструйный насос.

Горячее фильтрование используют для повышения скорости фильтрования. Горячие растворы фильтруются быстрее, чем холодные, так как нагретая жидкость имеет меньшую вязкость. Горячее фильтрование проводят в стеклянных воронках, обогреваемых снаружи тем или иным способом (рис. 1.13).

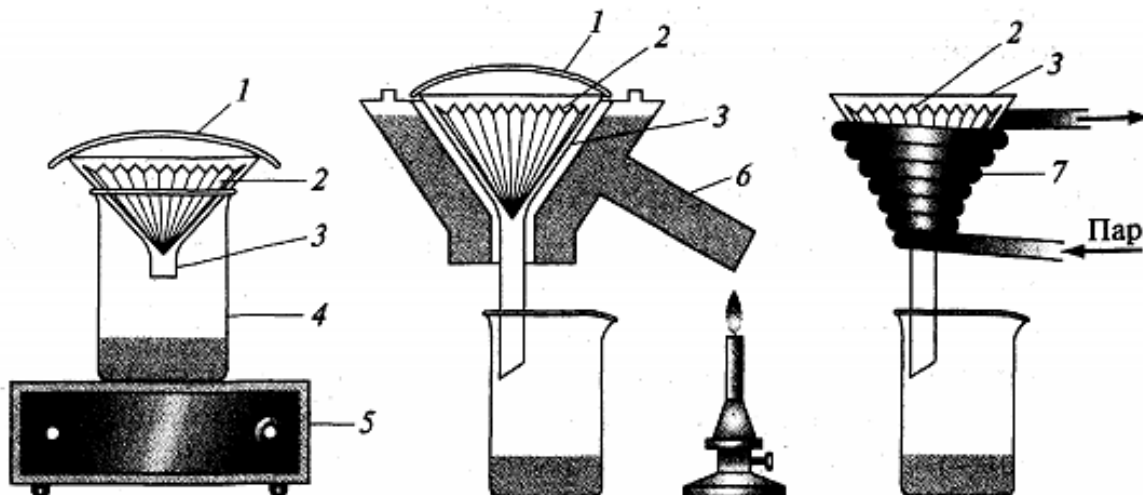


Рис. 1.13. Горячее фильтрование: 1 — часовое стекло; 2 — фильтр; 3 — воронка; 4 — стакан; 5 — электроплитка; 6 — обогревающий кожух; 7 — змеевик

Простейший способ, наиболее применимый для фильтрования водных растворов, состоит в использовании воронки с укороченным хвостом, которую помещают в стакан без носика с диаметром несколько меньшим, чем верхний край воронки. На дно стакана наливают немного воды, а воронку закрывают часовым стеклом. Воду в стакане доводят до кипения. Когда пары воды нагреют воронку, часовое стекло снимают и в воронку наливают горячую фильтруемую смесь. В течение всего процесса фильтрования раствор в стакане поддерживают в состоянии слабого кипения.

1.3.4. Высушивание

Под высушиванием обычно понимают удаление воды, хотя в более широком смысле это и удаление остатков органических растворителей из твердых веществ. Высушиванию подвергают газы, жидкости и твердые вещества. Высушивание можно осуществлять с помощью физических или химических способов.

Физическими способами высушивают путем пропускания через высушиваемое вещество сухого газа (воздуха), нагревания или выдерживания его в вакууме, охлаждения (вымораживания), дробной перегонки, азеотропной перегонки и т. д.

Химические высушивающие средства можно подразделить на вещества, образующие с водой гидраты (например, серная кислота, хлорид кальция, сульфаты меди, кальция, магния, натрия), и вещества, реагирующие с водой с образованием других соединений (например, оксид фосфора(V), оксид кальция, металлический натрий, магний, гидрид кальция и др.).

При выборе высушивающих средств необходимо руководствоваться правилом, что осушитель не должен реагировать с осушаемым веществом. Так, применение концентрированной серной кислоты ограничено из-за ее взаимодействия со многими органическими веществами (аминами, спиртами и др.), щелочи нельзя использовать для высушивания веществ кислотного характера. Один из наиболее распространенных осушителей — безводный хлорид кальция — способен образовывать комплексные соединения с такими веществами, как спирты, амины, аминокислоты, амиды. Осушитель для веществ неизвестного строения следует выбирать с большой осторожностью.

При использовании осушителей, образующих с водой гидраты, нужно учитывать, что гидраты некоторых солей сравнительно слабо удерживают кристаллизационную воду. В этом случае очень важно знать, при какой температуре происходит высушивание.

Осушители, химически реагирующие с водой, как правило, более эффективны, потому что такое взаимодействие обычно представляет собой необратимую реакцию. Поэтому для наиболее полного обезвоживания, так называемого абсолютирования, органических растворителей применяют осушители именно этой группы. Так, продажный спирт-ректификат содержит 95,6% этанола и 4,4% воды. Кипячением со свежепрокаленным оксидом кальция можно получить абсолютный спирт (99,5% этанола). Для получения совершенно безводного этанола (99,95%) абсолютный спирт подвергают воздействию металлического магния или натрия.

Высушивание газов. Газы сушат путем пропускания их либо через слой водопоглощающей жидкости (обычно через концентрированную серную кислоту), налитой в промывную склянку Дрекселя (рис. 1.14, а), либо через слой гранулированного осушителя, помещенного в специальную колонку (рис. 1.14, б) или U-образную трубку (рис. 1.14, в). Наиболее эффективными осушителями адсорбционного типа являются оксид алюминия и оксид кремния (силикагель). Преимущество адсорбентов состоит в том, что они химически нейтральны, не расплываются при насыщении водой, легко регенерируются при нагревании.

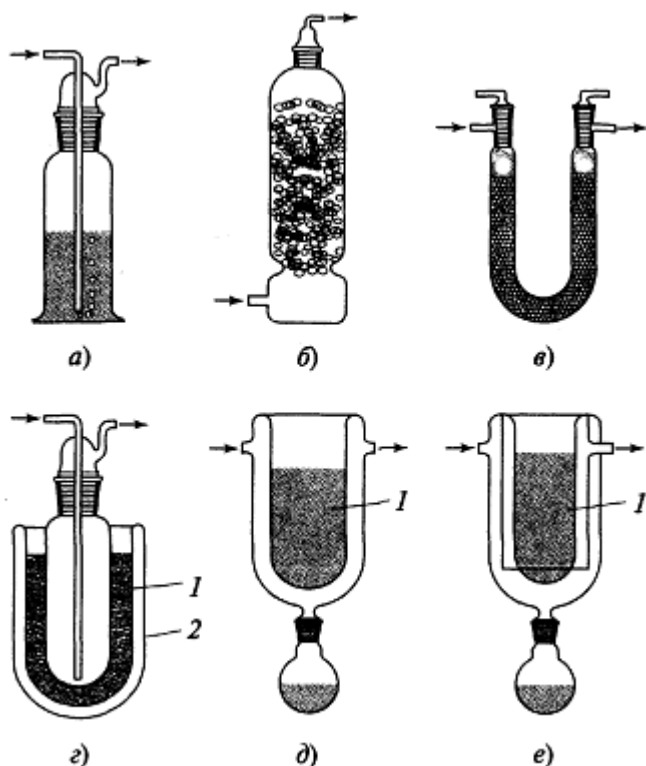


Рис. 1.14. Высушивание газов: а — склянка Дрекслея; б — колонка с твердым осушителем; в — U-образная трубка; г, д, е — охлаждаемые ловушки (1 — охлаждающая жидкость, 2 — сосуд Дьюара)

В последние годы стали применяться молекулярные сита — гранулированные адсорбенты на основе алюмосиликатов, имеющие пористую поверхность с четко фиксированным размером пор. Они способны поглощать молекулы строго определенного размера. Молекулы, имеющие больший размер, чем размер пор используемого молекулярного сита, не сорбируются. Для удаления воды применяются молекулярные сита с размером пор 0,4 нм.

Высушивание жидкостей. Жидкость сушат с помощью непосредственного контакта с тем или иным осушителем. Например, твердый осушитель помещают в колбу, в которой находится высушиваемая органическая жидкость, или же высушиваемую жидкость пропускают через слой осушителя, помещенный в колонку. Следует учитывать, что применение слишком большого количества осушителя может привести к потере вещества в результате его сорбции.

Из некоторых жидкостей, затвердевающих при плюсовых температурах (уксусная кислота, диоксан, диметилсульфоксид), воду можно удалить методом вымораживания. Например, уксусную кислоту, содержащую воду, охлаждают до температуры 0—5 °С. Уксусная кислота, температура плавления которой 16,6 °С, затвердевает, а незастывшую воду отделяют декантацией. В результате получают так называемую ледяную уксусную кислоту. Недостаток метода вымораживания состоит в том, что не удастся достичь полного обезвоживания.

Высушивание твердых веществ. Высушиваемое вещество помещают тонким слоем на лист чистой фильтровальной бумаги и оставляют при комнатной температуре. Высушивание ускоряется, если его проводят при нагревании, например в сушильном шкафу. Эффективность высушивания повышается при уменьшении давления, например при остаточном давлении 17 мм рт. ст. вода кипит уже при 20 °С. Поэтому в вакуумном сушильном шкафу сушка происходит гораздо интенсивнее. Особенно она целесообразна при высушивании термолабильных соединений.

Относительно небольшие количества твердых веществ сушат в обычных (рис. 1.15, а) или вакуумных эксикаторах (рис. 1.15, б), которые представляют собой толстостенные сосуды с притертой шлифованной крышкой. Шлифованные поверхности крышки и самого эксикатора должны быть смазаны. Осушитель находится в нижней части эксикатора, а высушиваемые вещества в бюксах или чашках Петри размещают на фарфоровой перегородке. Вакуумный эксикатор отличается от обычного тем, что в его крышке есть кран для подключения к вакууму. Эксикаторы применяют только для работы при комнатной температуре, их нельзя нагревать. Эксикатор при вакуумировании обертывают полотенцем или помещают под специальный колпак из частой металлической сетки.

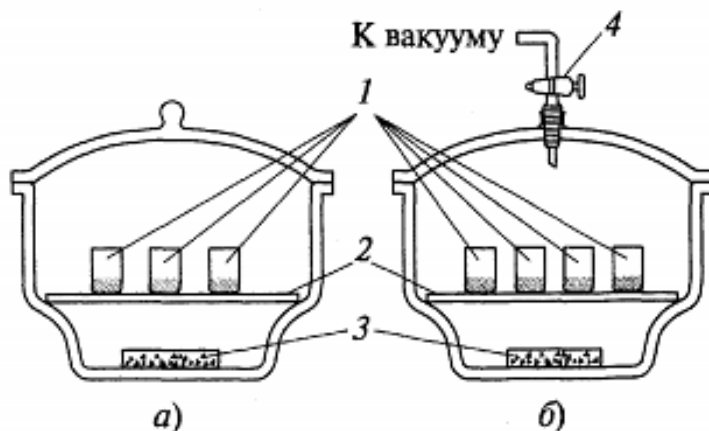


Рис. 1.15. Обычный (а) и вакуумный (б) эксикаторы: 1 — бюксы с высушиваемым веществом; 2 — фарфоровые перегородки; 3 — осушитель; 4 — кран

1.3.5. Концентрирование растворов

В лабораторной практике термины «упаривание» и «концентрирование» часто употребляют как синонимы. Правильнее же понимать под упариванием полное удаление растворителя из раствора, а под концентрированием — уменьшение объема раствора в несколько раз без полного удаления растворителя.

Один из самых простых способов упаривания заключается в том, что раствор вещества наливают в фарфоровую чашку и нагревают на песчаной бане. При упаривании не следует нагревать раствор до кипения, иначе будет происходить разбрызгивание. Такой способ применим только для термически устойчивых веществ.

Растворитель можно удалить с помощью простой или вакуумной перегонки. Наиболее эффективным прибором для упаривания и концентрирования является роторный испаритель (рис. 1.16). В нем осуществляется упаривание жидкости в вакууме.

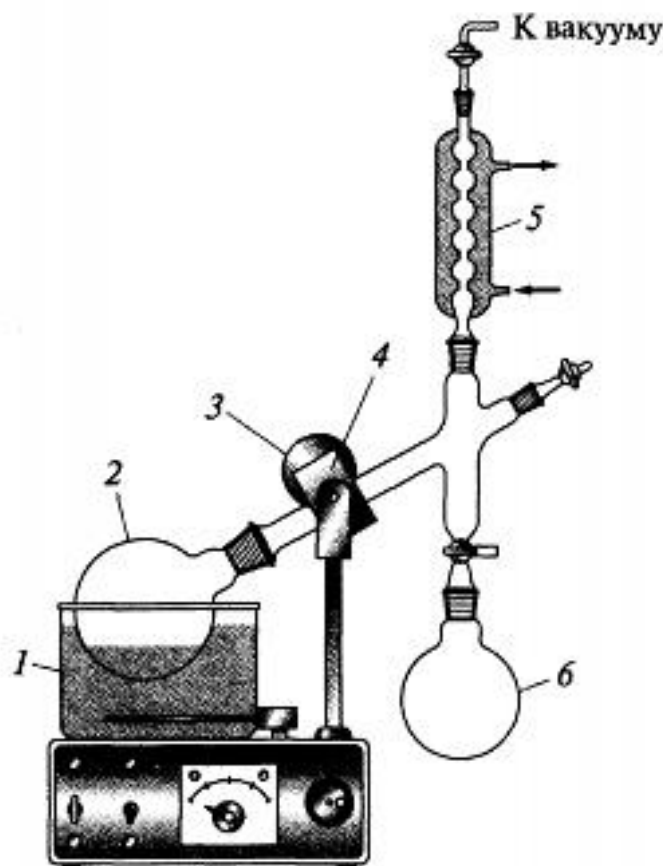


Рис. 1.16. Роторный испаритель: 1 — водяная баня с терморегулятором; 2 — вращающаяся колба с раствором; 3 — электромотор; 4 — привод; 5 — холодильник; 6 — приемник

Роторный испаритель через предохранительную склянку соединяют с водоструйным насосом. Необходимо строго соблюдать последовательность операций при включении и выключении прибора. Сперва пускают воду в холодильник и включают водоструйный насос. Затем присоединяют к прибору испарительную колбу. Кран, соединяющий прибор с атмосферой, закрывают и включают мотор, вращающий испарительную колбу. Скорость вращения меняют с помощью регулятора. Колбу погружают в терморегулируемую водяную баню. При вращении колбы на ее стенках образуется тонкая пленка жидкости, что обеспечивает эффективное испарение. Пары жидкости конденсируются в холодильнике и поступают в колбу-приемник. Выключают роторный испаритель в обратном порядке.

1.4. Методы очистки органических веществ

1.4.1. Перекристаллизация

Перекристаллизация — один из наиболее широко употребляемых методов разделения смеси твердых веществ и их очистки. Он основан на разной растворимости компонентов смеси. Процесс кристаллизации включает в себя:

- 1) приготовление нагретого насыщенного раствора вещества в подходящем растворителе;
- 2) фильтрование горячего раствора от нерастворившихся примесей;
- 3) охлаждение раствора, вызывающее кристаллизацию;
- 4) отделение кристаллов от маточного раствора;
- 5) сушку кристаллов.

