

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**БУХАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**КАФЕДРА ХИМИИ**

**Б.Б. Умаров  
Б.Ш. Ганиев  
С.Ф. Абдурахмонов  
Г.К. Холикова**

***ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО  
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ***

**1 ЧАСТЬ**

*Под общей редакцией д.х.н., проф. Умаров Б.Б.*

Допущено решением Ученого совета факультета Естественных наук  
Бухарского государственного университета в качестве методического пособия  
для студентов высших учебных заведений по направлению  
5140500- Химия

**БУХАРА 2020**

Лабораторные работы по органической химии. / Б.Б. Умаров, Б.Ш. Ганиев., С.Ф. Абдурахмонов, Г.К. Холикова. Бухара. 2020 г. **124 б**

Этот учебник предназначен для студентов второго курса 5140500-Химии, который будет служить лабораторией по предмету органической химии. Методическое пособие содержит теоретические вопросы о порядке выполнения намеченных лабораторных работ, цели работы, а также об укреплении знаний студентов.

Рецензенты:

д.ф.х.н.,(PhD) К.Г. Авезов  
Доцент кафедры химии БГУ  
д.т.н. профессор, Р.А. Ташкараев  
профессор Университета Дружбы народов им.  
Академика А.Куатбекова

Методические указания допускаются к публикации по протоколу учебно-методического совета естественных наук Бухарского государственного университета № \_\_ 2020 г.

Учебное пособие было рассмотрено и опубликовано на заседании химического факультета Бухарского государственного университета, \_\_\_\_ (\_\_\_ минут) в 2020 году, и Ученого совета факультета естественных наук (\_\_\_ минут), \_\_\_\_  
рекомендуется

## Предисловие

Методическое пособие представляет собой руководство к лабораторным занятиям по курсу общей химии для студентов химических вузов. Выполнение работ предусмотрено типовой учебной программой, по курсу предмета **“Органическая химия”**, утвержденной по приказу № 744 Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан от “28” августа 2018года

Это методическое пособие по органической химии основано на университетской программе по химии 5140500, целью которой является укрепление теоретических знаний студентов, получение практических навыков и квалификации по химии, а также формулирование научных взглядов на них. В руководстве четко изложены правила безопасности работы в лаборатории органической химии, порядок проведения 86 часов лабораторных работ, инструменты и реагенты, необходимые для работы, и цель работы. Также включены контрольные вопросы по каждому предмету, чтобы проверить, насколько студенты готовы выполнять свою лабораторную работу. Студенты смогут выполнять лабораторные работы самостоятельно, используя это методическое пособие.

Авторы приносят благодарность профессору Б.Б. Умарову за ценные советы и М.А. Турсунову за помощь в постановке экспериментов. Авторы выражают также свою благодарность Р.А. Ташкараеву, профессору Университета Дружбы народов им. Академика А.Куатбекова и К.Г. Авезову, и.о. доценту кафедры химии Бухарского государственного университета за внимательное рецензирование рукописи.

Авторы будут признательны всем, кто пожелает сделать свои критические замечания.

## СОДЕРЖАНИЕ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1.....	6
ТЕМА: ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ОБЩИЕ ПРАВИЛА. ПРАВИЛА РАБОТЫ С КИСЛОТАМИ И ЩЕЛОЧАМИ. ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ СО ВЗРЫВООПАСНЫМИ И ЛЕГКОВОСПЛАМЕНЯЮЩИМИСЯ ИТОКСИЧНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ.....	6
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2.....	22
ТЕМА: СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ. ПЕРЕГОНКА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ. ПЕРЕГОНКА ДРОБНАЯ (ФРАКЦИОННАЯ). ПЕРЕГОНКА ПРИ УМЕНЬШЕННОМ ДАВЛЕНИИ. ПЕРЕГОНКА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ.....	22
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3.....	30
ТЕМА: ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ. ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ С ПОМОЩЬЮ РАСТВОРИТЕЛЕЙ. ....	30
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4.....	33
ТЕМА: СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ. СУБЛИМАЦИЯ, ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ. ....	33
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5.....	39
ТЕМА: ХРОМАТОГРАФИЯ. РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ. КОЛОНОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ. БУМАЖНАЯ РАДИАЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ. ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ, ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ АДСОРБЕНТА ПО БРОКМАНУ.....	39
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6.....	52
ТЕМА: ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ, КИПЕНИЯ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЖИДКОГО ВЕЩЕСТВА, ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ. ....	52
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7.....	58
ТЕМА: АЛКАНЫ .....	58
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8.....	61
ТЕМА: АЛКЕНЫ.....	61
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9.....	64
ТЕМА: АЛКИНЫ .....	64
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10.....	65
ТЕМА: АЛКАДИЕНЫ. НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ КАУЧУК....	65
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11.....	66
ТЕМА: ХАРАКТЕРНЫЕ РЕАКЦИИ МОНОГАЛОГЕНАЛКАНОВ. ....	66
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12.....	71
РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ .....	71
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 13.....	72
ХАРАКТЕРНЫЕ РЕАКЦИИ АЛКАНОЛОВ .....	72
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 14.....	78
РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ У НАСЫЩЕННОГО АТОМА УГЛЕРОДА С $sp^3$ -ГИБРИДИЗОВАННЫМИ ОРБИТАЛЯМИ. ФАКТОРЫ, ВЛИЮЩИЕ НА МЕХАНИЗМ И СКОРОСТЬ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В АЛИФАТИЧЕСКОМ РЯДУ .....	78

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №15.....	83
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ СПИРТОВ.....	83
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №16.....	88
ХАРАКТЕРНЫЕ РЕАКЦИИ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ.....	88
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №17.....	105
СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ $sp^2$ - ГИБРИДИЗОВАННЫХ АТОМОВ УГЛЕРОДА.....	105
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №18.....	106
ХАРАКТЕРНЫЕ РЕАКЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ .....	106
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №19.....	112
ХАРАКТЕРНЫЕ РЕАКЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ..	112
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №20.....	118
ХАРАКТЕРНЫЕ РЕАКЦИИ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ.СИНТЕЗ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ.....	118
Приложение .....	121
Список литературы .....	123

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

### ТЕМА: ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ОБЩИЕ ПРАВИЛА. ПРАВИЛА РАБОТЫ С КИСЛОТАМИ И ЩЕЛОЧАМИ. ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ СО ВЗРЫВООПАСНЫМИ И ЛЕГКОВОСПЛАМЕНЯЮЩИМИСЯ ИТОКСИЧНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ.

#### *1.1. Основные правила работы в лаборатории органической химии.*

1. Во время работы в лаборатории соблюдайте чистоту, тишину и порядок. Беспорядочность, поспешность и неряшливость часто приводят к повторению работы и даже к несчастным случаям с тяжелыми последствиями. Поэтому запрещается посторонним лицам посещать студентов, работающих в лаборатории, и отвлекать их.
2. Не разрешается работать в лаборатории в отсутствие лаборанта или преподавателя. Категорически запрещается работать одному.
3. Приступайте к каждой работе только с разрешения преподавателя и после полного усвоения всех ее операций. Запрещается производить какие бы то ни было работы, не связанные непосредственно с выполнением задания.
4. В лаборатории следует работать в халатах из хлопчатобумажной ткани, застегивающихся спереди; такой халат в случае воспламенения можно легко с себя сбросить.
5. Рабочее место содержите в чистоте и порядке, не загромождайте его посудой, бумагой. Запрещается держать на лабораторных столах портфели, сумки и другие посторонние предметы.
6. В лаборатории запрещается принимать пищу, пить воду, курить.
7. Во время работы не следует касаться рук и лица: многие органические вещества сильно раздражают кожу, а при попадании на слизистую оболочку глаз вызывают сильное жжение и последующее воспаление.
8. Во время нагревания жидкостей или твердых тел в пробирках (или колбах) не направляйте отверстие сосуда на себя или на соседей, не заглядывайте в пробирки (колбы) сверху, так как в случае возможного выброса нагретого вещества может произойти несчастный случай.
9. Нагревание пробирок и других стеклянных сосудов следует производить очень осторожно и постепенно; перед нагреванием на племени, песчаной бане пробирка или сосуд должны быть вытерты снаружи насухо.
10. Категорически запрещается пробовать какие-либо вещества на вкус. Определять запах соединения можно, осторожно направляя к себе его пары легким движением рук.
11. При работе с металлическим натрием соблюдайте особую осторожность. Ни в коем случае не допускайте соприкосновения его с водой, так как может произойти сильный взрыв, пожар и несчастный случай. Нельзя брать натрий руками, а только пинцетом или щипцами. Все работы с натрием следует проводить, только надев защитные очки.
12. При возникновении пожара немедленно выключите газы электроприборы, уберите все горючие вещества подальше от огня, засыпьте песком или накройте войлочным, шерстяным или асбестовым одеялом очаг пожара. Большое пламя тушат с помощью углекислотных огнетушителей.
13. Если загорится одежда, пострадавшего следует облить водой или немедленно повалить на пол и накрыть войлочным или шерстяным одеялом,

которое не снимают до тех пор, пока не погаснет пламя. Можно потушить пламя, перекатываясь по полу.

14. О сильном пожаре следует тот час же сообщить дежурном у (пожарной охране).

15. При термических ожогах немедленно сделайте длительную примочку обожженного места 0,5%-ным раствором перманганата калия или этиловым спиртом, затем нанесите на пораженный участок мазь от ожогов.

16. При ожогах кислотам и пораженное место промойте 10-15 мин. проточной водой, а затем 3%-ным раствором гидрокарбоната натрия ( $\text{NaHCO}_3$ ). Если поражены глаза, то после длительной обработки водой промойте 2-3%-ным раствором гидрокарбоната натрия и направьте пострадавшего к врачу.

17. При ожогах едким и щелочам и хорош о промойте обожженное место проточной водой, затем 1%-ным раствором уксусной кислоты. При попадании растворов щелочей в глаза их сразу же обильно промывают водой, а затем 0,5%-ным раствором борной кислоты; далее необходимо о немедленно обратиться к врачу.

18. Если на кожу попадает разъедающее органическое вещество, то промывание водой в большинстве случаев бесполезно. Нужно промывать подходящим растворителем (спиртом, эфиром). Применять растворитель надо по возможности быстро и в большом количестве. Органические растворители облегчают проникновение вредных веществ через кожу, а потом у надо избегать образования на коже концентрированных растворов.

19. При раздражении дыхательных путей парам и бром а следует вдыхать пары этилового спирта, затем выйти на свежий воздух.

20. При порезах стеклом удалите из раны видимые осколки стекла, обработайте рану 3%-ным спиртовым раствором йода и наложите повязку. При сильном непрекращающемся кровотечении, особенно в случае повреждения артерии, рекомендуется наложить жгут выше раны, после чего пострадавшего следует направить к врачу.

### ***1.2. Техника безопасности при работе в лаборатории органической химии***

Важнейшим видом учебной деятельности в курсе органической химии являются лабораторные занятия и, в частности, «малый практикум». Лабораторные работы в рамках малого практикума проводятся с малыми количествами веществ. Это позволяет при малых затратах познакомиться с основными свойствами органических соединений. Прежде чем приступить к практической работе, необходимо ознакомиться с лабораторным оборудованием, с методикой проведения основных лабораторных операций, с правилами техники безопасности при этом. Химия, как и любая экспериментальная наука, предъявляет к себе определенные требования. Поскольку безопасная работа в химической лаборатории и для себя, и для окружающих является основой проведения и успеха эксперимента, необходимо строго соблюдать правила организации работы и техники безопасности. Наиболее вероятными источниками несчастных случаев являются: неумелое обращение с химическими веществами (отравление, химические ожоги, пожары, взрывы, аллергии), с лабораторными приборами (поражение электрическим током, термические ожоги и травмы), а также со стеклянными приборами и посудой (порезы и т.д.). Только хорошая организация и охрана труда, строгое соблюдение правил работы и мер

безопасности, соблюдение трудовой и учебной дисциплины позволяют полностью исключить возможность несчастных случаев и аварий в лабораториях. Допуск в лабораторию к занятиям студентов разрешается только после знакомства с инструкцией по технике безопасности, вводного инструктажа и сдачи зачета преподавателю, ведущему занятие в группе. Факт сдачи зачета фиксируется в специальном журнале под личную роспись прошедших инструктаж.

Лица, грубо нарушившие правила работы и техники безопасности в лаборатории, отстраняются преподавателем, инженером, обслуживающим занятию, или проверяющим от выполнения лабораторных работ до повторной сдачи зачета (коллоквиума). Ответственность за хранение реактивов, приборов, оборудования и материалов, правила их выдачи возлагаются на инженера лаборатории. Каждый работающий должен знать, где в лаборатории находится аптечка для оказания первой медицинской помощи, индивидуальные средства защиты (маска, перчатки, противогаз, резиновые калоши, фартук), средства пожаротушения (ящик с песком, огнестойкое одеяло, огнетушитель), средства для оказания первой медицинской помощи (аптечка, растворы: гидрокарбоната натрия (3%), перманганата калия (1%), уксусной кислоты (1%)). В конце занятий все студенты обязаны навести порядок на своем рабочем месте: внимательно осмотреть и проверить выключение электроэнергии, воды, приборов и аппаратов, убрать легко воспламеняющийся мусор, вымыть стеклянную посуду, сдать реактивы инженеру. После этого сдать рабочее место дежурным по лаборатории, которые в свою очередь сдают лаборатории инженеру.

### ***1.3. Общие правила проведения работ***

Каждому студенту, работающему в лаборатории, предоставляется место, которое он должен содержать в порядке и чистоте. При выполнении работы не загромождайте рабочее место лишними предметами. При выполнении лабораторных работ необходимо строго соблюдать следующие правила:

1. Перед занятиями студенту необходимо заранее познакомиться с ходом проведения опытов по учебному пособию, отчетливо уяснить цели и задач работы, обдумывая каждое действие. Приступать к выполнению опытов можно только после того, как студент сдаст предварительный отчет (название, краткое описание хода опыта, реакции) и пройдет собеседование. Допуск к работе в виде росписи ведущего преподавателя отмечается в рабочем журнале студента.

2. Работающий должен знать основные свойства используемых и получаемых веществ, их действие на организм, правила работы с ними и на основе этого принять все меры для безопасности проведения работ.
3. Запрещено проводить опыты в грязной посуде, а также пользоваться для проведения опытов веществами из склянок без этикеток или с неразборчивой надписью.

4. Нельзя выливать избыток реактива из пробирки обратно в реактивную склянку. Сухие соли набирают чистым шпателем или ложечкой.

5. Не следует путать пробки от разных склянок. Чтобы внутренняя сторона пробки оставалась чистой, пробку кладут на стол внешней поверхностью.

6. Нельзя уносить реактивы общего пользования на свое рабочее место.

7. После опытов остатки металлов в раковину не выбрасывают, а собирают в банку. Дорогостоящие реактивы (например, остатки солей серебра) собирают в специально отведенную посуду. Нельзя выливать в раковину остатки растворителей, горючих веществ, реакционные смеси, растворы кислот, щелочей и других вредных веществ. Они должны собираться в специальную посуду («слив органики»).

8. Запрещено засорять раковины и сливы в шкафах песком, бумагой, битой посудой и другими твердыми отходами, что приводит к выходу канализации из строя. Все твердые отходы следует выбрасывать в урну.

9. При выполнении работ бережно расходуйте реактивы, электричество и воду. Нельзя оставлять без надобности включенные электроприборы и горячие спиртовки. По окончании работ нужно немедленно отключить электроприборы и погасить спиртовки.

10. Выполнение лабораторной работы и каждого отдельного опыта требует строгого соблюдения всех указаний, содержащихся в описании работы. Опыт должен исполняться тщательно, аккуратно и без спешки.

11. Студентам категорически запрещается без разрешения преподавателя проводить какие-либо опыты, не относящиеся к данной работе, или изменять порядок проведения опыта. Следует помнить, что каждый, даже кажущийся внешне простым опыт может оказаться при необдуманном выполнении опасным.

12. Если работа не может быть закончена в течение одного занятия, то необходимо заранее обсудить с преподавателем, на каком этапе работа должна быть прервана и когда можно будет ее закончить.

13. Перед уходом из лаборатории рекомендуется тщательно мыть руки.

#### ***1.4. Правила техники безопасности***

1. В лаборатории категорически запрещается работать одному, т.к. даже небольшая незамеченная неисправность в оборудовании или ошибка в выполнении эксперимента может привести к тяжелым последствиям.

2. Избегайте лишних движений и разговоров в лаборатории.

3. Избегайте непосредственных контактов кожи, глаз и дыхательных путей с химикатами. На занятиях постоянно носите лабораторный халат. Кроме того, если у вас длинные волосы, их следует аккуратно прибрать, чтобы они не могли соприкоснуться с нагревательными приборами, реактивами и т.д.

4. Все работы с ядовитыми и сильно пахнущими веществами, с концентрированными растворами кислот, щелочей, а также упаривание их растворов следует проводить только в вытяжном шкафу. Створки шкафа во время работы должны быть опущены до 18-20 см от его рабочей поверхности.

5. Измельчение твердых веществ, дающих едкую пыль (щелочей, извести, йода и др.), разбавление концентрированных кислот и щелочей, приготовление хромовой смеси и т.п. нужно проводить в фарфоровой посуде также в вытяжном шкафу, защитив глаза очками, а руки перчатками. Разбавляя концентрированные кислоты, особенно серную, осторожно вливают кислоту в воду.

6. С легковоспламеняющимися жидкостями нельзя работать вблизи нагревательных приборов. Запрещается нагревать летучие легковоспламеняющиеся жидкости, вещества (эфир, бензины, спирты, ацетон

ит.д.) на открытом пламени. Для этого необходимо использовать водяную или масляную баню.

7. Обращение со спиртовкой. Перед использованием спиртовка должна быть заправлена этанолом (не более 2/3 объема спиртовки), плотно прикрывает отверстие резервуара спиртовки, фитиль в трубке должен входить не слишком плотно, но и не выпадать из трубки. Неиспользуемая спиртовка должна быть закрыта колпачком. Спиртовку зажигают только от горящей спички или лучинки. Нельзя зажигать ее от другой спиртовки или от зажигалки. Никогда не следует дуть на горящую спиртовку. Тушат ее, накрыв колпачком. Регулировка пламени производится выдвижением (увеличение пламени) или убиранием фитиля (уменьшение пламени). Нагревание на спиртовке производят следующим образом: сначала прогревают пробирку с содержимым в течение 15–20 секунд, затем приступают непосредственно к нагреванию содержимого пробирки. При нагревании нельзя прикасаться дном пробирки к фитилю. На спиртовке можно нагревать только посуду из тонкого (химического) стекла.