Для получения чистого вещества методом перекристаллизации прежде всего должен быть удачно подобран растворитель. Вещество должно хорошо растворяться в нем при нагревании и плохо при охлаждении, он не должен взаимодействовать с веществом, растворимость основного вещества в нем должна резко отличаться от растворимости загрязняющих примесей, растворитель должен легко удаляться с поверхности кристаллов.

Выбирая растворитель, обычно можно руководствоваться правилом: соединения одного класса взаимно растворимы («подобное растворяется в подобном»). Так, высшие спирты растворяются в низших, простые эфиры растворимы в сложных эфирах и т. д. В более общем виде это правило выглядит так: полярные соединения растворимы в полярных растворителях, таких, как вода, спирты, кетоны, кислоты, и значительно менее растворимы в неполярных растворителях, таких, как бензол, CCl_4 .

Для хорошо изученных веществ растворитель и его количество можно подбирать по данным растворимости, которые имеются в справочниках. Но чаще его подбирают опытным путем. Вещество растирают и небольшую его массу (0,1 г) помещают в пробирку, добавляют 1 мл растворителя и наблюдают за растворением при нагревании и кристаллизацией по охлаждению. Если вещество растворилось не полностью, то добавляют еще немного (0,5 мл) растворителя. Если и после этого вещество плохо растворяется, то раствор фильтруют горячим и далее проверяют растворимость осадка, обрабатывая его новыми порциями чистого растворителя (нерастворимая часть может оказаться загрязнением).

При затруднении в выборе чистых растворителей можно использовать два смешивающихся друг с другом растворителя (смеси петролейный эфир — бензол; спирт — вода; спирт — эфир и др.). Так, если вещество хорошо растворяется в одном растворителе и не выкристаллизовывается даже при вымораживании, а в другом растворителе растворяется плохо, следует провести пробную кристаллизацию из смеси обоих растворителей. Для этого к горячему раствору вещества в первом растворителе прибавляют по каплям второй растворитель до тех

пор, пока не образуется устойчивое помутнение. Этот раствор нагревают до прозрачности и оставляют для кристаллизации.

При проведении кристаллизации взвешенную массу загрязненного вещества помещают в круглодонную или коническую колбу, снабженную обратным холодильником. В колбу кладут кусочки пористого фарфора или длинные капилляры, достигающие запаянным концом до середины горлышка колбы. Через обратный холодильник в колбу вливают растворитель, количество которого заведомо недостаточно для полного растворения вещества. Необходимо поддерживать интенсивное кипение растворителя, способствующее хорошему контакту твердого вещества с горячей жидкостью. Если вещество плохо растворяется, то можно добавить еще немного растворителя; во избежание выбросов перед добавлением новой порции растворителя реакционную массу следует немного охладить. Если же вещество в основном растворяется в малом количестве растворителя, а небольшие остатки вещества упорно не растворяются из-за большого размера зерен, их целесообразнее отфильтровать, а не добавлять растворитель. Некоторые вещества растворяются медленно, поэтому приходится выждать достаточное время, прежде чем добавлять новые порции растворителя.

Применяя смесь растворителей, сначала растворяют вещество, нагревая в небольшом количестве «хорошего» растворителя, затем медленно прибавляют второй растворитель до тех пор, пока осадок, образующийся в месте падения капли, еще будет растворяться. Надо следить за тем, чтобы количество второго растворителя не было слишком велико.

Иногда твердый неочищенный продукт содержит окрашенные загрязнения или примеси продуктов полимеризации. Эти загрязнения трудно отделяются кристаллизацией. Активированный уголь, оксид алюминия для хроматографии и инфузорная земля, благодаря высокой абсорбционной способности, хорошо удаляют загрязнения этого типа. Следует иметь в виду, что добавление угля (и любых других пористых тел) вызывает резкое вскипание, поэтому его нельзя добавлять к перегретой жидкости. Лучше несколько охладить раствор, добавить уголь и кипятить раствор 2—3 мин. Значительное количество угля может привести к заметным потерям вещества, и обычно его берут около 2% от массы кристаллизуемого вещества.

Горячий насыщенный раствор быстро фильтруют, чтобы во время фильтрования не выпали кристаллы. Для этого используют специальные воронки, изображенные на рис. 1.17. Сосуд с горячим фильтратом неплотно закрывают, чтобы предотвратить попадание пыли, и оставляют остывать. Чтобы образовались крупные кристаллы, раствор должен остывать медленно. Для более полного выделения кристаллов сосуд помещают в холодильный шкаф или в охлаждающую смесь. Очень часто органические вещества образуют пересыщенные растворы, поэтому для начала кристаллизации в раствор целесообразно внести «затравку» — кристаллик того же самого или изоморфного ему вещества. Кристаллизацию можно ускорить трением стеклянной палочкой о стенку сосуда. Скорость кристаллизации

органических веществ колеблется в очень широких пределах (от нескольких минут до нескольких суток), поэтому никогда не надо преждевременно выбрасывать маточный раствор.

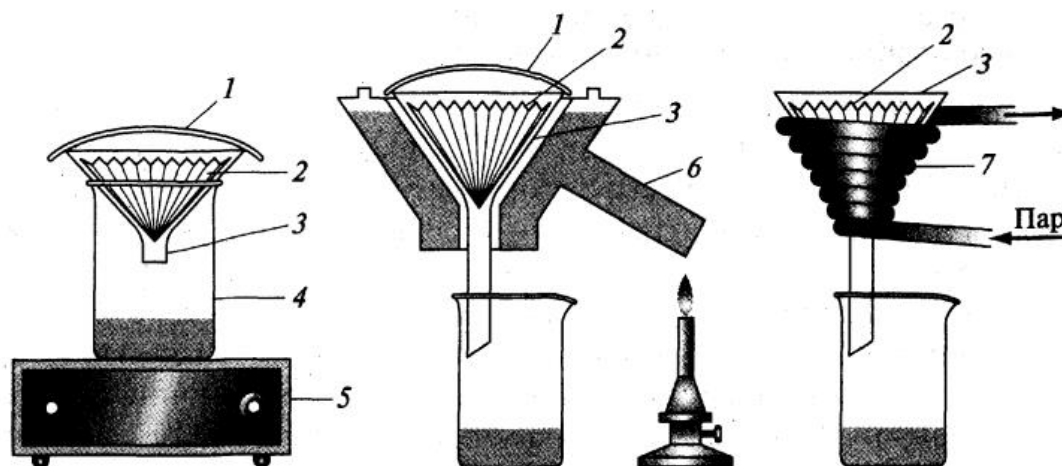


Рис. 1.17. Воронки для горячего фильтрования: 1 – часовое стекло, 2 – фильтр, 3 – воронка, 4 – стакан, 5 – электроплитка, 6 – обогревающий кожух. 7 – змеевик.

Выделившееся вещество отфильтровывают от маточного раствора обычно под вакуумом на воронке Бюхнера, используя в качестве приемника колбу Бунзена (если маточного раствора много) или маленькую пробирку с боковым отводом (если количество раствора невелико).

Задание: В колбе Эрленмейера вместимостью 100-250 мл нагревают 2 г загрязненной сульфаниловой кислоты (или другого вещества, указанного преподавателем) и требуемое количество воды. После растворения проводят горячее фильтрование. Для этого в другую колбу Эрленмейера наливают 2—3 мл воды так, чтобы она полностью покрывала дно колбы, неплотно вставляют коническую воронку с бумажным фильтром и нагревают воду до кипения). После того как пары воды нагреют воронку, на фильтр наливают горячий раствор сульфаниловой кислоты.

Фильтрат охлаждают. Выпавшую сульфаниловую кислоту отсасывают на воронке Бюхнера, помещают на часовое стекло и сушат на воздухе. Взвешивают полученное вещество, рассчитывают выход и определяют температуру плавления.

1.4.2. Перегонка

Перегонкой называют процесс, в ходе которого вещество нагревают до кипения, образовавшийся пар отводят и конденсируют. С помощью перегонки осуществляют очистку и разделение летучих веществ, как правило, жидкостей. Перегонка применима лишь тогда, когда перегоняемое вещество устойчиво при температуре кипения. Перегонку проводят как при атмосферном давлении, так и в вакууме.

Простая перегонка. Она эффективна в тех случаях, когда температуры кипения входящих в состав смеси веществ существенно различаются (не менее чем на 80 °С).

Типичный прибор для простой перегонки при атмосферном давлении состоит из круглодонной длинногорлой колбы с отводом (колба Вюрца), прямого холодильника, аллонжа и колбы-приемника (рис.1.18.).

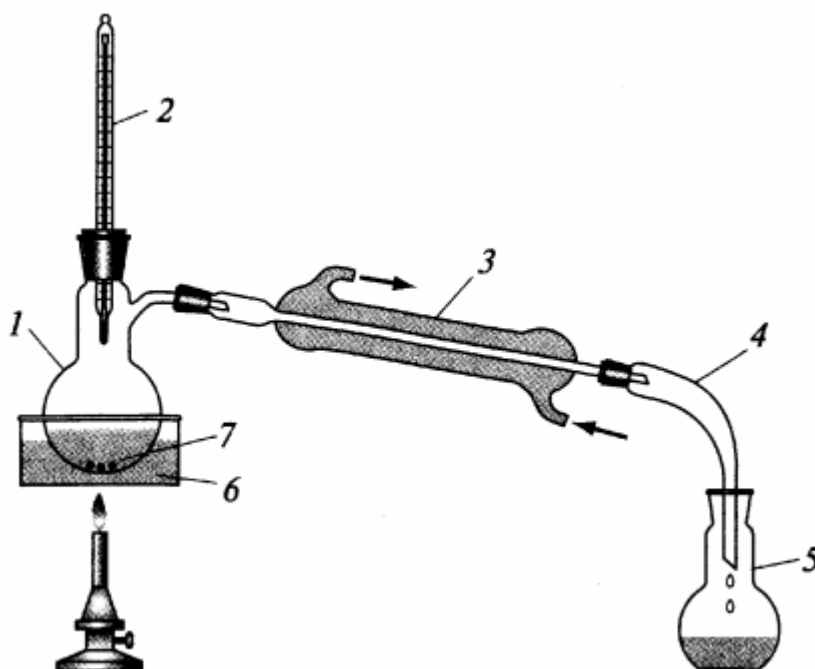


Рис. 1.18.. Прибор для простой перегонки при атмосферном давлении: 1 — колба Вюрца; 2 — термометр; 3 — холодильник Либиха; 4 — аллонж; 5 — колба-приемник; 6 — баня; 7 — кипятильники

Аллонж представляет собой изогнутую, суженную с одного конца трубку, которую надевают на нижний конец холодильника. С помощью аллонжа конденсат направляют в приемник, в качестве которого обычно используют плоскодонную колбу. В горло колбы Вюрца вставляют термометр для определения температуры паров перегоняемого вещества. Ртутный шарик термометра должен находиться на 0,5 см ниже отверстия отводной трубки колбы Вюрца. В зависимости от температуры кипения перегоняемой жидкости используют водяной (до 120—140 °С) или воздушный (выше 140 °С) холодильники.

Прибор для перегонки обязательно должен иметь сообщение с атмосферой!

Жидкость, подлежащую перегонке, вносят в колбу Вюрца через воронку, носик которой должен быть ниже отвода колбы Вюрца. При этом перегонную колбу заполняют не более чем на две трети объема. В колбу вносят кипятильники.

Выбор нагревательного прибора зависит от температуры кипения перегоняемой жидкости, ее горючести и взрывоопасности. Для равномерного

нагревания лучше всего помещать перегонную колбу в соответствующую баню. Перегонку ведут с такой скоростью, чтобы в течение секунды в приемник стекало не более двух капель перегоняемой жидкости (дистиллята).

Перегонку нельзя проводить досуха. В колбе всегда должно оставаться немного жидкости!

В течение всей перегонки индивидуального вещества температура паров должна оставаться постоянной. Если в ходе перегонки температура поднимается, значит, перегоняется смесь веществ. В начальный момент перегонки температура обычно бывает ниже ожидаемой. Это может быть связано либо с инерцией ртутного термометра, либо с тем, что в первый момент отгоняются более летучие примеси. Поэтому первые порции дистиллята (до достижения постоянной температуры перегонки) собирают отдельно и отбрасывают. После того как температура установилась, собирают основную фракцию вещества. Как только температура вновь начинает возрастать, приемник меняют для сбора другой фракции.

Температура кипения вещества зависит от давления. Указанные в справочниках значения температур кипения приведены к нормальному атмосферному давлению. Если перегонку ведут при давлении, отличном от 760 мм рт. ст., то температура кипения перегоняемого вещества будет отличаться от справочной. В связи с этим нужно всегда фиксировать величину атмосферного давления, при котором производят перегонку.

Фракционная перегонка. При нагревании смеси двух жидкостей устанавливается равновесие между жидкой и паровой фазами. В паровой фазе при любой температуре содержится больше низкокипящего компонента, чем в жидкой. Если различие в температурах кипения компонентов смеси велико (80 °С и более), то в паровой фазе будет содержаться почти исключительно низкокипящий компонент, и такую смесь можно разделить простой перегонкой. В случае смеси более близкокипящих жидкостей паровая фаза всегда содержит оба компонента, и для разделения таких смесей используют фракционную перегонку.

Фракционную перегонку проводят в приборе, похожем на прибор для простой перегонки, но снабженном дефлегматором (рис. 1.19.).

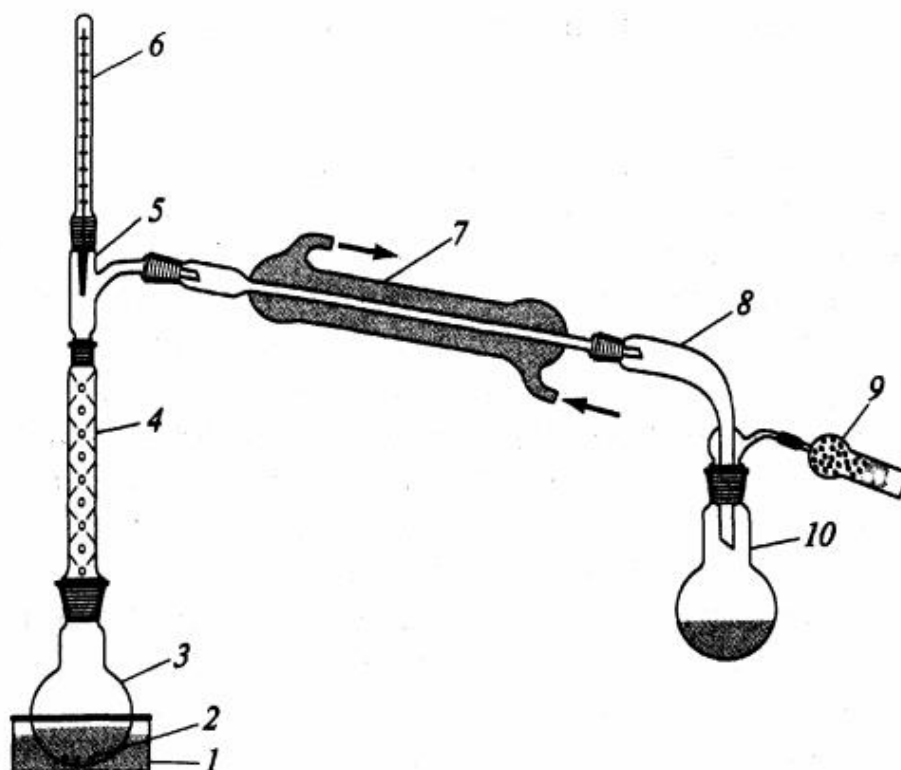


Рис. 1.19. Прибор для фракционной перегонки: 1— баня; 2— кипятильник; 3— перегонная колба; 4— дефлегматор; 5— насадка Вюрца; 6— термометр; 7— холодильник Либиха; 8— аллонж с отводом; 9— хлоркальциевая трубка; 10— колба-приемник

Получаемый конденсат паров собирают в виде нескольких фракций. Температурный интервал сбора каждой фракции и число фракций подбирают эмпирически. Чем больше число фракций, тем эффективнее окажется разделение. В каждой из полученных фракций содержится смесь веществ, но первые фракции обогащены более летучим компонентом, а последние — менее летучим.

Получив набор фракций, перегонку повторяют, начиная с первой фракции. Из нее собирают в более узком температурном интервале дистиллят, обогащенный летучим компонентом. Когда будет достигнута температура отбора второй фракции, перегонку прекращают, в перегонную колбу вносят вторую фракцию и перегонку повторяют до достижения температуры отбора третьей фракции и т. д. В результате нескольких циклов перегонки удастся разделить смесь на индивидуальные компоненты.

Для повышения эффективности разделения смеси и, следовательно, уменьшения числа повторных перегонок используют дефлегматоры. Сущность действия дефлегматора состоит в том, что при прохождении по нему паров происходит их охлаждение на стенках дефлегматора и частичная конденсация в первую очередь более высококипящего компонента. Конденсирующиеся пары в виде жидкости (флегмы) стекают обратно в перегонную колбу (отсюда и возникло

название дефлегматора). Процесс повторяется многократно, и это обеспечивает высокую эффективность разделения компонентов смеси.

Для исключения контакта перегнанного вещества с влагой воздуха служит аллонж с тубусом (отводной трубкой). Аллонж герметично соединен с колбой-приемником, а тубус — с хлоркальцевой трубкой. Хлоркальцевые трубки предотвращают попадание паров влаги во внутреннее пространство прибора или сосуда, обеспечивая при этом сообщение с атмосферой. Хлоркальцевая трубка имеет шарообразное утолщение, в которое между двумя ватными тампонами помещают кусочки безводного хлорида кальция или другого подходящего осушителя.

Перегонка в вакууме. Этот вид перегонки применяется тогда, когда для снижения опасности разложения перегоняемого вещества необходимо понизить температуру кипения. Для приблизительной оценки температуры кипения вещества в вакууме руководствуются следующим эмпирическим правилом: при уменьшении внешнего давления вдвое температура кипения вещества понижается на 15—20 °С.

Прибор для перегонки в вакууме (рис. 1.20.) отличается от прибора для перегонки при атмосферном давлении тем, что в качестве перегонной колбы используется колба с насадкой Кляйзена, снабженная капилляром с очень маленьким внутренним диаметром. Через этот капилляр в вакуумированную систему тонкой струйкой, пробулькивая через жидкость в перегонной колбе, поступает воздух, и таким образом капилляр выполняет ту же роль, что и кипятильники при простой перегонке. Капилляр должен доходить практически до самого дна колбы. Сверху на него надевают кусок резинового вакуумного шланга со вставленной тонкой проволокой, снабженный винтовым зажимом Гофмана для тонкой регулировки скорости прохождения через него пузырьков воздуха или инертного газа (азота или аргона, если перегонку ведут в условиях, не допускающих контакта перегоняемого вещества с воздухом).

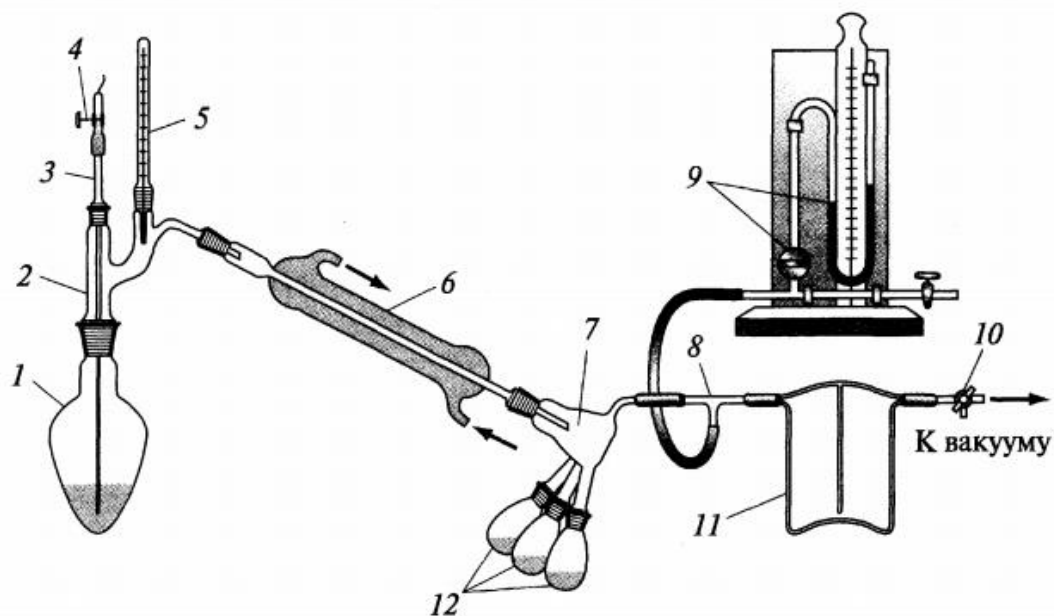


Рис. 1.20. Прибор для перегонки в вакууме: 1— перегонная колба; 2— насадка Кляйзена; 3— капилляр; 4— зажим Гофмана; 5— термометр; 6— холодильник Либиха; 7— аллонж-паук; 8— тройник; 9— манометр с краном; 10 — трехходовой кран; 11 —предохранительная склянка; 12 — приемники

Для перегонки в глубоком вакууме и при высоких температурах предпочтительно использовать цельнопаянные перегонные колбы — обычную колбу Кляйзена, колбу Кляйзена с дефлегматором, колбу Фаворского (рис. 1.21, а — в). Отбор фракций при фракционной вакуумной перегонке производят с помощью специальных аллонжей различных конструкций, называемых «пауками» (рис. 1.21, г). Паук позволяет менять приемник, не отключая систему от вакуума.

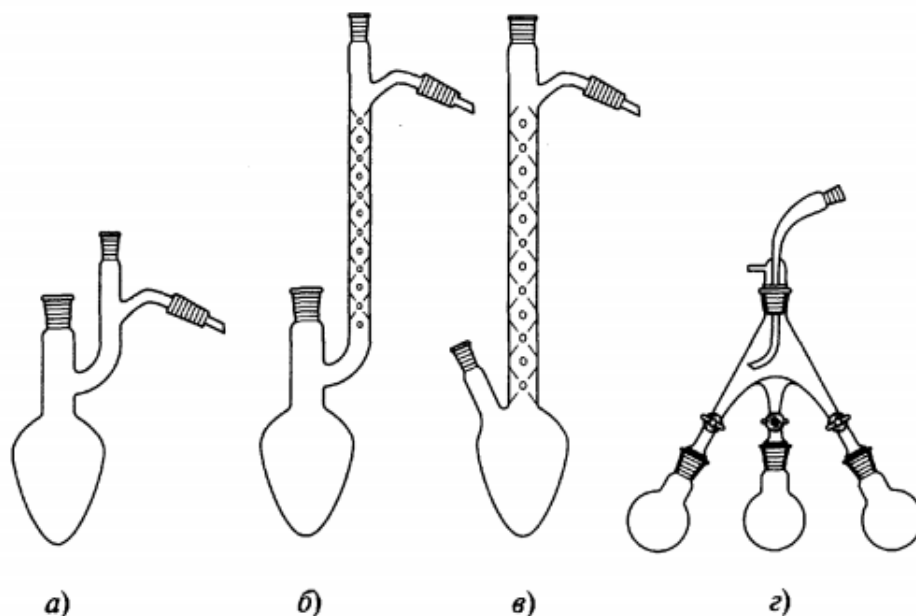


Рис. 1.21. Посуда для перегонки в вакууме: а— колба Кляйзена; б— колба Кляйзена с дефлегматором; в— колба Фаворского; г — аллонж-паук с тремя приемниками и трехходовыми кранами

В систему для вакуумной перегонки обязательно входят предохранительная склянка и манометр. Манометр и прибор для перегонки присоединяют к вакуумному насосу параллельно. Перегонный прибор, предохранительную склянку и манометр соединяют между собой вакуумными шлангами. Если собирается прибор на шлифах, все они должны быть предварительно смазаны вакуумной смазкой. Перегоняемое вещество помещают в колбу Кляйзена, соединяют систему с вакуумом (для этой цели лучше воспользоваться трехходовым краном) и проверяют герметичность системы с помощью манометра.

Перегонку в вакууме обязательно проводят в защитных очках или маске!

По достижении нужного вакуума начинают нагревание колбы. В ходе перегонки следят за температурой и давлением. Для контроля давления в системе

кран манометра периодически открывают и, сделав замер, закрывают. По окончании перегонки сначала удаляют источник нагрева, колбе дают немного охладиться и лишь после этого медленно соединяют прибор с атмосферой. Для этого сперва полностью открывают зажим Гофмана на капилляре, затем открывают трехходовой кран и только тогда выключают насос. Осторожно открывая кран манометра, медленно впускают в него воздух. Это особенно важно при работе с ртутным манометром, так как если кран открыть быстро, то резко поднимающаяся ртуть может разбить стеклянную трубку манометра.

Перегонка с водяным паром. Этот метод основан на том, что высококипящие не смешивающиеся или мало смешивающиеся с водой вещества при пропускании через них водяного пара улетучиваются и вместе конденсируются в холодильнике. Собранный в приемник дистиллят в виде двух слоев несмешивающихся жидкостей разделяют затем в делительной воронке.

Летучесть с водяным паром не является специфической особенностью какой-либо группы веществ, а зависит лишь от достаточного давления пара вещества при данной температуре и в присутствии воды. Давление паров несмешивающихся веществ не зависит друг от друга (в отличие, например, от случая азеотропных смесей), а общее давление паров двух компонентов — от их соотношения. Температура кипения гетерогенной смеси достигается лишь тогда, когда суммарное давление становится равным атмосферному. Температура кипения такой смеси ниже температуры кипения низкокипящего компонента (воды). С помощью перегонки с водяным паром удастся перегнать при температуре около 100 °С вещества, кипящие существенно выше.

Прибор для перегонки с паром изображен на рис. 1.22. Парообразователь представляет собой металлический сосуд, снабженный водомерным стеклом и предохранительной трубкой. Трубка служит для выравнивания давления и должна доходить почти до дна. Перегонку начинают с того, что воду в парообразователе доводят до кипения и, перекрыв зажим на тройнике, направляют струю пара в перегонную колбу. Пар проходит через перегоняемую смесь и, увлекаемая за собой перегоняемый компонент смеси, поступает в холодильник и далее в виде конденсата в приемник. Обычно перегонную колбу также нагревают, чтобы в ней не конденсировался водяной пар. Перегонку ведут до тех пор, пока дистиллят не перестанет разделяться на две фазы. Когда будет перегоняться только вода, открывают зажим на тройнике и лишь после этого прекращают нагревание паровика.

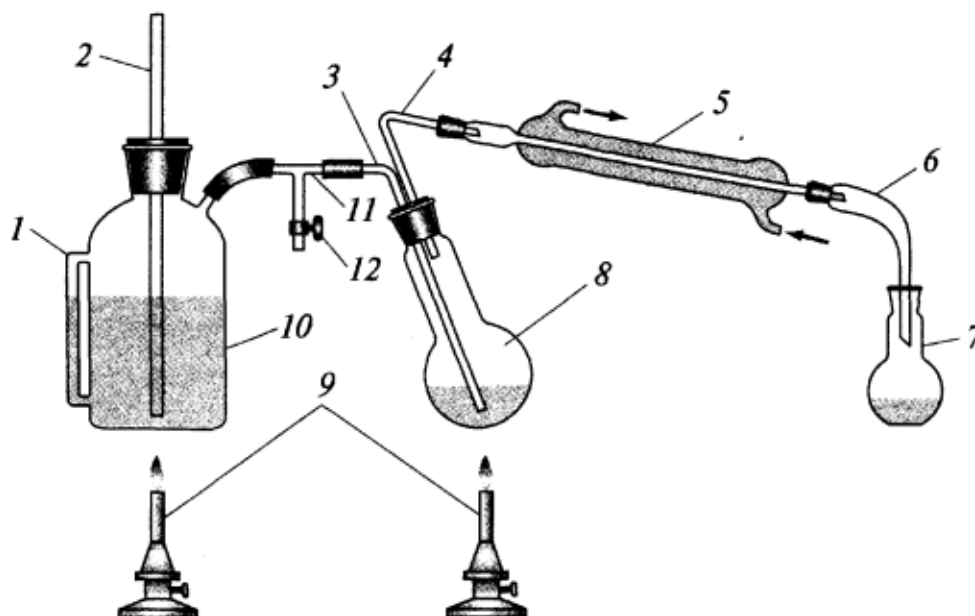


Рис. 1.22. Прибор для перегонки с водяным паром: 1— водомерная трубка; 2— предохранительная трубка; 3— пароподводящая трубка; 4 — паровыводящая трубка; 5— холодильник Либиха; 6— аллонж; 7— приемник; 8- перегонная колба; 9— горелки; 10 — паровыделитель; 11 — тройник; 12— зажим

Очистка органических веществ путем перегонки с паром часто дает лучшие результаты, чем обычная перегонка. Особенно она эффективна в тех случаях, когда очистке подлежит продукт, сильно загрязненный смолистыми веществами.

Задание:

Вариант 1. Фракционная перегонка. Задание получить у преподавателя. В отчете должно быть: план действий, рисунок установки. Укажите температуру кипения (или температурный интервал) основной фракции вещества.

Вариант 2. Перегонка с водяным паром. Задание получить у преподавателя. В отчете должно быть: план действий, рисунок установки. Укажите температуру кипения (или температурный интервал) основной фракции вещества.

1.5. Определение физических констант вещества

Физические свойства органического соединения описываются с помощью ряда констант. К ним относятся температура кипения, температура плавления, плотность, показатель преломления, оптическое вращение (для хиральных соединений). Константы используются при идентификации веществ и служат критериями чистоты соединений. Вещество считается чистым, когда его физические константы не изменяются после очистки.

1.5.1. Определение температуры плавления

Свойство вещества плавиться при строго определенной температуре очень специфично и зависит главным образом от межмолекулярных сил сцепления и характера кристаллической решетки. Чистое вещество плавится в очень узком

интервале температур (0,2—0,5 °C), а наличие даже небольшого количества примесей вызывает расширение температурного интервала до 2—3 °C и более с одновременным понижением температуры плавления.