8. Пробирки при нагревании закрепляют либо в штативной лапке, либо в пробиркодержателе ближе к отверстию. Отверстие пробирки необходимо направлять от себя и окружающих, во избежание выброса вещества из пробирки.

9. Знакомясь с запахом вещества, нельзя наклоняться над сосудом с жидкостью и вдыхать полной грудью. Для этого нужно направить рукой струю воздуха от отверстия сосуда к себе и сделать носом легкий вдох.

10. Запрещается набирать ртом при помощи пипетки или трубки любые вещества. Для этого следует пользоваться сифоном или резиновой грушей.

11. Особенно внимательно нужно проводить сборку установок из стекла. При этом нельзя зажимать стеклянные изделия в лапки штативов без соответствующей мягкой прокладки. Особенно осторожно обращайтесь с тонкостенной посудой, термометрами и холодильниками.

12. Нельзя нагревать закупоренные любые аппараты и сосуды, кроме тех, которые специально для этого предназначены. Нельзя нагревать жидкости в толстостенной и мерной посуде (она может лопнуть).

13. При приливании реактивов нельзя наклоняться над отверстием сосуда во избежание попадания брызг на лицо и одежду. При использовании пробиркодержателя необходимо зажимать пробирку ближе к открытому концу. Нельзя также наклоняться над нагреваемой жидкостью, так как ее может выбросить. Никогда не направляйте открытый конец пробирки к себе или в сторону вашего соседа.

14. В лаборатории запрещается пробовать на вкус реактивы, а также принимать пищу, пить и курить.

15. Щелочные металлы должны храниться под слоем керосина, толуола или ксилола, не содержащих следов воды. Нельзя работать с металлическим натрием поблизости от водопроводного крана. Приступая к работе, надо насухо вытереть стол и высушить посуду, в которой будет проводиться реакция с металлическим натрием. После окончания работы нельзя сразу мыть эту посуду водой, следует сначала уничтожить остатки натрия, растворяя их в спирте. Крупные остатки натрия или его обрести следует поместить в отдельную банку

с керосином (толуолом или ксилолом).

16. Категорически запрещается хранить бром в хрупкой посуде. Для этого применяют толстостенные склянки с притертыми пробками. Все работы с бромом следует проводить в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу, в резиновых перчатках и защитных очках. При попадании брома на кожу необходимо немедленно протереть пораженный участок спиртом, а затем смазать глицерином.

17. Нельзя класть на лабораторные столы посторонние предметы (сумки, шапки и др.), а также вешать в лаборатории верхнюю одежду.

18. О любом происшествии в лаборатории, даже самом незначительном, необходимо сообщить преподавателю.

19. Не стесняйтесь спрашивать обо всем, в чем у вас есть сомнения!

### ***1.5. Правила противопожарной безопасности***

1. Осторожно обращайтесь с нагревательными приборами. Запрещается работать с неисправным оборудованием и приборами. Категорически запрещается использовать для подключения электроприборы с оголенными проводами или с поврежденной изоляцией. При перегорании спирали электроплитки отключите плитку от электросети.

2. При проведении опытов, в которых может произойти самовозгорание, необходимо иметь под руками асбестовое одеяло, песок, совок и т.п.

3. В случае воспламенения горючих веществ быстро выключите вентиляцию вытяжного шкафа, погасите спиртовку, обесточьте электронагревательные приборы, уберите сосуды с огнеопасными веществами и тушите пожар:

а) горящие жидкости прикройте асбестом, а затем, если нужно, засыпьте песком, но не заливайте водой;

б) загоревшийся фосфор гасите мокрым песком или водой;

в) в случае воспламенения щелочных металлов гасите пламя только сухим песком, но не водой;

г) в случае возгорания одежды на человеке необходимо накрыть его асбестовым одеялом;

д) небольшие локальные пожары тушить при помощи углекислотного огнетушителя; при большом задымлении использовать противогаз.

4. Во всех случаях пожара в лаборатории немедленно вызовите пожарную команду по телефону «01» (за исключением воспламенения щелочных металлов), и, не ожидая прибытия пожарников, примите все меры к ликвидации пожара собственными силами и имеющимися средствами. Студенты должны покинуть лабораторию.

### ***1.6. Меры первой помощи при несчастных случаях***

В лаборатории бывают случаи, требующие неотложной медицинской помощи, – порезы рук стеклом, ожоги горячими предметами, кислотами, щелочами. Для оказания первой помощи в лаборатории имеется аптечка. В серьезных случаях необходимо пострадавшего сопроводить к врачу. Основные правила первой помощи сводятся к следующему:

1. При мелких порезах стеклом удалите осколки из раны, смойте кровь, продезинфицируйте раствором йода и перевяжите бинтом.

2. При ожоге рук или лица реактивом смойте реактив большим количеством воды, затем в случае ожога щелочью – 1%-ным раствором уксусной кислотой, в

случае ожога кислотой – 3%-ным раствором гидрокарбоната натрия, а затем опять водой. Одежду, соприкасавшуюся с реактивами, следует снять.

3. При ожоге горячей жидкостью или горячим предметом обожженное место промойте проточной холодной водой в течение 5–10 мин. Затем следует немедленно доставить в ближайшее лечебное учреждение.

4. При попадании химического вещества в глаза их необходимо обильно промыть в течение 10–15 мин струей холодной воды (или используя глазную промывалку) так, чтобы она стекала от носа к виску. Веки пораженного глаза во время промывания должны быть осторожно развернуты. Контактные линзы перед промыванием следует снять. Затем в любом случае пострадавшего незамедлительно доставить в глазную клинику.

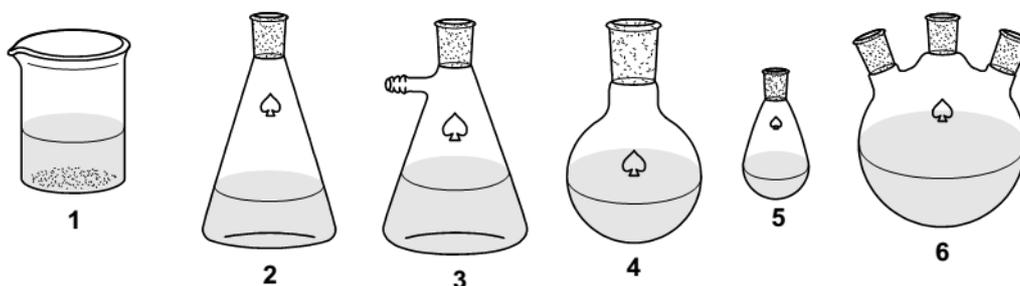
5. При попадании яда внутрь необходимо вызвать рвоту приемом теплого раствора поваренной соли (3–4 чайные ложки на стакан воды) и затем надавить пальцем на заднюю часть зева, давая пострадавшему пить большое количество теплой воды. Если пострадавший потерял сознание или же отравление вызвано проглатыванием растворителя, кислоты или щелочи, то рвоту вызывать нельзя. Пострадавшего перенести на свежий воздух и оставить в спокойном положении в тепле. Немедленно вызвать бригаду неотложной помощи.

6. При поражении электрическим током необходимо быстро освободить пострадавшего от действия тока путем отключения электроэнергии общим рубильником. Вынести пострадавшего на свежий воздух и при необходимости сделать ему искусственное дыхание и массаж сердца. Немедленно вызвать скорую помощь.

### 1.7. Лабораторная посуда и оборудование

В лабораторных условиях чаще всего используется стеклянная посуда. Она устойчива к воздействию большинства химических реагентов и легко моется.

**1.7.1. ЛАБОРАТОРНЫЕ СТАКАНЫ** (рис. 1) в первую очередь отличаются от привычных бытовых наличием носика (для удобства переливания жидкостей). Они могут быть изготовлены из различных материалов – стекла, фарфора, полипропилена – и предназначены для различных целей. *Полипропиленовые* стаканы используют для взвешивания инертных по отношению к насыщенным углеводородам веществ, сбора фракций при хроматографии и иных процедур, не требующих нагревания или охлаждения. *Стеклянные* стаканы (в особенности термостойкие) используются также и для проведения химических реакций, перекристаллизации веществ. Приготовление растворов, сопровождающееся сильным нагревом (разбавление  $H_2SO_4$ , растворение щелочей, приготовление хромпика) удобно проводить в термостойких *фарфоровых* стаканах и кружках. Фарфоровые изделия, к тому же, заметно прочнее стеклянных.



**Рисунок 1.**Лабораторный стакан **1** и колбы:коническая(Эрленмейера)

**2**;коническая сотводом (Бунзена) **3**; круглодонная одногорлая **4**; грушевидная одногорлая (приемник) **5**; круглодонная трехгорлая **6**.