Для установления идентичности исследуемого соединения с заведомым образцом недостаточно факта совпадения значений их температур плавления. Более достоверным является результат, получаемый с помощью смешанной пробы. Для этого готовят смесь исследуемого вещества с заведомым образцом и определяют температуру плавления смешанной пробы. Смесь разных веществ плавится при более низкой температуре, чем это характерно для заведомого образца. В этом случае говорят, что наблюдается депрессия температуры плавления. Смешанная проба одинаковых веществ депрессии температуры плавления не дает.

При экспериментальном определении температуры плавления отмечают температуру появления жидкой фазы и температуру полного расплавления твердой фазы.

Определение температуры плавления в капилляре. Используемый для этого прибор состоит из круглодонной колбы, заполненной теплоносителем (концентрированная серная кислота, минеральное или силиконовое масла) и снабженной пробиркой (рис. 1.23). В пробирку помещен термометр. Пробка, с помощью которой термометр вставляют в пробирку, имеет прорезь для сообщения внутреннего пространства с атмосферой.

Предварительно вещество тщательно растирают и высушивают. Тонкостенный капилляр (внутренний диаметр 0,7—1 мм, длина 3—4 см) должен быть совершенно сухим и чистым. Для уплотнения вещества капилляр с веществом несколько раз бросают через поставленную вертикально стеклянную трубку (диаметром около 1 см и длиной 40—50 см). Высота столбика вещества в капилляре должна быть около 2 мм, расход вещества при этом не превышает 1 мг. Для прикрепления капилляра к термометру обычно используют резиновое колечко (при нагревании не выше 120—140 °C) или тонкую проволочку. Столбик вещества в капилляре должен находиться на уровне середины шарика термометра.

Перед началом нагревания необходимо оценить предполагаемую температуру плавления по справочной литературе. Рекомендуется за 10—20 °C до предполагаемой температуры плавления повышать температуру со скоростью не более 1 °C в минуту, а в процессе плавления еще медленнее (не более 0,5 °C в минуту).

Для определения температуры плавления высокоплавких веществ (выше 250 °C) целесообразно использовать металлический блок (рис. 1.23 б).

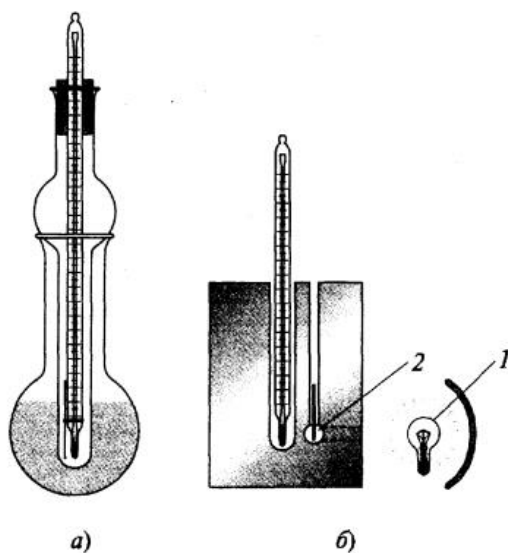


Рис. 1.23. Приборы для определения температуры плавления в капилляре: а — стеклянный с жидким теплоносителем; б — металлический блок: 1 — подсветка; 2 — отверстие для наблюдения

Определение температуры плавления под микроскопом. Этот метод является более точным. При наблюдении поведения вещества под микроскопом, снабженным предметным столиком с обогревом (рис. 1.24), начало плавления отмечают в тот момент, когда грани и углы кристаллов начинают оплавляться. С помощью микроскопа можно заметить также и другие изменения, происходящие с веществом при нагревании (возгонка, изменение форм кристаллов и т. п.).

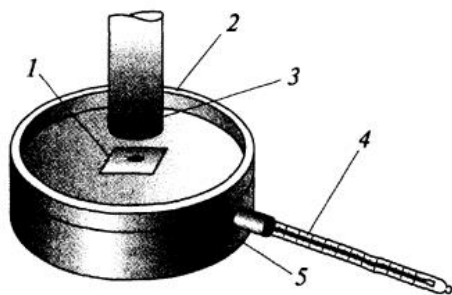


Рис. 1.24. Столик для определения температуры плавления под микроскопом: 1 — предметное стекло с веществом; 2 — стеклянная крышка; 3 — объектив микроскопа; 4 — термометр; 5 — нагревательный столик

Предметное стекло с несколькими кристалликами вещества, накрытое покровным стеклом, кладут на столик микроскопа, снабженный электроспиралью для подогрева. Нагревательный столик оборудован термометром. С помощью системы зеркал показания термометра можно видеть через окуляр микроскопа, одновременно наблюдая за веществом (окуляр разделен на два поля).

Трансформатор обеспечивает желаемую скорость нагрева. Условия повышения температуры в этом случае такие же, как и при плавлении вещества в капилляре.

1.5.2. Определение температуры кипения

Температура кипения, т. е. температура, при которой давление пара жидкости становится равным внешнему давлению, зависит от молекулярной массы и строения жидкого вещества, от сил притяжения молекул жидкости друг к другу и от состава жидкости, если она представляет собой смесь веществ. Для индивидуальных веществ температура кипения является специфической константой, характеризующей их чистоту.

Температуру кипения можно определить как в паровой, так и жидкой фазе в обычном приборе для простой перегонки. Для чистых веществ определение температуры кипения в парах дает более точные результаты, так как температура пара не зависит от незначительных колебаний температуры внутри жидкости, неизбежных при ее непосредственном нагревании. Действительно, в нижних слоях жидкость всегда несколько перегрета, так как находится под дополнительным гидравлическим давлением. Во избежание сильных перегревов, при определении температуры кипения необходимо применять бани и поддерживать равномерное и непрерывное кипение жидкости. При определении температуры кипения в парах всегда требуется некоторое время для установления теплового равновесия.

Температуру кипения малого количества вещества (0,2—1 мл) удобно определять по способу Сиволобова. На дно широкого тонкостенного заплавленного снизу капилляра диаметром 3—4 мм помещают каплю исследуемой жидкости. Затем в эту жидкость погружают другой, очень тонкий капилляр, заплавленный сверху (рис. 1.25).

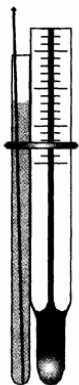


Рис. 1.25. Прибор для определения температуры кипения по Сиволобову

Капилляры прикрепляют к термометру и нагревают в приборе для определения температуры плавления (см. рис. 1.25). Вначале из внутреннего капилляра выделяются редкие пузырьки воздуха. Когда будет достигнута

температура кипения, образуется цепочка пузырьков, поднимающаяся равномерной струей.

1.5.3. Определение плотности

Плотность вещества определяют, как правило, при 20 °С и относят ее к плотности дистиллированной воды при 4 °С. Поэтому в литературе обычно встречается обозначение плотности $\gamma_{4^{20}}$. Для измерения плотности применяют ареометры и пикнометры.

Ареометры представляют собой запаянные с обоих концов стеклянные трубки с расширением книзу, которое частично заполнено дробью. В верхней узкой части ареометра имеется шкала с делениями, позволяющая определять плотность с точностью до 0,001 г/см³. Испытуемую жидкость наливают в цилиндр, в который должен свободно погружаться ареометр, не касаясь стенок. Ареометр не следует выпускать из рук, пока не станет очевидно, что он плавает. Он не должен касаться дна. Отсчет производят по верхнему мениску жидкости. Удобны ареометры с вмонтированными в них термометрами, что позволяет одновременно с определением плотности фиксировать и температуру измерения.

Плотность вещества с точностью до 0,0001 г/см³ можно измерить с помощью пикнометра, который представляет собой маленькую мерную колбу вместимостью от 1 до 10 мл.

Чистый и сухой пикнометр взвешивают, заполняют дистиллированной водой, термостатируют при фиксированной температуре и вновь взвешивают. Воду удаляют и, заполнив высушенный пикнометр исследуемой жидкостью, определяют ее массу (также при фиксированной температуре). Отношение полученной массы к массе воды в объеме пикнометра, приведенной к 4 °С, соответствует плотности исследуемого вещества.

1.5.4. Определение показателя преломления

В основе метода рефрактометрии лежит определение показателя лучепреломления жидкости или раствора твердого вещества. Когда луч монохроматического света переходит из одной среды в другую, скорость его распространения изменяется. На границе раздела сред изменяется также и его направление (если луч проходит границу раздела не перпендикулярно). Показатель преломления n представляет собой отношение скоростей света в двух средах (обычно воздух и исследуемая жидкость). Показатель преломления зависит от ряда факторов: чистоты вещества, температуры, длины волны проходящего света и концентрации вещества (для растворов).

Определение показателя преломления осуществляют с помощью рефрактометров. В отечественной практике широко используется рефрактометр ИРФ-22 (рис. 1.26).

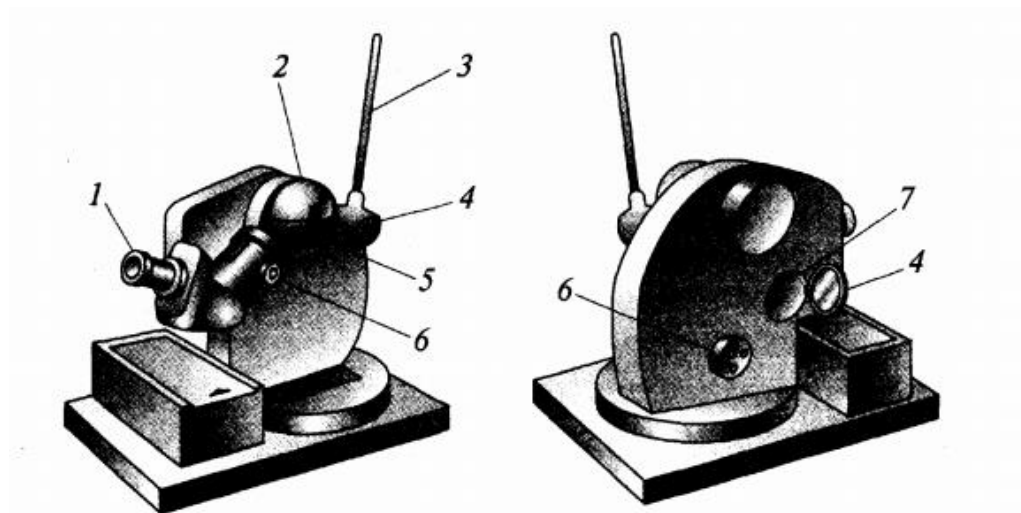


Рис. 1.26. Рефрактометр ИРФ-22: 1 — окуляр; 2 — верхнее полушарие измерительной головки; 3 — термометр; 4 — осветительные зеркала; 5 — нижнее полушарие измерительной головки; 6 — маховики; 7 — окошко для освещения шкалы

Обычно показатель преломления света приводится для спектральной линии желтого натриевого пламени (D-линия с длиной волны 589 нм). Запись значения показателя преломления сопровождаются указанием длины волны (подстрочный индекс) и температуры (надстрочный индекс), например n_D^{20} . Повышение температуры на 1 °С, как правило, приводит к уменьшению величины показателя преломления на 0,0005 и наоборот. Этим правилом можно пользоваться при необходимости сопоставления результата измерения со справочными данными, если определения выполнены при разных температурах. Показатель преломления определяют с точностью до 0,0001.

3. СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Студенты должны научиться ясно и точно описывать проведенные ими синтезы органических веществ. Для этого по каждой работе, выполненной в лаборатории, они составляют отчет, который заносится в рабочий журнал. Одна из форм ведения рабочего журнала приведена ниже.

Перед тем как приступить к выполнению лабораторной работы, следует внимательно изучить синтез и обратить особое внимание на вопросы техники безопасности. В рабочем журнале указывают название препарата и литературный источник, откуда взята пропись (руководство или журнал, том, страница, год и место издания). Далее приводят уравнения основного и побочных процессов, указывают массовые и молярные соотношения реагирующих веществ, описывают прибор, перечисляют главные этапы синтеза с указанием условий проведения реакции (температура, продолжительность и т. д.) и методов контроля за ее течением, способ выделения и очистки синтезируемого вещества, выход его в граммах и процентах от теоретически возможного.

Описание лабораторной работы ведется в процессе ее выполнения или сразу же после окончания. При этом ведение черновиков не допускается. В отчет не следует переписывать использованные методики; описывается лишь то, что было сделано в действительности. В отчете должно быть отражено, происходило ли в ходе реакции появление или исчезновение окраски или осадка, выделение газа, самопроизвольное повышение температуры и т.д., как контролировалось течение реакции, как определялся ее конец, каков выход неочищенного препарата. Если очистка вещества проводилась перегонкой, то в отчете указывают, какое количество вещества было взято для перегонки, число и массу выделенных фракций, температуру их кипения. При описании кристаллизации указывают количество взятого препарата и растворителя, температуру плавления до и после кристаллизации, количество препарата, полученного после кристаллизации. Затем описывают физические и химические методы, использованные для идентификации синтезированного вещества.

Найденные для синтезируемого вещества физические константы (температура кипения, температура плавления, плотность, коэффициент преломления) сопоставляют с литературными данными, приведенными в соответствующих справочниках.

Получив посуду для выполнения лабораторной работы, студент, прежде всего, собирает установку для проведения синтеза. После этого он получает необходимые реактивы и приступает к работе.

Форма записи в рабочем журнале

Отчет студента _____ факультета _____ группы
по синтезу (название препарата)

Работа начата _____

Окончена _____

1. Название руководства

2. Уравнение реакции
3. Механизм реакции
4. Уравнения побочных реакций
5. Свойства синтезируемого вещества по литературным данным:

- мол. масса,
- т. пл,
- т. кип
- плотность,
- показатель преломления

6. Особенности препарата и побочных продуктов, которые необходимо учитывать при синтезе (ядовитость, горючесть, летучесть)

7. Свойства исходных веществ, применяемых в синтезе

Формула	Мол. масса	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Плотность	Содержание, %	Примечание

8. Расчет количеств веществ, необходимых для синтеза

Название вещества	Количество вещества по уравнению (в граммах) исходя из		Количество вещества по руководству				Избыток		Примечание
	моля	заданного количества	в пересчете на заданное		в пересчете на химически чистое		г	%	
			г	мл	г	моль			

9. Теоретический выход (г, %)

10. Выход по руководству (г, %)

11. Схема прибора

12. Главные этапы синтеза

13. Меры по технике безопасности

14. Описание хода синтеза (описание операций, наблюдения, объяснения)

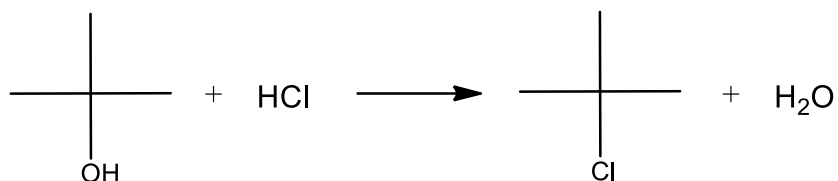
15. Очистка сырого продукта

16. Константы полученных веществ. Выход (в граммах и в процентах от теоретического)

Подпись руководителя о зачете.

3.1. Реакции нуклеофильного замещения

3.1.1. 2-Хлор-2-метилпропан

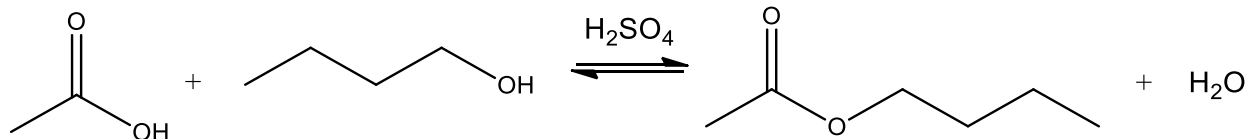


Реактивы: 2-метилпропанол-2 – 37,1 г, концентрированная хлороводородная кислота – 250 мл, раствор гидрокарбоната натрия 5%.

В круглодонную трехгорлую колбу, вместимостью 500 мл, снабженную механической мешалкой, помещают 37,1 г (47 мл) 2-метилпропанола-2 и 150 мл концентрированной хлороводородной кислоты. Реакционную смесь интенсивно перемешивают 30 минут при комнатной температуре. Содержимое колбы переливают в делительную воронку. Слойм дают разделиться в течение 15 мин. Органический слой отделяют, промывают водой, 5% раствором гидрокарбоната натрия и снова водой. 2-Хлор-2-метилпропан сушат безводным хлоридом кальция и перегоняют.

Хлор-2-метилпропан – бесцветная жидкость с характерным сладковатым запахом. Выход 41,7 г. Т. кип. 51-52 °С. n_D^{20} 1,3857.

3.1.2. Уксуснобутиловый эфир



Реактивы: Уксусная кислота ледяная 10 мл, н-бутиловый спирт 15,4 мл, серная кислота ($d = 1,84$ г/мл), карбонат натрия, хлорид кальция (или сульфат натрия безводный).

В круглодонную колбу емкостью 50—100 мл наливают 10 мл ледяной уксусной кислоты, 15,4 мл н-бутилового спирта и 1 мл концентрированной серной кислоты. Колбу соединяют с двурогим форштоссом, в который вставлена капельная воронка и водяной холодильник с «ловушкой» для воды, и нагревают на песчаной бане (рис. 3.1.).

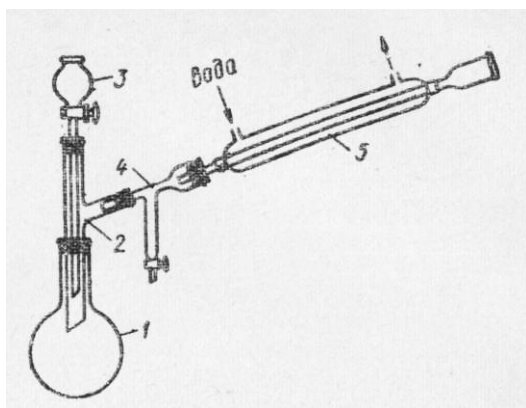
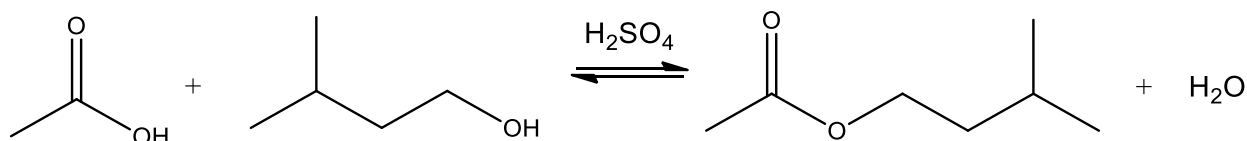


Рис. 3.1. Прибор для получения уксуснобутилового эфира: 1 — круглодонная колба; 2 — двурогий форштосс; 3 — капельная воронка; 4 — «ловушка» для воды; 5 — холодильник

Реакционная смесь должна кипеть. Постепенно в «ловушке» собирается жидкость, разделяющаяся на два слоя. Нижний слой (воду) сливают в мерный цилиндр, а верхний (смесь бутилового спирта и бутилацетата) возвращают с помощью капельной воронки обратно в колбу. Реакция считается законченной, когда количество выделившейся воды будет равно вычисленному по уравнению (примерно через 3,5—4 ч). После охлаждения реакционную смесь переливают из колбы в делительную воронку, промывают водой, затем 10% раствором карбоната натрия (до нейтральной реакции по лакмусу) и снова водой. Уксуснобутиловый эфир сушат хлоридом кальция или прокаленным сульфатом натрия и перегоняют из колбы с дефлегматором. Стирают фракцию, кипящую при 123—128 °С.

Уксуснобутиловый эфир (бутилацетат) — бесцветная жидкость, смешивается с этанолом и эфиром, в 100 г воды при 25 °С растворяется 0,5 г. Выход уксуснобутилового эфира 13,5 г. Т. Кип. 124—126 °С, n_D^{20} 1,3950.

3.1.3. Уксусноизоамиловый эфир



1. Способ получения с удалением воды азеотропной отгонкой с изоамиловым спиртом

Реактивы: Уксусная кислота ледяная 8,5 мл, изоамиловый спирт 13 мл, серная кислота ($d = 1,84$ г/мл), карбонат натрия, хлорид кальция (или безводный сульфат натрия).

Методика работы аналогична описанной в синтезе «Уксуснобутиловый эфир». Основная фракция отгоняется при 138—142 °С. Выход уксусноизоамилового эфира 13,5 г.

2. Способ получения с удалением воды азеотропной отгонкой с бензолом

Реактивы: Уксусная кислота (80%) 10 мл, изоамиловый спирт 13 мл, серная кислота ($d = 1,84$ г/мл), бензол, карбонат натрия, хлорид кальция (или безводный сульфат натрия).

В круглодонную колбу емкостью 50—100 мл наливают 13 мл изоамилового спирта, 10 мл 80% уксусной кислоты, 12,5 мл бензола и 2—3 капли концентрированной серной кислоты. Колбу соединяют через «ловушку» для воды с обратным водяным холодильником (рис. 3.2.) и нагревают на песчаной бане до сильного кипения реакционной смеси.

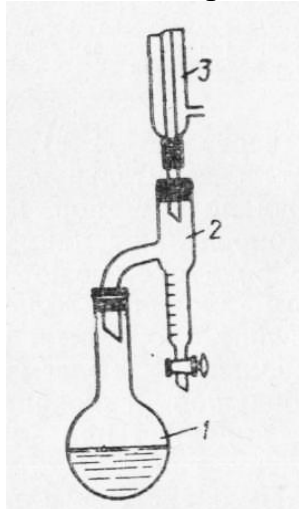


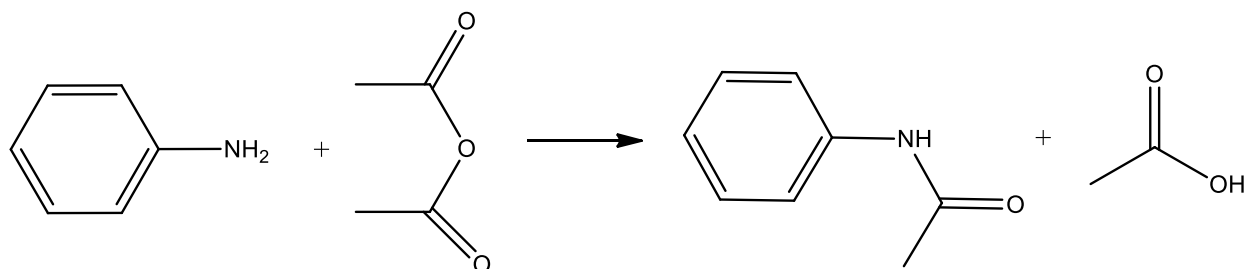
Рис. 3.2. Прибор с насадкой для отделения воды: 1 — круглодонная колба; 2 — насадка для отделения воды; 3 — холодильник

Отгоняющиеся пары конденсируются в обратном холодильнике, и конденсат попадает в «ловушку», где расслаивается. Нижний (водный) слой периодически сливают в мерный цилиндр. Верхний слой, состоящий из бензола, изоамилацетата, уксусной кислоты и изоамилового спирта, по мере накопления в «ловушке» стекает обратно в колбу. Реакция считается законченной, когда слой воды в «ловушке» перестает изменяться или когда выделится рассчитанное по уравнению реакции количество воды (обычно реакция длится 3—4 ч). По окончании реакции растворы из реакционной колбы и из «ловушки» переносят в колбу Вюрца, снабженную термометром и соединенную с нисходящим водяным холодильником, и отгоняют бензол (при 80—81°C), нагревая колбу на песчаной бане. После охлаждения колбы Вюрца до комнатной температуры остаток из нее переносят в делительную воронку, промывают два раза водой (по 25—30 мл), 10% раствором карбоната натрия до нейтральной реакции по лакмусу и снова водой. Изоамилацетат (верхний слой) отделяют от воды, сливают в коническую колбу и сушат безводным сульфатом натрия или хлоридом кальция. Если водный слой недостаточно хорошо отделяется от эфирного, к смеси добавляют 2,5 г хлорида натрия и тщательно перемешивают ее. Высаливание снижает растворимость сложного эфира в воде.

Перегоняют уксусноизоамиловый эфир из колбы Вюрца или из круглодонной колбы с дефлегматором, собирая фракцию, кипящую в пределах 138—142 °С.

Уксусноизоамиловый эфир (изоамилацетат) — бесцветная жидкость с приятным запахом (грушевая эссенция), смешивается с этанолом и эфиром, в 100 г воды при 25° С растворяется 0,16 г изоамилацетата. Выход его 13 г. Т. кип. 138—140 °С. n_D^{20} 1,4053.

3.1.4. Ацетанилид



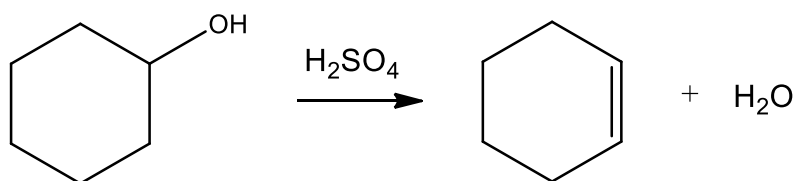
Реактивы: Анилин свежеперегнанный 4,5 мл, уксусный ангидрид 6,0 мл.

В конической колбе емкостью 100 мл смешивают 4,5 мл анилина и 20 мл воды. К полученной эмульсии приливают 6 мл уксусного ангидрида. Колбу закрывают пробкой с воздушным холодильником и нагревают на водяной бане (температура воды 70—80°С), время от времени энергично встряхивая реакционную смесь. Как только содержимое колбы перейдет в раствор (примерно через 10 мин), колбу охлаждают сначала на воздухе, а затем в бане с ледяной водой. Выделившийся ацетанилид отсасывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре небольшим количеством ледяной воды и сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги. Ацетанилид можно перекристаллизовать из воды.

Ацетанилид (N-фенилацетамид, антифебрин, N-ацетпланилин, фениламид уксусной кислоты) — бесцветное кристаллическое вещество без запаха. Из воды кристаллизуется в виде ромбических листочков; растворяется в эфире, хлороформе, метаноле. Выход его около 5,5 г. Т. пл. 114 °С.

3.2. Реакции элиминирования

3.2.1. Циклогексен



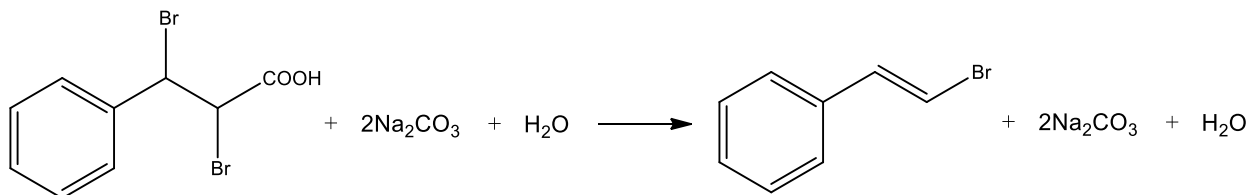
Реактивы: циклогексанол 50 г; серная кислота ($d = 1,84$ г/мл) 3,1 г.

В колбу Вюрца на 100 мл, соединенную с прямым холодильником, помещают 50 г циклогексанола, 1,7 мл серной кислоты и нагревают содержимое на масляной бане (температура бани 130-140°С). Образующийся циклогексен отгоняют в

течение 1-2 ч, дистиллят насыщают поваренной солью, отделяют циклогексен в делительной воронке.

Циклогексен – бесцветная жидкость с резким запахом. Выход 30-32 г. Т. кип. 84⁰С. Полученный продукт анализируется на наличие кратной связи с помощью бромной и перманганатной проб.

3.2.2. Транс-β-бромстирол



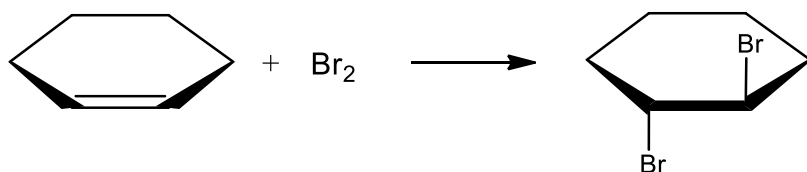
Реактивы: дибромкоричная кислота 15 г; 10% раствор Na₂CO₃ - 90 мл; хлороформ.

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 15 г дибромкоричной кислоты и 90 мл 10% раствора соды и кипятят 1,5 часа. Выделившееся желтое масло отделяют в делительной воронке, а водный слой экстрагируют хлороформом. Объединенные органические вытяжки промывают водой и высушивают прокаленным CaCl₂. Хлороформ отгоняют при пониженном давлении, а остаток перегоняют в вакууме с добавлением небольшого количества гидрохинона.

Транс β-бромстирол – бесцветная жидкость с запахом гиацинта. Выход 6 г. Т. кип. 108⁰С при 20 мм рт.ст., $n_D^{20} = 1,6093$.

3.3. Реакции электрофильного присоединения

3.3.1. 1,2-Транс-дибромциклогексан



Реактивы: циклогексен 8,1 г, бром 8 г, хлороформ 40 мл, 10% раствор Na₂CO₃.

Опыт проводить в вытяжном шкафу!

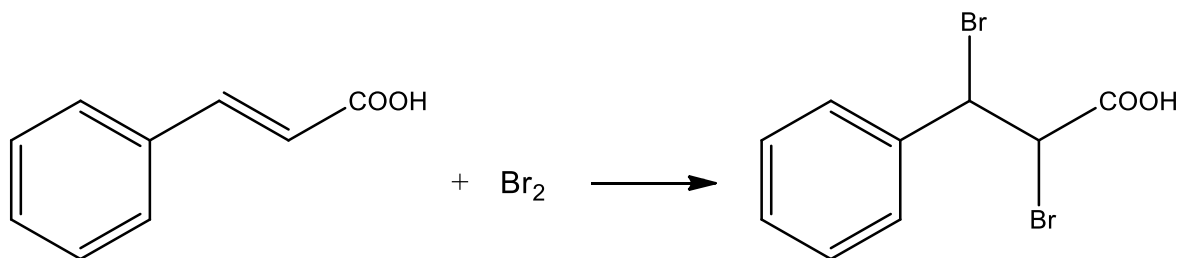
В колбе, снабженной термометром, мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, растворяют 8,1 г циклогексена в 20 мл хлороформа и охлаждают раствор до 0⁰С. К полученному раствору при интенсивном перемешивании добавляют из капельной воронки раствор 8 г брома в 10 мл хлороформа таким образом, чтобы температура смеси не превышала 5⁰С (охлаждение льдом с солью) и в реакционной смеси не создавался избыток брома. **(Все операции с бромом проводить в резиновых перчатках!)** После добавления

всего брома охлаждение прекращают и перемешивают реакционную смесь еще 10–15 мин.