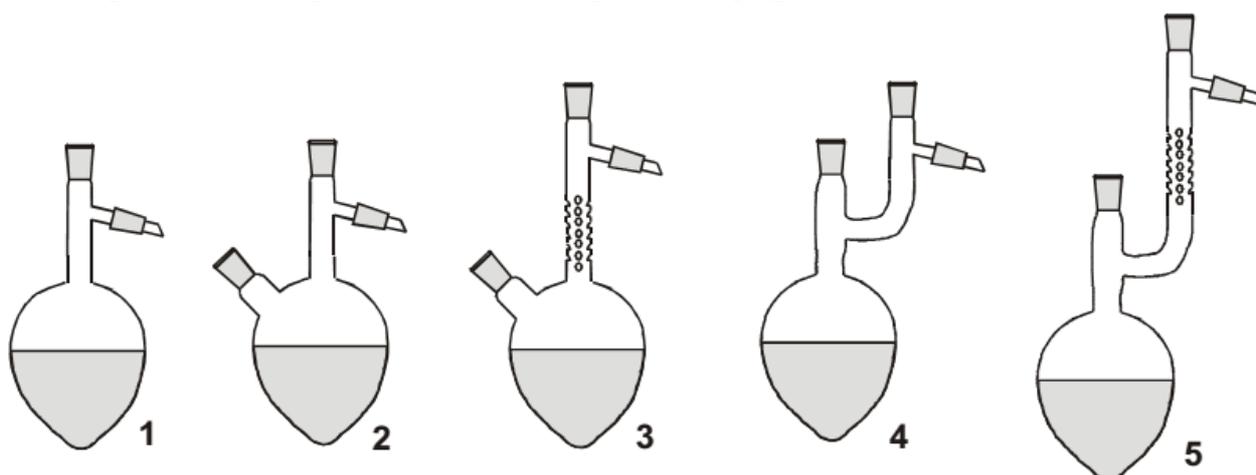
**1.7.2. КОЛБЫ** -основной тип лабораторной посуды.В зависимости от назначения ониотличаются формой, объемом, наличием шлифов, количеством горл и отводов, а также типом и толщиной стекла, из которого изготовлены.

Синтезы органических соединений проводят в колбах - при этом нужный тип колбы выбирают исходя из конструкции прибора,также условий проведения реакции (нагревание или охлаждение, необходимость перемешивания и тип используемой мешалки, необходимость кипячения с обратным холодильником, etc.). Универсальными для проведения реакций являются двух - трехгорлые круглодонные колбы из достаточно толстого термостойкого стекла.

В таких колбах можно проводить реакции при перемешивании любого типа, при нагревании и сильном охлаждении - шлифованные горла колб используют для установки холодильников, капельных воронок,термометров и различных специальных насадок. Конические и другие плоскодонные колбы также можно использовать для проведения реакций - однако в основном их применяют для хранения веществ и растворов; наличие шлифа позволяет надежно закрывать их пришлифованными пробками. Конические колбы с отводом (колбы Бунзена) выполнены из толстого стекла и предназначены для фильтрования под уменьшенным давлением.

Тонкостенные плоскодонные колбы **категорически нельзя вакуумировать из-заопасности взрыва**.Отдельной группой колб являются одногорлые грушевидные,имеющиеразличные шлифы в зависимости от объема (14 для 5-100 мл, 29 для 100-250 мл) и называющиеся **приемниками**. Они обычно выполнены из термостойкого стекла с достаточно толстыми стенками и предназначены для сбора фракций при перегонке (в том числе - вакуумной), высушивания в вакууме и временного хранения жидких веществ. Перечисленные выше основные типы колб изображены на рис. 2.

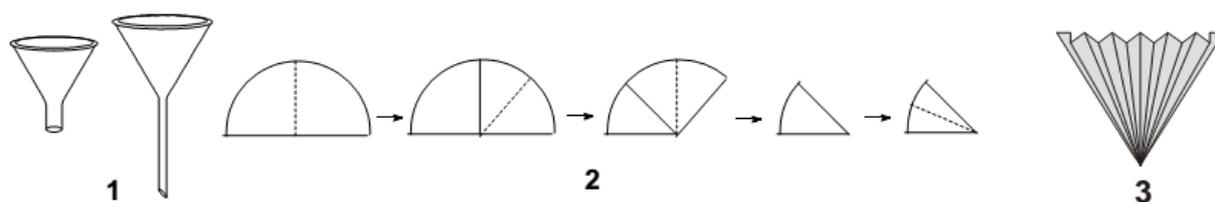
Кроме того, в лабораторной практике используются колбы, специально предназначенные для перегонки веществ. Наиболее распространенными из них являются колбы Вюрца, Фаворского и Клайзена (рис.2). Они имеют вертикальные шлифы - муфты (для термометра и капилляра) и нисходящий шлиф - керн для присоединения холодильника. Между собственно колбой и этим керном может располагаться дефлегматор (рис. 2).



**Рисунок 2.** Колбы для перегонки: **1** -Вюрца; **2** и **3** -Фаворского; **4** и **5** - Клайзена. Колбы **3** и **5** -с дефлегматором"елочка".

**1.7.3. ВОРОНКИ.** Это общее название объединяет группу разнообразных по своему устройству и назначению предметов.

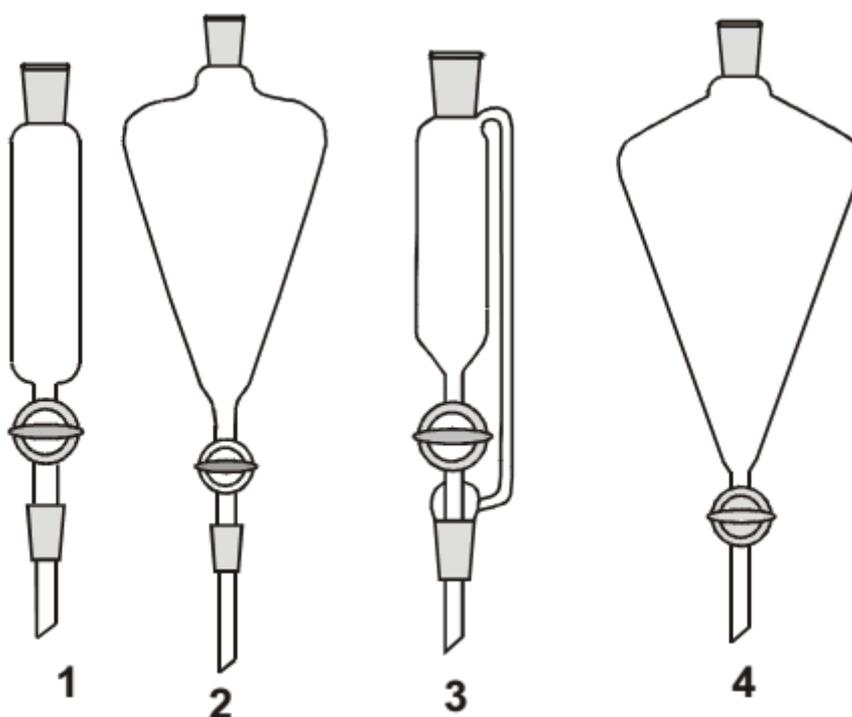
Для переливания жидкостей и фильтрования при атмосферном давлении применяются **конические химические воронки**. Они изображены на рис. 6, на этом же рисунке показано изготовление складчатого фильтра из кружка фильтровальной бумаги. За счет складок бумага не прилегает плотно к поверхности воронки, что и обеспечивает фильтрование через нее. Если ставится задача отделения нерастворимых примесей (осушителя и т.п.), можно использовать небольшой кусок ваты.



**Рисунок 3.** Простые химические воронки **1**, процедура изготовления складчатого фильтра **2** и готовый складчатый фильтр **3**.

Для отделения кристаллических продуктов обычно применяют фильтрование под вакуумом. При этом используют изготовленные из фарфора воронки с плоским дырчатым дном (**воронки Бюхнера**), а также В воронки со вплавленной пластинкой из пористого стекла (**воронки Шотта**).

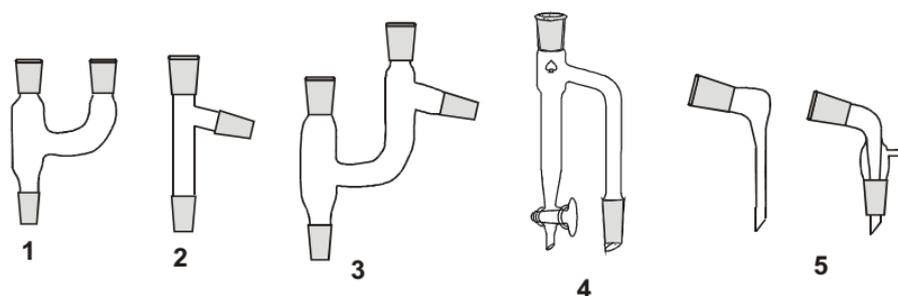
**Капельные воронки** (рис. 4)используются для приливания жидкости к реакционной смеси и представляют собой цилиндрические или конические емкости с муфтой сверху а также краном и керном снизу. Перед работой с капельной воронкой шлиф стеклянного крана необходимо слегка смазать вакуумной смазкой - и обязательно проверить, не протекает ли кран в закрытом положении. Более удобными и универсальными являются **воронки собводом** (компенсатором давления,впаянной"до"и"после"крана стеклянной трубкой).