Растворитель отгоняют при пониженном давлении. Остаток промывают в делительной воронке 10% раствором соды, затем водой до нейтральной реакции, высушивают прокаленным хлоридом кальция и перегоняют в вакууме.

1,2-Транс-дибромциклогексан – бесцветная жидкость. Выход 9 – 10 г. Т. кип. 96-98⁰С при 12 мм рт. ст.; $n_D^{20} = 1,5515$.

3.3.2. Дибромкоричная кислота



Реактивы: коричная кислота 15 г, бром 16 г, хлороформ 110 мл.

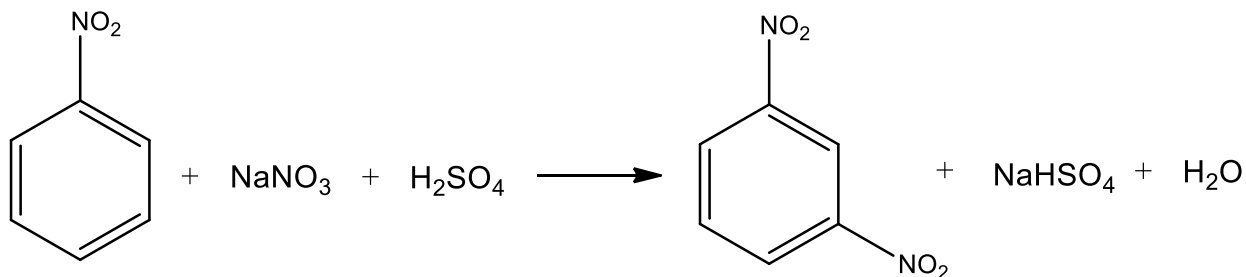
Опыт проводить в вытяжном шкафу!

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 15 г коричной кислоты и 100 мл хлороформа и доводят полученный раствор до кипения. При перемешивании к раствору по каплям добавляют раствор 16 г брома в 10 мл хлороформа. **(Все операции с бромом проводить в резиновых перчатках!)** После добавления трети раствора брома начинает выделяться осадок дибромкоричной кислоты, что сопровождается выделением тепла. Во время бурной реакции нагревание прекращают, а затем продолжают и нагревают еще 30 мин после окончания прибавления брома. Затем реакционную смесь охлаждают до 10⁰С, отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера и промывают небольшим количеством холодного хлороформа. Продукт сушат на воздухе.

Дибромкоричная кислота – бесцветное кристаллическое вещество. Выход 28 г. Т. пл. 197-204⁰С.

3.4. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду

3.4.1. м-Динитробензол



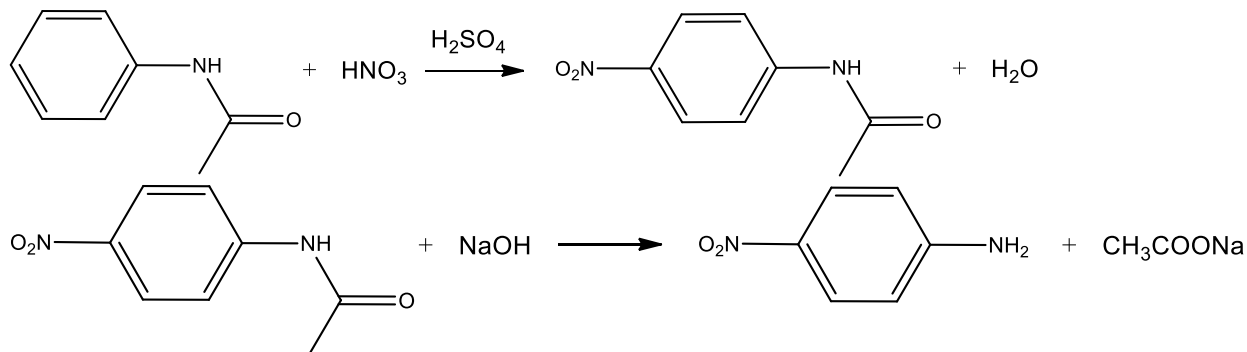
Реактивы: Нитробензол 8,3 мл, серная кислота ($d = 1,84$ г/мл) 25 мл, нитрат натрия 12,5 г, карбонат натрия, этиловый спирт.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

В круглодонной колбе емкостью 100 мл смешивают 83 мл нитробензола с 25 мл концентрированной серной кислоты, погружают термометр в жидкость и нагревают до 80—90 °С. Затем небольшими порциями прибавляют 12,5 г тонкорастертого нитрата натрия, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 130 °С. Нитрат натрия растворяется, серная кислота мутнеет, и наблюдается слабое выделение оксидов азота. Образующийся *м*-динитробензол всплывает в виде маслянистого слоя. Нагревание продолжают еще 30 мин, пока вся реакционная смесь не перейдет в раствор. После этого содержимое колбы охлаждают до 70 °С и при энергичном перемешивании выливают в стакан с 120 г толченого льда. *м*-Динитробензол выделяется в виде желтой аморфной массы. По охлаждении кислый раствор декантацией сливают с осадка, добавляют к последнему 50 мл воды и нагревают до кипения. *м*-Динитробензол при этом плавится. Затем воду сливают и повторяют ту же операцию, добавляя к воде карбонат натрия до щелочной реакции. Охладив раствор, сливают воду через фильтр, а оставшийся на дне стакана *м*-динитробензол (в виде твердой лепешки) еще два раза плавят в чистой воде, добавляя каждый раз по 50 мл воды и сливая охлажденный раствор через тот же фильтр. Небольшое количество задержанных фильтром кристаллов промывают холодной водой, отжимают между листами фильтровальной бумаги и присоединяют к основной массе *м*-динитробензола, который вынимают из стакана и высушивают на воздухе. Для получения чистого *м*-динитробензола его перекристаллизовывают из спирта.

м-Динитробензол — кристаллическое вещество желтого цвета, почти нерастворим в воде, хорошо растворим в спирте, бензоле, толуоле. Выход сырого продукта 12—12,5 г. Т. плав. 89,8 °С.

3.4.2. *п*-Нитроацетаниlid и *п*-нитроанилин



Реактивы: Ацетаниlid 13,5 г, серная кислота ($d = 1,84$ г/мл), азотная кислота ($d = 1,41$ г/мл), гидроксид натрия, соляная кислота, карбонат натрия.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

Синтез п-нитроацетанилида. 13,5 г Тонкоизмельченного ацетанилида вносят в стакан с 30 мл концентрированной серной кислоты и перемешивают, пока не получится прозрачный раствор. Температура при этом не должна подниматься выше 25 °С во избежание гидролиза ацетанилида. Полученный раствор охлаждают смесью льда с солью и постепенно, при помешивании приливают нитрующую смесь, состоящую из 8 мл концентрированной азотной кислоты и 5 мл концентрированной серной кислоты. Температура во время нитрования не должна превышать 2—3 °С, чтобы предотвратить образование значительных количеств о-нитроацетанилида.

После введения всей нитрующей смеси перемешивание продолжают еще 30 мин и затем реакционную смесь оставляют стоять на холоде в течение ночи. На другой день выливают раствор в смесь 35 мл воды и 35 г толченого льда; тотчас выпадает п-нитроацетанилид. Через 30 мин осадок отсасывают, промывают холодной водой, переносят в стакан с 50 мл воды, добавляют карбонат натрия до щелочной реакции (по лакмусу) и нагревают до кипения.

о-Нитроацетанилид при этом гидролизуеться, а п-нитроацетанилид остается без изменения. Раствор охлаждают до 50 °С, выпадающий осадок п-нитроацетанилида отсасывают, промывают холодной водой на фильтре и высушивают на воздухе. Выход сырого п-нитроацетанилида 16 г.

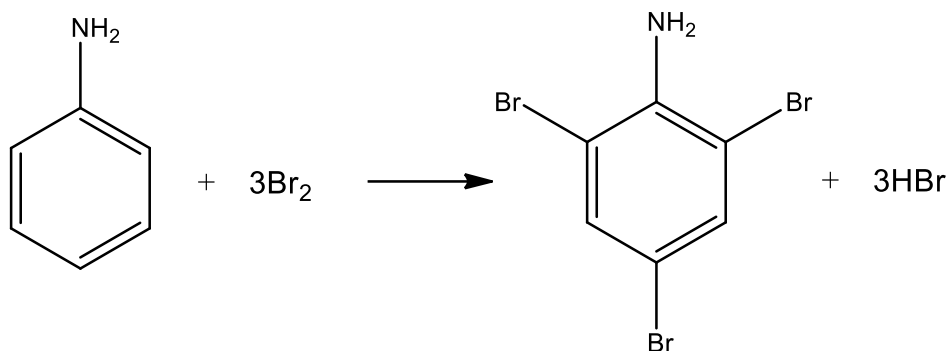
Для очистки продукт перекристаллизовывают из спирта.

п-Нитроацетанилид — бесцветное кристаллическое вещество, растворим в горячей воде, спирте, эфире. Т. пл. 207°С.

Синтез п-нитроанилина. 16 г п-Нитроацетанилида вносят в круглодонную колбу емкостью 100 мл, добавляют 20 мл воды и 12 мл 35% раствора гидроксида натрия и кипятят до полного гидролиза п-нитроацетанилида. Колбу снабжают обратным водяным холодильником. Нагревание продолжают до тех пор, пока капля раствора, внесенная в разбавленную соляную кислоту, не будет растворяться без остатка. Обычно гидролиз заканчивается через 2—3 ч. Необходимо следить, чтобы реакция все время оставалась щелочной. Реакционной смеси дают охладиться до 40° С, отсасывают на воронке Бюхнера осадок п-нитроанилина, промывают его холодной водой и высушивают на воздухе.

п-Нитроанилин — желтое кристаллическое вещество, труднорастворим в воде, растворим в спирте, эфире, бензоле. Выход 10—12 г. Т. пл. 148°С. Легко сублимируется.

3.4.3. 2,4,6-Триброманилин



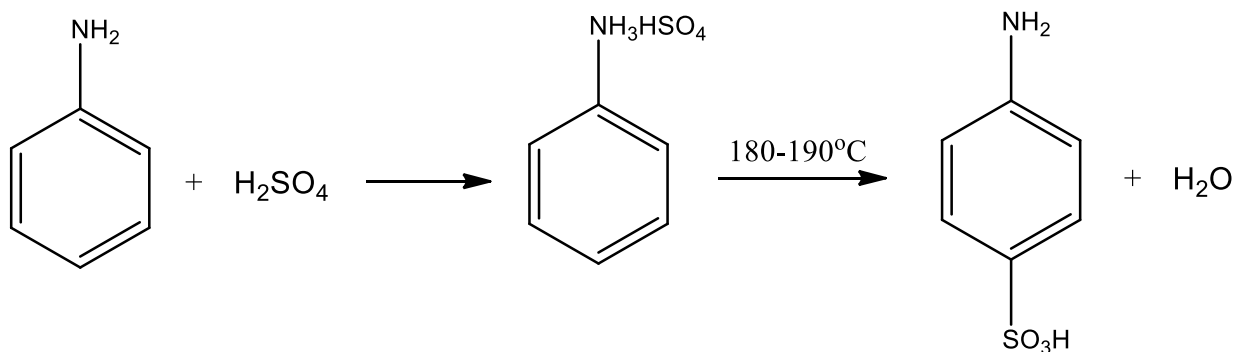
Реактивы: Анилин свежеперегнанный 4,9 мл, бром 9,5 мл, бромид калия 18 г, соляная кислота ($d = 1,18$ г/мл); гидроксид натрия (10% раствор); этиловый спирт.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

В широкогорлой плоскодонной колбе емкостью 500 мл растворяют 4,9 мл анилина в 150 мл воды с 5 мл концентрированной соляной кислоты. В стакане растворяют в 100 мл воды 18 г бромид калия и 9,5 мл брома при помешивании. Полученный прозрачный раствор выливают в капельную воронку, помещенную над реакционной колбой. Постепенно, по каплям приливают его в течение 30 мин в реакционную смесь при энергичном помешивании смеси. Реакция галогенирования должна проходить при комнатной температуре. По окончании реакции окраска брома исчезает и выпадает осадок триброманилина. Его отсасывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре 10% раствором гидроксида натрия, затем большим количеством воды. Влажный триброманилин очищают от примесей кристаллизацией из горячего спирта около 300 мл. Спиртовой раствор помещают в ледяную баню на 1 ч для кристаллизации. Затем осадок отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе.

2,4,6-Триброманилин — бесцветное кристаллическое вещество; растворим в эфире, хлороформе; не растворяется в воде. Выход 2,4,6-триброманилина 14 г. Т. пл. 119—120°C.

3.4.4. Сульфаниловая кислота



Реактивы: Анилин 9,1 мл, серная кислота ($d = 1,84$ г/мл) 16,5 мл, активированный уголь.

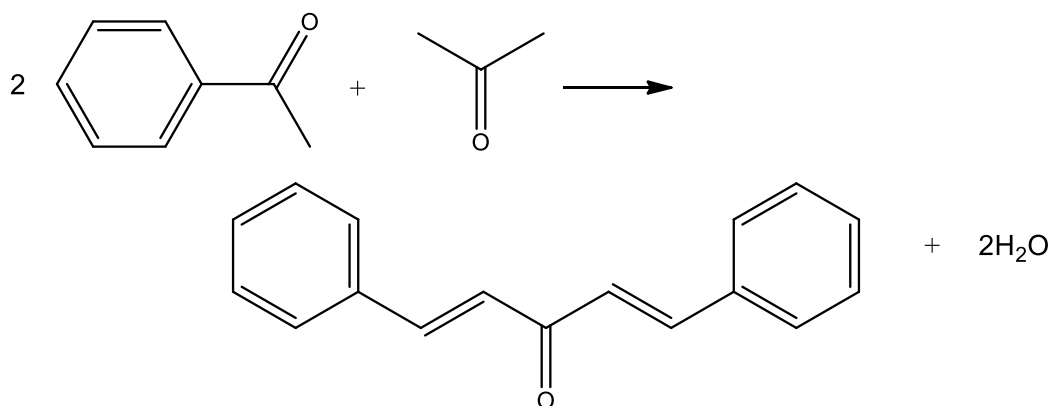
Работу выполнять в вытяжном шкафу!

В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 9,1 мл анилина и постепенно, при постоянном перемешивании добавляют 16,5 мл концентрированной серной кислоты. Полученную смесь нагревают на масляной бане при 180—190 °С (термометр опущен в масло). Примерно через 3—4 ч берут пробу. Несколько капель реакционной смеси помещают в пробирку с холодной водой и добавляют разбавленный раствор гидроксида натрия. Если при этом не выделяются капельки непрореагировавшего анилина, реакция закончена. Охлажденную реакционную смесь выливают в стакан с небольшим количеством холодной воды. Отфильтровывают кристаллы сульфаниловой кислоты и промывают их на фильтре холодной водой. Перекристаллизовывают сульфаниловую кислоту из горячей воды, в случае необходимости — с добавлением активированного угля. Полученные блестящие пластинчатые кристаллы сульфаниловой кислоты отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством холодной воды и сушат между листами фильтровальной бумаги. Кристаллизационная вода теряется при выветривании на воздухе.