**Рисунок 4.** Капельные и делительные воронки: **1, 2** - простые капельные воронки; **3** - капельная воронка с обводом; **4** - делительная воронка.

**Делительные воронки** (рис. 4) конструктивно отличаются от простых капельных воронок тем, что обычно имеют коническую форму и не имеют нижнего керна. Эти воронки служат для разделения двух несмешивающихся жидкостей и комплектуются пластиковыми пробками.

**1.7.4. НАСАДКИ И АЛЛОНЖИ.** В синтетической практике используются самые разные по конструкции **насадки** - спаянные под нужными углами трубки со шлифами разного диаметра (рис. 5). Они обычно вставляются в колбы и используются для монтажа лабораторных приборов из отдельных предметов (колб, холодильников, капельных воронок, термометров, etc.). Удобной является насадка **Дина-Старка (4)**, в основном используемая при проведении реакции *дегидратации*: керн вставляется в колбу, в муфту же вставляют обратный холодильник. В колбе кипит раствор вещества в бензоле - и при отщеплении воды из колбы отгоняется азеотропная смесь вода-бензол, которая конденсируется, попадает в приемную емкость насадки и расслаивается в ней. Вода сливается через кран. **Аллонжами** называют специальные изогнутые насадки, предназначенные для соединения прямых холодильников с приемными колбами.



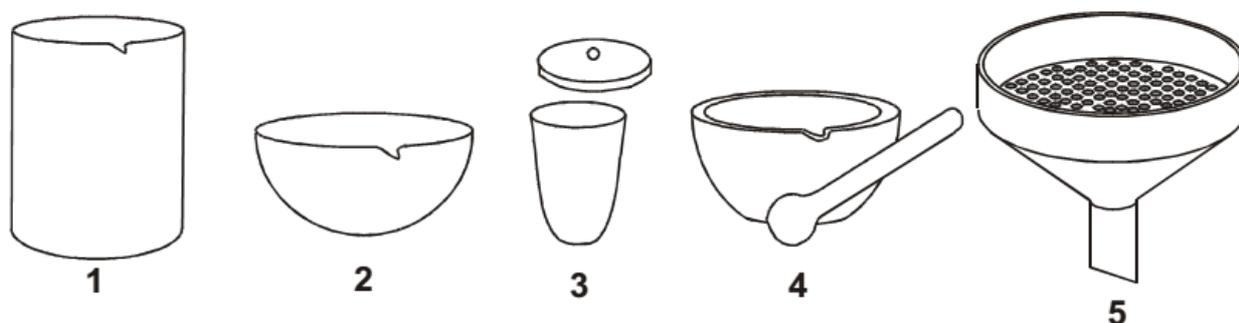
**Рисунок 5.** Насадки и аллонжи: **1** - двурогая насадка; **2** - насадка Вюрца; **3** - насадка Клайзена; **4** - насадка Дина-Старка; **5** - аллонжи.

**1.7.5. ХЛОРКАЛЬЦИЕВЫЕ ТРУБКИ** (рис. 6) используются для осушки газов. Хлоркальциевая трубка содержит поглощающее воду вещество, чаще всего - гранулированный  $\text{CaCl}_2$  (отсюда и название). На рис. 10 изображены два основных типа таких трубок - предназначенная для изоляции прибора от водяных паров **1** (через нее выравнивается с атмосферным давлением в приборе, содержащем чувствительные к влаге воздуха вещества) и предназначенная для осушки потока газов **2** (иногда возникает и такая необходимость - например, получение сухих  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ).



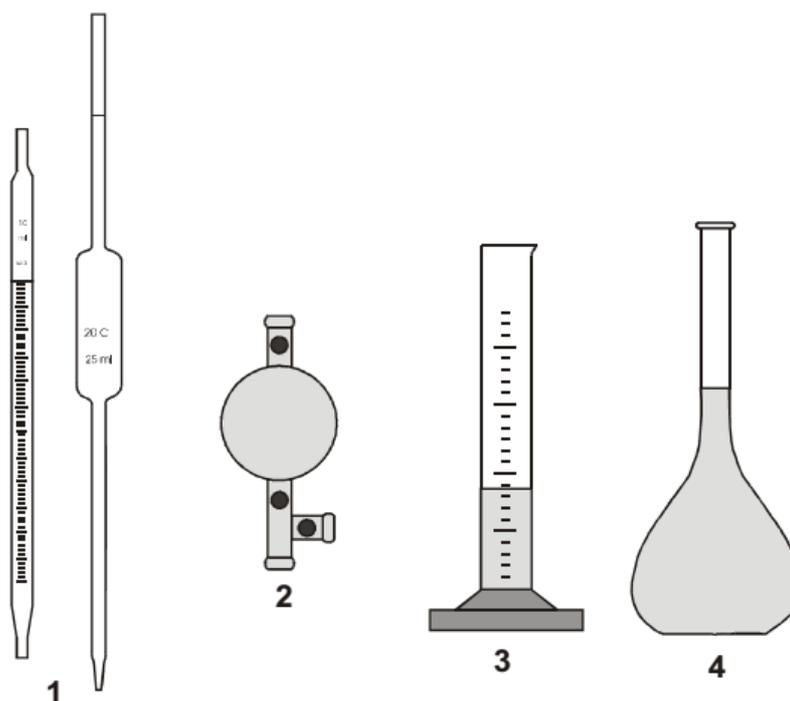
**Рисунок 6.** Осушительные трубки: **1** - хлоркальциевая трубка с одним шаром; **2** - U-образная трубка (обычно используется для осушки потока газа)

**1.7.6. ФАРФОРОВАЯ ПОСУДА** (рис. 7) также широко используется в лаборатории. От стеклянной она отличается большей прочностью и термостойкостью - так, в фарфоровых стаканах и кружках можно растворять в воде  $H_2SO_4$  и щелочи. Для выпаривания негорючих водных растворов на открытом пламени используют фарфоровые чашки, для прокаливания веществ (например, осушителей) - бюксы. Наконец, для измельчения различных соединений используют фарфоровые ступки.



**Рисунок 7.** Фарфоровая посуда: **1** - стакан; **2** - чашка для выпаривания; **3** - бюкс; **4** - ступка с пестиком; **5** - воронка Бюхнера.

**1.7.7. МЕРНАЯ ПОСУДА** (рис. 8). Основное ее предназначение - определение объема жидкостей. Для отбора нужных объемов жидких реагентов используют пипетки и мерные цилиндры. Мерные колбы применяют для приготовления в них растворов известной концентрации.



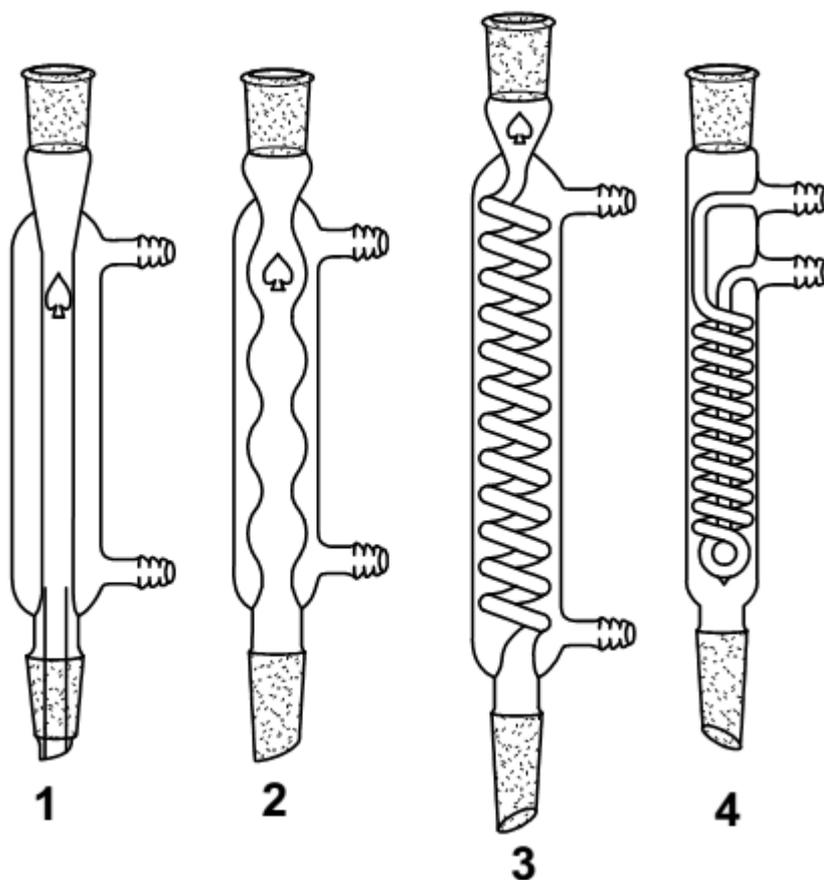
**Рисунок 8.** Мерная посуда: пипетки **1** и груша с клапанами для их заполнения **2**; мерный цилиндр **3** и мерная колба **4**.

**1.7.8. ТЕРМОМЕТРЫ** используются для измерения температуры в различных интервалах. Стандартными являются лабораторные ртутные термометры со шкалой  $-5 - 250^{\circ}\text{C}$ , как снабженные керном (НШ 14), так и без него. Для измерения отрицательных температур используют спиртовые термометры или электронные устройства.