Сульфаниловая кислота (п-аминобензолсульфокислота) — бесцветное кристаллическое вещество. Выход сульфаниловой кислоты 10 г. Температура разложения 280—300 °С. Из водного раствора выделяется безводная сульфаниловая кислота (при температуре выше 40 °С), в виде моногидрата (при 21—40 °С) или с двумя молекулами воды (при 0—21 °С).

3.5. Реакции конденсации карбонильных соединений

3.5.1. Дибензальацетон



Реактивы: бензальдегид 8 г, ацетон 2,2 г, едкий натр 7,5 г, спирт этиловый 60 мл.

Охлажденный раствор 7,5 г едкого натра в 75 мл воды и 60 мл спирта помещают в стакан, охлаждаемый водой и снабженный механической мешалкой. Реакционную массу перемешивают, поддерживая температуру раствора 20-25 °С.

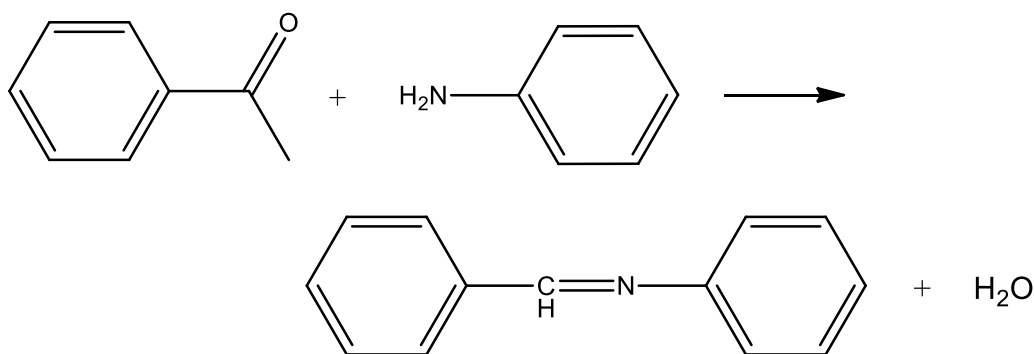
Этот диапазон температур необходимо строго выдерживать, так как при более низкой температуре продукт выделяется в виде маслянистой жидкости, а при 30⁰С прогрессирует побочная реакция, снижая выход основного продукта.

При энергичном перемешивании к раствору прибавляют половину смеси, приготовленной из 8 г бензальдегида и 2,2 г ацетона.

В реакцию вводят теоретически рассчитанное количество бензальдегида. Избыток альдегида вызывает образование липкого продукта. Избыток ацетона способствует образованию бензальацетона. Через 2-3 мин начинается помутнение раствора и вскоре образуется хлопьевидный осадок. Через 15 мин прибавляют остаток смеси, сосуд, в котором она находилась, споласкивают небольшим количеством спирта, который также прибавляют к общей массе. Перемешивание продолжают еще в течение получаса, затем выпавший кашицеобразный осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера. Продукт тщательно промывают дистиллированной водой и сушат между листами фильтровальной бумаги.

Дибензальацетон – желтое кристаллическое вещество. Выход 7-8 г.

3.5.2. Бензилиденанилин



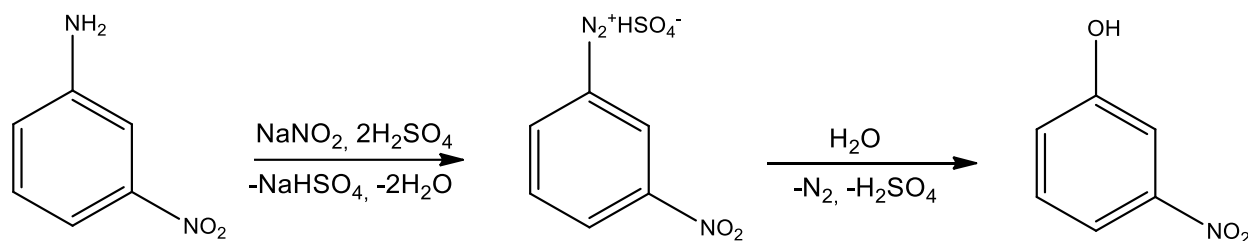
Реактивы: бензальдегид 5,3 г, анилин 4,65 г, этанол.

Реакцию проводят в круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой. Колба может быть заменена стаканом. В круглодонную колбу вносят свежеперегнанный бензальдегид и при энергичном перемешивании добавляют анилин. Вскоре начинается реакция, протекающая с выделением теплоты. Реакционную смесь перемешивают 10-15 мин, выливают в стакан с 12,5 мл этанола. Раствор оставляют на 10 мин при комнатной температуре, затем в течение 30 мин охлаждают ледяной водой. Образовавшийся осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе. Бензилиденанилин перекристаллизовывают из 85%-ного спирта.

Выход бензилиденанилина 7,5 г. Т. пл. 52⁰С.

3.6. Реакции диазотирования и азосочетания

3.6.1. п-Нитрофенол



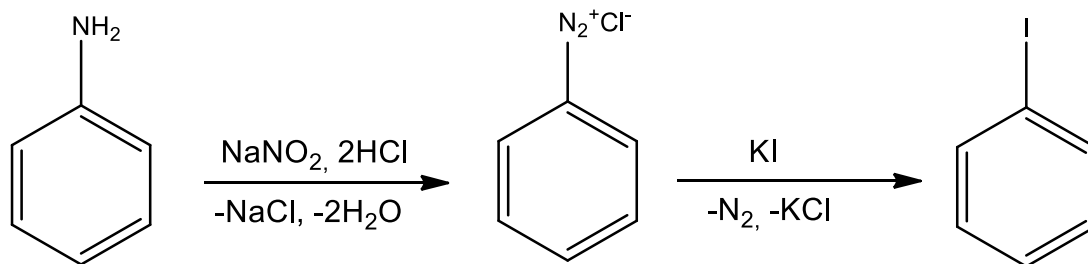
Реактивы: *p*-Нитроанилин 2 г, нитрит натрия 1 г, серная кислота ($d = 1,84$ г/мл), активированный уголь.

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

В стакан емкостью 100 мл помещают раствор 4 мл концентрированной серной кислоты в 5 мл воды и 2 г *p*-нитроанилина. Полученную смесь измельчают стеклянной палочкой до образования гомогенной пасты, охлаждают в бане с ледяной водой до 5°C , вносят 10 г льда и по каплям прибавляют охлажденный тоже до 5°C раствор 1 г нитрита натрия в 3 мл воды. Следят за тем, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 5°C . Полученный раствор соли диазония оставляют на 10 мин при комнатной температуре. Затем небольшими порциями добавляют его к нагретому до кипения раствору серной кислоты (10 мл концентрированной серной кислоты и 8 мл воды), который находится в конической колбе емкостью 150 мл. Реакционную смесь кипятят 5 мин, после чего прекращают нагревание. Добавляют к еще горячему раствору немного активированного угля и продолжают кипячение еще 3 мин. Горячий раствор фильтруют через стеклянный фильтр, покрытый кружком фильтровальной бумаги, чтобы не засорить стеклянный фильтр углем. Фильтрат охлаждают в бане с ледяной водой и помешиванием стеклянной палочкой вызывают кристаллизацию *p*-нитрофенола. Осадок *p*-нитрофенола отсасывают, растворяют в 20 мл 25% серной кислоты (1 мл концентрированной серной кислоты на каждые 6 мл воды), добавляют тонкорастертый активированный уголь, кипятят и фильтруют. Выпавшие после охлаждения в ледяной воде желтые кристаллы *p*-нитрофенола отсасывают и высушивают на воздухе.

p-Нитрофенол — желтое кристаллическое вещество, растворим в воде, легко растворим в спирте, эфире, бензоле. Выход *p*-нитрофенола 1 г. Т. пл. $96\text{—}97^{\circ}\text{C}$. Т. кип. 194°C (70 мм рт. ст.).

3.6.2. Иодбензол

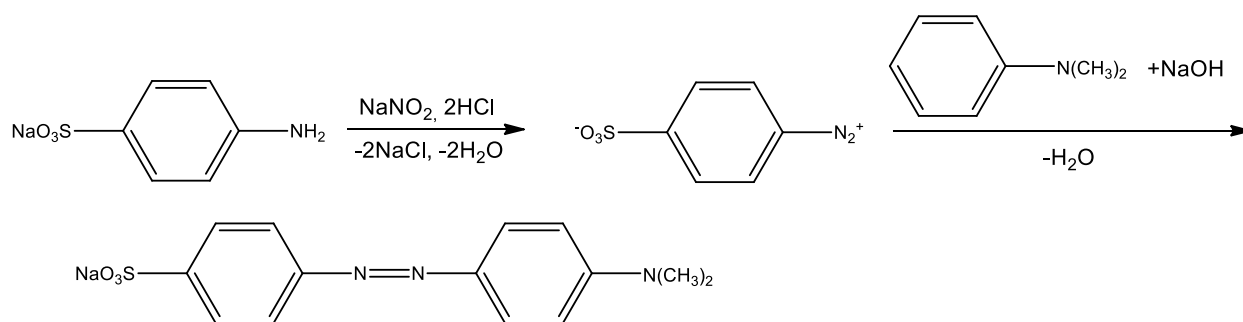


Реактивы: Анилин свежеперегнанный 4,6 мл, нитрит натрия 4 г, соляная кислота ($d = 1,18$ г/мл); мочевины; иодид калия 10 г; хлорид калия; гидроксид натрия.

В стакане емкостью 200 мл смешивают 13 мл концентрированной соляной кислоты с 25 мл воды, а затем добавляют 4,6 мл свежеперегнанного анилина. Полученный раствор охлаждают в бане со льдом и из капельной воронки постепенно при перемешивании прибавляют раствор 4 г нитрита натрия в 20 мл воды. Температура реакционной смеси 5—10°C. Окончание реакции диазотирования контролируют по иодкрахмальной бумажке. После прибавления раствора нитрита натрия смесь перемешивают при 5°C 30 мин, после чего проводят повторную пробу на иодкрахмальную бумажку. Избыток азотистой кислоты удаляют добавлением сухой мочевины (до прекращения выделения газов). Полученный раствор хлорида фенилдиазония приливают к предварительно охлажденному раствору 10 г иодида калия в 20 мл воды, помещенному в круглодонную колбу (на 500 мл) для перегонки с водяным паром. Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 2 ч, после чего к раствору приливают концентрированный раствор гидроксида натрия до сильнощелочной реакции и отгоняют иодбензол с водяным паром. Перегонку ведут до прекращения выделения маслянистых капель иодбензола. Дистиллят переносят в делительную воронку, иодбензол (нижний слой) сливают в коническую колбу и добавляют несколько кусочков прокаленного хлорида кальция. Продукт перегоняют из маленькой колбы Вюрца, собирая фракцию с температурой кипения 189—190 °C.

Иодбензол — бесцветная жидкость. Не растворяется в воде, хорошо растворяется в спирте, эфире, хлороформе. Выход 7 г. Т. пл. -31 °C. Т. кип. 188,5°C.

3.6.3. Гелиантин



Реактивы: Сульфаниловая кислота 2,5 г, диметиланилин свежеперегнанный 1,5 мл, нитрит натрия 1 г, гидроксид натрия 2 н. раствор, соляная кислота 2 н. раствор.

Диазотирование сульфаниловой кислоты проводят следующим образом: в стакане емкостью 100 мл растворяют при легком нагревании 2,5 г кристаллической сульфаниловой кислоты в 6,5 мл 2 н. раствора гидроксида натрия. После растворения всей кислоты жидкость должна иметь щелочную реакцию (по

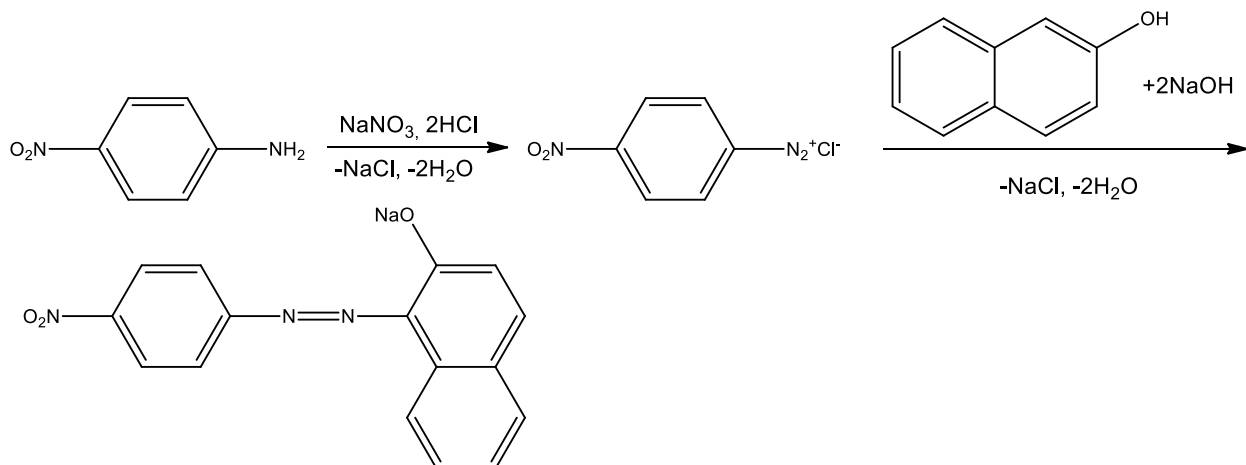
лакмусу). К полученному раствору прибавляют 1 г нитрита натрия в 12 мл воды, охлаждают до 10 °С и приливают его при перемешивании в стакан, содержащий 13 мл 2 н. раствора соляной кислоты. Реакционную смесь охлаждают ледяной водой. Через несколько минут выделяется белый порошкообразный осадок соли диазония п-дiazобензолсульфокислоты. Полученный продукт не отделяют, а используют в виде взвеси. Он более устойчив, чем другие соли диазония, и может храниться несколько часов.

В маленьком стакане растворяют 1,5 мл диметиланилина в 6,5 мл 2 н. раствора соляной кислоты (диметиланилин должен полностью раствориться — показателем служит исчезновение маслянистого слоя над раствором). Полученный раствор охлаждают ледяной водой и при перемешивании приливают к взвеси п-дiazобензолсульфокислоты, находящейся в стакане емкостью 200 мл. Через 5—10 мин образуется густая паста устойчивой к кислоте модификации красителя красного цвета. Для получения натриевой соли красителя к пасте добавляют 2 н. раствор гидроксида натрия до щелочной реакции, хорошо перемешивают и нагревают до кипения. При этом основная часть красителя переходит в раствор. Смесь охлаждают в ледяной воде. Через некоторое время выделяются оранжево-коричневые листочки натриевой соли красителя. Через 1,5—2 ч осадок отсасывают и сушат при 30—40 °С. Продукт можно перекристаллизовать из небольшого количества воды.