Предназначение **МАНОМЕТРОВ** - измерение давления. В органическом практикуме основном используют ртутные манометры для измерения пониженного давления (0-150 мм рт.ст.) - и эта процедура является абсолютно необходимой при проведении перегонки в вакууме.

**1.7.9. ХОЛОДИЛЬНИКИ** (рис. 9) служат для охлаждения и конденсации паров при проведении химических реакций и перегонке органических соединений. По своему назначению различаются прямые и обратные холодильники. **Прямые** холодильники предназначены для конденсации паров вещества или растворителя с удалением конденсата.

В **обратных** холодильниках пары конденсируются и возвращаются в реакционную смесь. Для охлаждения паров в холодильниках в основном используют воду (водяной холодильник) или воздух (воздушный холодильник).

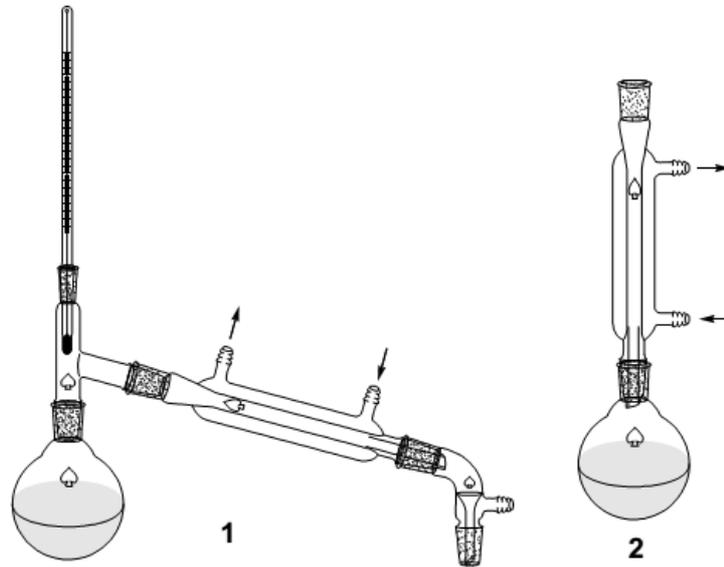


**Рисунок 9.**Холодильники: **1** -прямой или холодильник Либиха; **2** -шариковый; **3** -змеевиковый; **4** - холодильник Димрота.

Самым простым холодильником является воздушный, который может применяться как в качестве обратного, так и нисходящего. Фактически он представляет собой стеклянную трубку со шлифами. Воздушный холодильник используют для перегонки или конденсации жидкостей с температурой кипения  $150^{\circ}\text{C}$  и выше; применение в этих случаях водяных холодильников сопряжено с известным риском, так как вследствие резкого перепада температур трубка холодильника может лопнуть. Кроме того, воздушные холодильники используют, если отгоняемое вещество имеет высокую температуру плавления.

Простым по конструкции и широко распространенным в лабораторной практике является холодильник Либиха, который используется как в качестве нисходящего, так и в качестве обратного. Холодильник Либиха состоит внутренней трубки, в которой происходит конденсация паров, и наружной рубашки, спаянной с внутренней трубкой. Наружная рубашка имеет два отростка ("оливки"), на которые надевают резиновые трубки, при этом одну присоединяют к водопроводному крану, а вторую отводят в раковину. Вода

подается через нижнюю оливку, чтобы холодильник был полностью заполнен (рис. 9).



**Рисунок 10.** Использование прямого холодильника в качестве нисходящего(1) и обратного(2). Стрелками обозначено направление потока охлаждающей воды

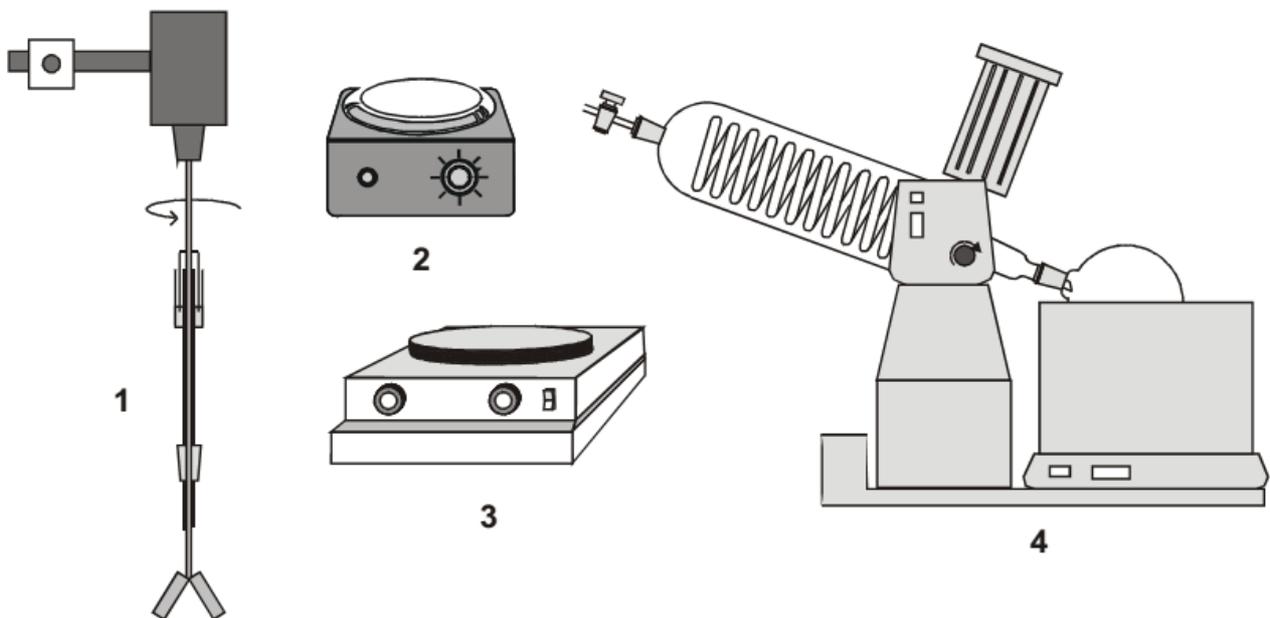
В лабораториях применяют и холодильники других типов (рис. 10). Шариковый холодильник обычно используется как обратный, так как шаровидные расширения внутренней трубки заметно повышают его эффективность по сравнению с холодильником Либиха. Змеевиковый холодильник **всегда** применяется только как **нисходящий** холодильник для низкокипящих веществ. Он **никогда** не используется как обратный, так как стекающий по сгибам тонкой внутренней трубки конденсат при интенсивном кипении легко может быть выброшен из холодильника. Удачной является конструкция обратного холодильника Димрота, конденсация паров в котором происходит на внешней поверхности впаянного внутрь стеклянной трубки змеевика. Эффективность этого холодильника можно увеличить, охлаждая и внешние стенки - в результате получаем холодильник Димрота-Либиха. При использовании холодильников необходимо постоянно следить за током воды. Слишком сильный ток может привести к тому, что будут сорваны шланги и вода попадет на рабочее место (что еще полбеда) или на нагретую перегонную колбу (а это уже чревато ее взрывом). Слабый ток воды или его отсутствие тоже могут привести к аварии.

### 1.8. ДРУГОЕ ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ.

Для закрепления колб и других частей лабораторных приборов используют стальные ШТАТИВЫ, снабжаемые набором "лапок" с разным диаметром

захвата, а также колец (в них вставляют делительные воронки, кладут асбестовые сетки с чашками для упаривания).

Важную группу составляют различные устройства для перемешивания реакционных смесей (рис. 11). Это - **МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕШАЛКИ** (электромоторы, снабженные приспособлением для крепления на штативах и регулятором оборотов) и **МАГНИТНЫЕ МЕШАЛКИ**. Использование последних весьма удобно, если нет необходимости в перемешивании очень вязких жидкостей, а также больших объемов. При использовании магнитных мешалок в реакционную колбу помещают **якорь** - постоянный магнит в оболочке из тефлона или полипропилена. Безусловно необходимыми в современной лаборатории являются **РОТОРНЫЕ ИСПАРИТЕЛИ** (рис. 11) - устройства, предназначенные для отгонки и перегонки растворителей из круглодонных одnogорлых колб различной емкости. Отгонка растворителя осуществляется при вращении колбы - постоянном перемешивании - за счет чего достигается равномерное кипение и постоянный поток конденсата, улавливаемого эффективным холодильником, также являющимся частью роторного испарителя. Отгонку растворителя на роторном испарителе можно проводить при атмосферном давлении, однако конструкция прибора позволяет это делать под уменьшенным давлением - в результате, не перегревая вещество (используя водяную баню), можно концентрировать растворы в воде, спирте, толуоле и т.п.



**Рисунок 11.** Механическая мешалка с валом и крылаткой (1); магнитные мешалки без нагрева (2) и с нагревом (3); роторный испаритель в комплекте (4).

Для нагревания веществ и их растворов используют электроплитки с закрытой спиралью или колбонагреватели.

Для определения массы реагентов и продуктов служат лабораторные **весы** различной степени точности. В основном используются одностачечные электронные весы с погрешностью определения массы  $\sim 0.01$  г.