Гелиантин (метилоранжевый, натриевая соль 4'-N,N-диметиламиноазобензол-4-сульфокислоты) — кристаллическое вещество оранжевого цвета (допускается коричневатый оттенок), легко растворим в горячей воде, нерастворим в спирте. Выход гелиантина 4,5 г.

Гелиантин является одним из общеупотребляемых кислотно-щелочных цветных индикаторов. В щелочной среде гелиантин имеет желтый цвет, в нейтральной — оранжевый, а в кислой — красный цвет. Интервал перехода окраски при pH от 3,0 до 4,4 (от красной к оранжево-желтой).

3.6.4. п-Нитроанилиновый красный



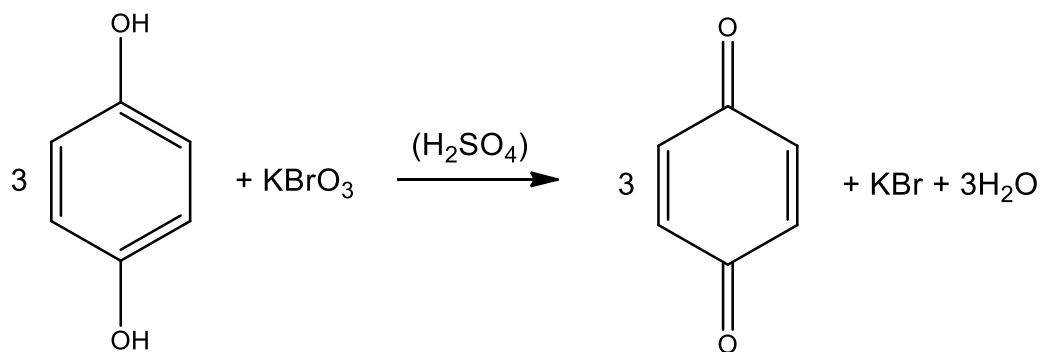
Реактивы: п-Нитроанилин 0,5 г, соляная кислота (20% раствор), нитрит натрия 0,3 г, □-нафтол 0,5 г, гидроксид натрия (30% раствор), ацетат натрия 1 г, хлорид натрия.

0,5 г п-Нитроанилина растворяют в небольшом стакане в смеси 5 мл горячей воды и 1 мл 20% соляной кислоты. По охлаждении раствора до 0—5°C прибавляют еще такое же количество соляной кислоты и, если выпадает осадок, воды. Полученный раствор помещают в баню с ледяной водой и диазотируют, прибавляя по каплям при перемешивании раствор 0,3 г нитрита натрия в 4 мл воды. По окончании диазотирования (проба на иодкрахмальную бумагу) раствор оставляют стоять на холоде в течение 1 ч. За это время растворяют в другом стакане 0,5 г □-нафтола в 2 мл 30% раствора гидроксида натрия, добавляя туда горячую воду до исчезновения осадка.

По истечении 1 ч в диазораствор добавляют 1 г ацетата натрия в 4 мл воды, и в случае надобности фильтруют оба раствора. Далее раствор □-нафтола небольшими порциями при перемешивании приливают в диазораствор и добавляют 1 г хлорида натрия. Выпавший краситель отсасывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре несколько раз раствором хлорида натрия и сушат на воздухе. Выход красителя 1 г.

3.7. Реакции окисления и восстановления

3.7.1. п-Бензохинон



Реактивы: Гидрохинон 10 г, бромат калия 5,5 г, серная кислота.

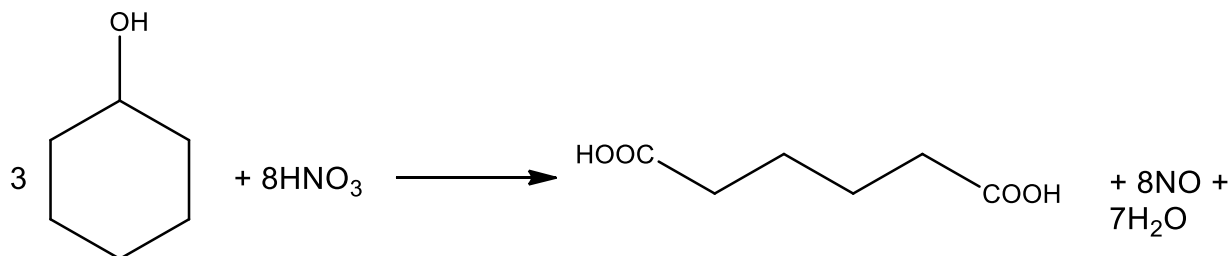
При работе необходимо соблюдать осторожность. п-Бензохинон — ядовитое вещество! Вызывает раздражение слизистых оболочек.

В круглодонную колбу емкостью 200 мл вносят 100 мл воды, 5,5 г бромата калия и 5 мл 5% раствора серной кислоты (как катализатор). При перемешивании прибавляют 10 г гидрохинона. В реакционную смесь помещают термометр и нагревают на водяной бане до 50 °С. При этом твердые вещества растворяются и начинается реакция с образованием в качестве промежуточного продукта почти черного кристаллического хингидрона. Через 10—15 мин реакция окисления заканчивается. Черный цвет реакционной массы изменяется до ярко-желтого цвета п-бензохинона. В случае если цвет не меняется полностью, следует добавить еще около 0,5 г бромата калия. Реакционную массу охлаждают до 0°C, отсасывают

выпавший п-бензохинон, промывают его на фильтре небольшим количеством ледяной воды и сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги.

п-Бензохинон (п-хинон) — кристаллическое вещество золотисто-желтого цвета, с характерным запахом, малорастворим в воде на холоде, хорошо растворим в горячей воде, спирте, эфире, бензоле. Выход п-бензохинона 9,5 г. Т. пл. 115,7°C. Хранят хинон в банках из темного стекла с притертой пробкой. Хинон возгоняется; летуч на воздухе.

3.7.2. Адипиновая кислота



Реактивы: Циклогексанол 10 г, азотная кислота 43 мл ($d = 1,41$ г/мл)

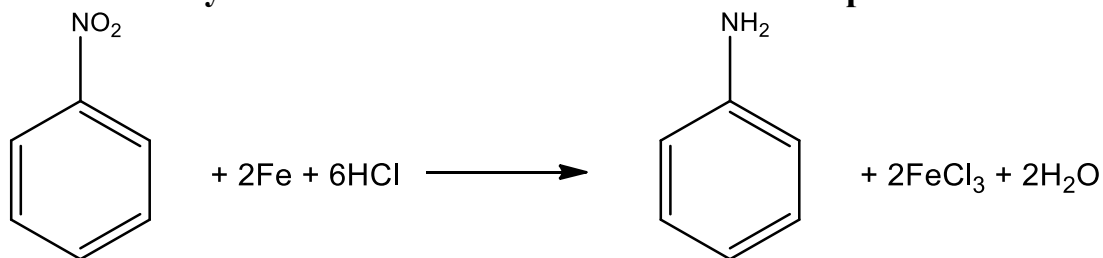
Работа проводится в вытяжном шкафу!

Круглодонную колбу емкостью 250 мл соединяют с двурогим форштоссом, к которому присоединены обратный холодильник и капельная воронка. Так как пары азотной кислоты и оксиды азота сильно разъедают резиновые пробки, то прибор собирают, пользуясь асбестовыми пробками или на шлифах. В колбу наливают 43 мл концентрированной азотной кислоты и нагревают ее почти до кипения. К нагретой азотной кислоте из капельной воронки прибавляют несколько капель циклогексанола. Сразу же начинается бурная реакция окисления, сопровождаемая обильным выделением оксидов азота. Оставшийся циклогексанол прибавляют осторожно, по каплям (со скоростью 8—10 капель в 1 мин). После прибавления всего количества циклогексанола реакцию смесь кипятят 10—15 мин до прекращения выделения оксидов азота, затем выливают в стакан. Выделившуюся адипиновую кислоту отфильтровывают, промывают на фильтре 5 мл холодной воды и перекристаллизовывают из воды.

Адипиновая кислота (1,4-бутандикарбоновая кислота, гександиовая кислота) — бесцветный кристаллический порошок, плохо растворима в воде, эфире, хорошо в спирте. Выход адипиновой кислоты около 7 г. Т. пл. 151—153°C.

3.7.3. Анилин

1. Получение анилина восстановлением нитробензола железом

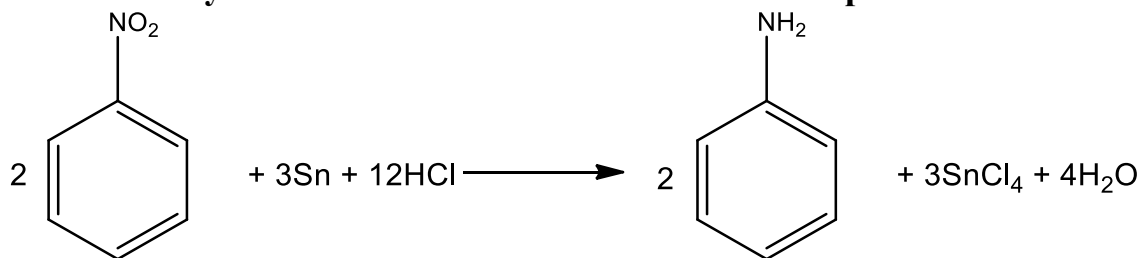


Реактивы: Нитробензол 10,3 мл, железо (мелкие опилки) 20 г, соляная кислота ($d = 1,18$ г/мл) 90 мл, гидроксид калия, диэтиловый эфир.

Работу проводить в вытяжном шкафу!

В круглодонную колбу емкостью 500 мл вносят 10,3 мл нитробензола и 20 г железных опилок. Затем прибавляют небольшими порциями примерно по 1—2 мл концентрированную соляную кислоту. После каждого прибавления кислоты колбу закрывают резиновой пробкой, в которую вставлена стеклянная трубка длиной 25—30 см или воздушный холодильник, и хорошо перемешивают содержимое колбы. Когда будет прибавлено 20 мл соляной кислоты, остальное ее количество (70 мл) можно прибавлять порциями по 8—10 мл. Если восстановление идет слишком бурно, колбу охлаждают водой. После прибавления всей кислоты колбу нагревают в течение 30 мин на кипящей водяной бане при периодическом перемешивании ее содержимого. Отсутствие запаха нитробензола служит признаком конца реакции. Затем в смесь осторожно добавляют раствор 30 г гидроксида натрия в 40 мл воды до сильнощелочной реакции. При этом раствор щелочи наливают в последний момент, когда все готово для дальнейшей перегонки с паром, иначе значительная часть анилина может испариться. Из горячей реакционной массы отгоняют анилин с водяным паром. В приемнике собирается водная эмульсия, которая постепенно расслаивается. После того как из холодильника начнет стекать прозрачный дистиллят, отгоняют еще около 80 мл жидкости. Анилин заметно растворим в воде, поэтому для его более полного выделения из водного раствора полученный погон насыщают хлоридом натрия. Для этого на каждые 100 мл погона прибавляют 20 г хорошо измельченного хлорида натрия. Соль растворяют при перемешивании и извлекают эфиром анилин, обрабатывая раствор последовательно 40, 20 и 20 мл эфира. Объединенные эфирные вытяжки сушат несколькими кусочками твердого гидроксида калия и отгоняют эфир на водяной бане, нагретой до температуры 65—70 °С, в стороне от прибора. После отгонки эфира анилин перегоняют из той же колбы, применяя воздушный холодильник. Выход анилина около 9 г.

2. Получение анилина восстановлением нитробензола оловом



Реактивы: Нитробензол 10,3 мл, олово гранулированное 36 г, соляная кислота ($d = 1,18$ г/мл), гидроксид натрия, хлорид натрия, гидроксид калия, диэтиловый эфир.

В круглодонную колбу емкостью 500 мл вносят 36 г олова, 10,3 мл нитробензола и 10 мл концентрированной соляной кислоты. Колбу закрывают пробкой с обратным воздушным холодильником. Реакционную смесь хорошо перемешивают. Начало реакции восстановления сопровождается выделением тепла

и сильным разогреванием колбы. Если реакция пойдет слишком бурно, то следует на некоторое время погружать колбу в холодную воду. Поддерживая энергичное течение реакции, постепенно, порциями примерно по 10 мл, при перемешивании приливают в колбу еще 70 мл концентрированной соляной кислоты. Причем последние порции соляной кислоты добавляют, когда при энергичном размешивании реакционной массы разогревание прекращается. Затем колбу нагревают в течение 1 ч на кипящей водяной бане при периодическом встряхивании. К еще теплomu раствору приливают 30 мл воды и постепенно прибавляют раствор 45 г гидроксида натрия в 60 мл воды до сильнощелочной реакции. Раствор щелочи следует приливать осторожно и непосредственно перед началом последующей операции — перегонки. Не охлаждая колбу, отгоняют с водяным паром анилин. Перед началом перегонки с паром колбу-приемник размечают карандашом на деления: 50, 100, 150, 200 мл и т. д. Это необходимо для последующей операции — высаливания анилина. Перегонку проводят до тех пор, пока в приемник не начнет стекать прозрачный дистиллят. Для более полного выделения анилина из водного раствора полученный погон насыщают хлоридом натрия, в концентрированных растворах которого анилин практически нерастворим. При этом на каждые 100 мл погона необходимо прибавить 25 г измельченного хлорида натрия. При перемешивании растворяют соль в погоне, затем переливают его в делительную воронку и три раза извлекают из него анилин эфиром порциями по 50, 30 и 30 мл. Соединенные эфирные вытяжки сушат несколькими кусочками гидроксида калия, и далее отгоняют эфир на водяной бане. Анилин перегоняют из той же колбы, применяя воздушный холодильник.

Анилин (аминобензол) — бесцветная или бледно-желтая жидкость с характерным запахом, темнеет при действии света и на воздухе, плохо растворим в воде (3% при 20 °С и 6% при 100°С), смешивается со спиртом, эфиром, бензолом. Выход анилина около 12 г. Т. пл. —6,15 °С. Т. кип. 184,4 °С. n_D^{20} 1,5863. Анилин является сильным ядом.

Литература

1. Травень, В.Ф. Органическая химия : учебное пособие для вузов: в 3 т. Т.1 / В.Ф.Травень .— М. : Лаборатория знаний, 2017 .— 368 с.
2. Травень, В.Ф. Органическая химия : учебное пособие для вузов: в 3 т. Т.2 / В.Ф.Травень .— М. : Лаборатория знаний, 2017 .— 517с.
3. Травень, В.Ф. Органическая химия : учебное пособие для вузов: в 3 т. Т.3 / В.Ф.Травень.— М. : Лаборатория знаний, 2017 .— 388с.
4. Белобородов, В.Л. Органическая химия : учебник для вузов: в 2 кн. / В.Л. Белобородов, С.Э.Зубарян, А.П. Лузин, Н.А.Тюкавкина, .— 3-е изд.,стер. — М. : Дрофа, 2004 .— Кн. 1: Основной курс. — 640 с. : ил.
5. Руководство к лабораторным занятиям по биорганической химии. Под ред. Тюкавкиной Н.А. - М.: Медицина,1999. — 319 с.