Для крепления колб и другого оборудования используют штативы Бунзена с набором различного диаметра колец, лапок, зажимов и муфт (рис.12). Для того чтобы лапки, кольца и зажимы могли прочно опираться на муфты, последние следует закреплять открытой частью вверх. Нужно следить за тем, чтобы на лапках и зажимах были прокладки (резиновые, кожаные или из корковой пробки), которые предохраняют стеклянную посуду от непосредственного прикосновения с металлом.

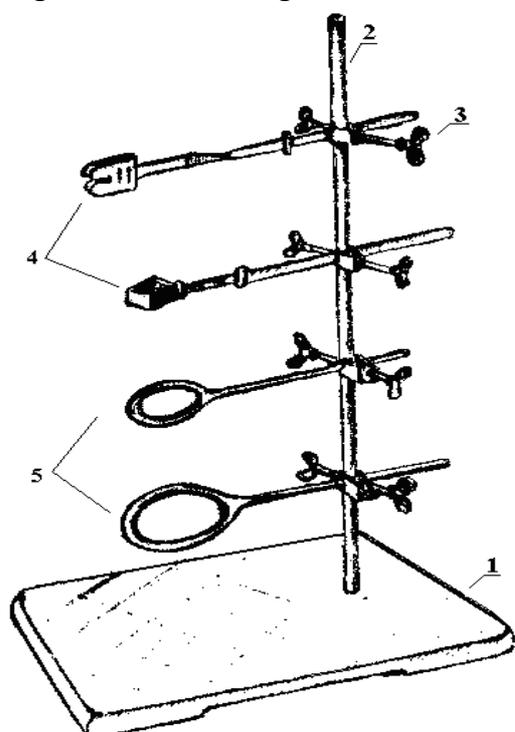


Рис. 12. Штатив Бунзена с набором лапок и колец:  
1- платформа;  
2- стержень;  
3- муфта;  
4- лапки;  
5- кольца.

**ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2**  
**ТЕМА: СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И**  
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ. ПЕРЕГОНКА ПРИ**  
**АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ. ПЕРЕГОНКА ДРОБНАЯ**  
**(ФРАКЦИОННАЯ). ПЕРЕГОНКА ПРИ УМЕНЬШЕННОМ ДАВЛЕНИИ.**  
**ПЕРЕГОНКА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ.**

**2.1. Фильтрование**

Для разделения твердых и жидких фаз используется фильтрование, которое может осуществляться при нормальном давлении или вакуумом. Для фильтрования под вакуумом используют нутч - фильтр (рис.10), состоящий из цилиндрической воронки с сетчатым дном (воронка Бюхнера) и конической колбы для работы под вакуумом (колба Бунзена).

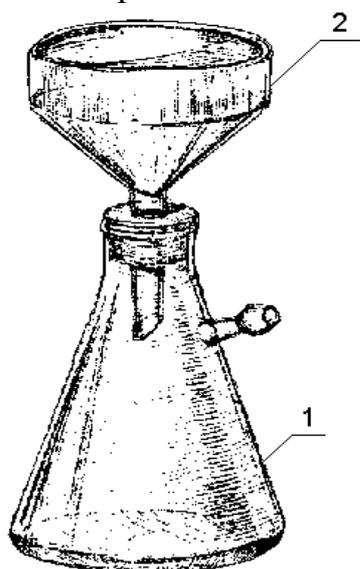


Рис. 13. Прибор для фильтрования:  
1- воронка Бюхнера;  
2- колба Бунзена.

На сетчатое дно воронки накладывают лист фильтровальной бумаги, по размерам на 1 мм меньше диаметра дна воронки, а колбу присоединяют к вакуум-нагнетателю или водоструйному насосу (рис. 14).

Если в маточных растворах содержатся сильные кислоты, щелочи, окислители и др. вещества, разрушающие фильтровальную бумагу, то для фильтрования пользуются стеклянными фильтрами с пористым дном или стеклянными воронками, в которые впаяны стеклянные пластинки. По размерам пор стеклянные фильтры делятся на четыре номера. С увеличением номера сечение пор уменьшается.

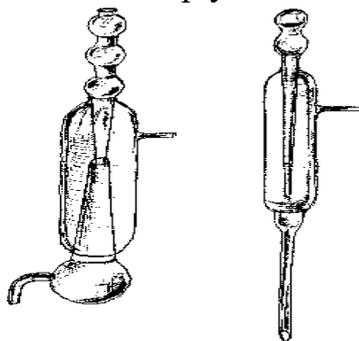


Рис. 14. Водоструйные насосы

Для фильтрования небольших количеств вещества применяют воронку с впаянной сеткой или воронку со стеклянным «гвоздиком», вставленным на пробке в пробирку с отводом (микроотсос) (рис.15).

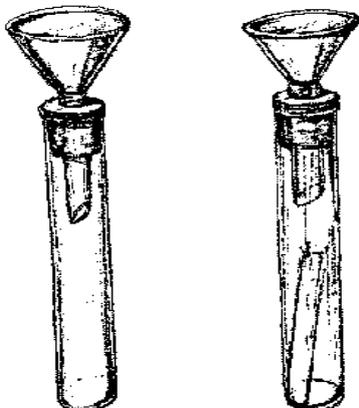


Рис. 15. Приборы для фильтрования

Для того чтобы предотвратить охлаждение горячих растворов и возможную, в связи с этим, кристаллизацию, пользуются специальной металлической воронкой, которая служит обогревательным кожухом для фильтровальной воронки. Воронка для горячего фильтрования обогревается электрической спиралью

## ***2.2. Кристаллизация***

Кристаллизация является важным методом очистки твердых органических соединений от примесей, образующихся в результате побочно протекающих процессов и загрязняющих вещество.

Для очистки вещества путем кристаллизации растворяют его при нагревании в подходящем растворителе, фильтруют горячий раствор, охлаждают и отделяют выделившиеся кристаллы на нутч - фильтре (рис.10) от маточного раствора, в котором остаются примеси.

Решающее значение для успешного проведения кристаллизации имеет правильный выбор растворителя.

Растворитель должен удовлетворять следующим требованиям:

- а) быть химически инертным к веществу, как при комнатной температуре, так и при нагревании;
- б) хорошо растворять очищенное вещество при повышенной температуре и плохо растворять очищаемое вещество при комнатной или пониженной температуре;
- в) не растворять или в очень малой мере растворять примеси;
- г) выделять хорошо образованные кристаллы;
- д) легко удаляться с поверхности кристаллов при отмывке и высушивании.

Сведения о растворимости находят в справочной литературе, а если таковые отсутствуют, то подбирают подходящий растворитель экспериментальным путем. При этом следует иметь в виду, что «подобное растворяется в подобном».

Если подходящий растворитель подобрать не удастся, то пользуются смесью растворителей, из которых один хорошо, а другой плохо растворяет очищаемое вещество.

При необходимости перекристаллизации большого количества вещества удобен растворитель, в литре которого при нагревании растворяется около 200 г вещества, а при работе с большими количествами следует пользоваться растворителем, 5-10 мл которого растворяют примерно 0,1-0,5г вещества.

Полноту отчистки основного вещества от примесей можно контролировать, определяя его температуру плавления, которая в случае полной очистки должна соответствовать справочной.

### 2.3. Возгонка (сублимация)

Возгонка – это процесс испарения твердого вещества с последующей конденсацией пара в твердое состояние, минуя жидкую фазу.

Не все вещества способны возгоняться, поэтому возгонка не может служить универсальным методом очистки вещества. Этот способ применяется для очистки многоядерных углеводородов, хинонов и некоторых других соединений от примесей. Ее ведут при температуре, которая ниже точки возгонки данного вещества (точкой возгонки называется температура, при которой упругость паров данного вещества равняется атмосферному давлению), что обеспечивает получение чистого вещества.

Для очистки органических соединений возгонка возможна в том случае, когда возгоняется лишь основной продукт, а примеси не испаряются. Нагревание прибора ведется очень медленно, чтобы не произошло плавление, после начала возгонки.

Возгонку малых количеств вещества можно вести в фарфоровой чашке, закрытой широким концом воронки, диаметр которой несколько меньше диаметра чашки (рис. 16 а).

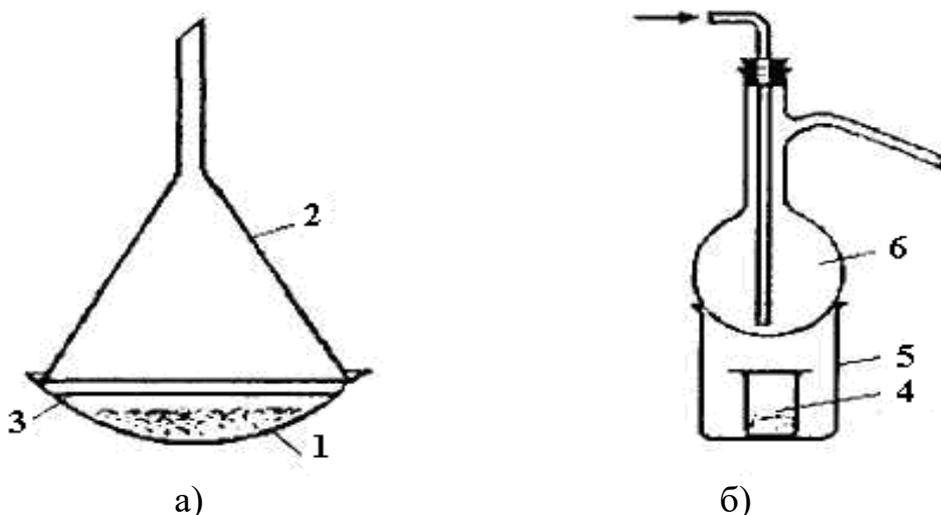


Рис. 16. Прибор для возгонки (а, б): 1,4 – возгоняемое вещество; 2 - коническая воронка; 3 – фильтровальная бумага; 5 – стакан;

б – круглодонная колба

Узкий конец воронки неплотно закрывают ватой, а для того чтобы возгон не попадал обратно в чашку, ее закрывают круглым листком фильтровальной бумаги с несколькими отверстиями в нем. Вещество, подвергаемое возгонке, должно быть мелко раздроблено.

Возгонку больших количеств вещества осуществляют в стакане, на дне которого помещается возгоняемое вещество (рис. 16 б). В стакан опускается круглодонная колба, охлаждаемая изнутри проточной водой. На внешней поверхности колбы оседают возогнанные кристаллы, которые необходимо время от времени удалять, прерывая возгонку.

Преимущество возгонки по сравнению с кристаллизацией заключается в том, что в результате возгонки, как правило, сразу же получается чистый продукт и возгонку легко провести даже с очень небольшими количествами вещества, недостаток – большие потери.

#### ***2.4. Перегонка***

Перегонкой называют процесс, в ходе которого жидкое вещество нагревают до кипения, образовавшийся пар отводят и конденсируют. Перегонка применима лишь в том случае, если перегоняемое вещество устойчиво при температуре кипения.

Важнейшими видами перегонки являются:

- перегонка при атмосферном давлении (простая перегонка);
- перегонка под вакуумом;
- фракционная перегонка;
- перегонка с водяным паром.

##### ***2.4.1. Простая перегонка***

Простая перегонка применяется для разделения смесей, когда температуры их кипения значительно отличаются друг от друга (не менее чем на 80°C). Такая перегонка удобна для очистки жидкостей от нелетучих или трудно летучих примесей.

Прибор для простой перегонки (рис.17) состоит из колбы Вюрца (1) или круглодонной колбы и насадки Вюрца, холодильника (2), аллонжа (3), приемника (4), термометра (5), штатива Бунзена (6).

При сборке установки следует обратить внимание на то, чтобы верхняя граница столбика ртути в термометре находилась на 0,5 см ниже нижнего края отводной трубки колбы Вюрца и хорошо омывалась парами перегоняемой жидкости (рис.17).

Для крепления колб и другого оборудования используют штативы Бунзена с набором различного диаметра колец, лапок, зажимов и муфт. Для того чтобы лапки, кольца и зажимы могли прочно опираться на муфты, последние следует закреплять открытой частью вверх. Нужно следить за тем, чтобы на лапках и зажимах были прокладки.

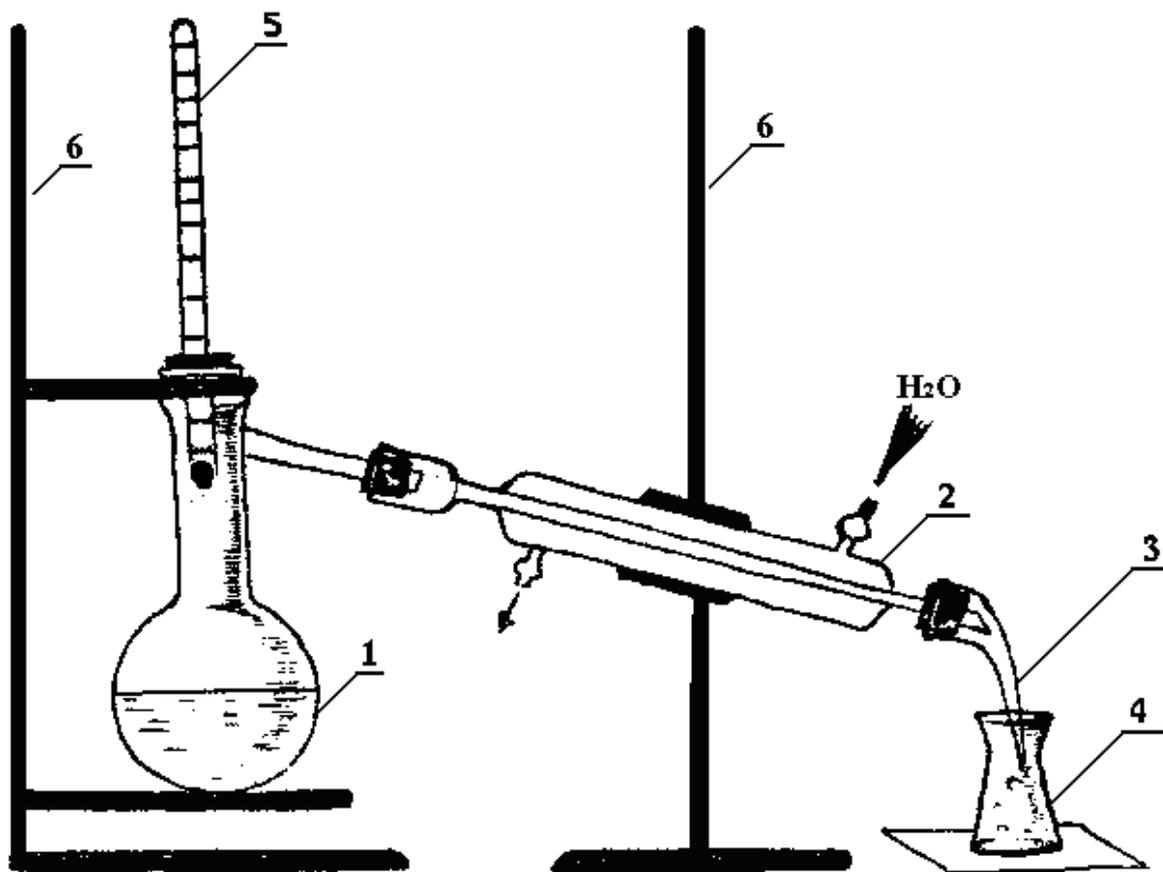


Рис. 17. Прибор для простой перегонки

Колбы Вюрца представляют собой круглодонные колбы с боковым отводом. Различают колбы по объему (от 10 мл до 1000 мл) и высоте отвода (рис. 18). Колбы с низким отводом используют для высококипящих жидкостей (3).

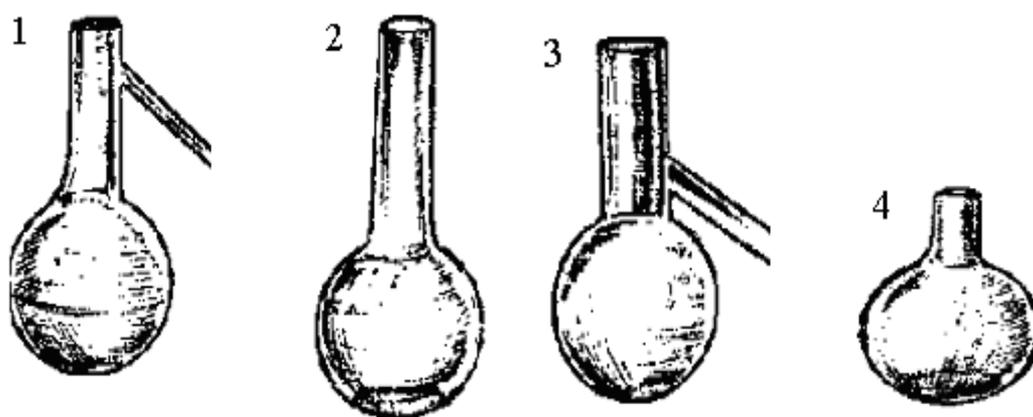


Рис. 18. Колбы: 1 - колба Вюрца с высоким отводом; 3 - колба Вюрца с низким отворотом; 2,4 - колба круглодонная

При перегонке жидкостей, кипящих выше  $130-150^{\circ}\text{C}$ , применяется воздушный холодильник.

**Аллонж** – насадка, соединяющая холодильник с приемником.

**Приемники** - в качестве приемника можно использовать конические колбы Эрленмейера, круглодонные колбы или химические стаканы.

#### 2.4.2. Фракционная перегонка.

При нагревании смеси двух жидкостей устанавливается равновесие между жидкой и паровой фазой, причем в паровой фазе содержатся оба компонента. Для лучшего разделения жидкостей используют фракционную перегонку, отличающейся использованием дефлегматора. При прохождении по дефлегматору паров происходит их охлаждение и частичная конденсация, в первую очередь более высококипящего компонента. Конденсирующиеся пары в виде жидкости, которую называют флегмой, стекают обратно в перегонную колбу. Процесс повторяется многократно, что и обеспечивает эффективность разделения компонентов смеси. Получив набор фракций, перегонку повторяют, начиная с первой фракции.

Для фракционной перегонки используют дефлегматоры различной формы и размеров (рис.19).

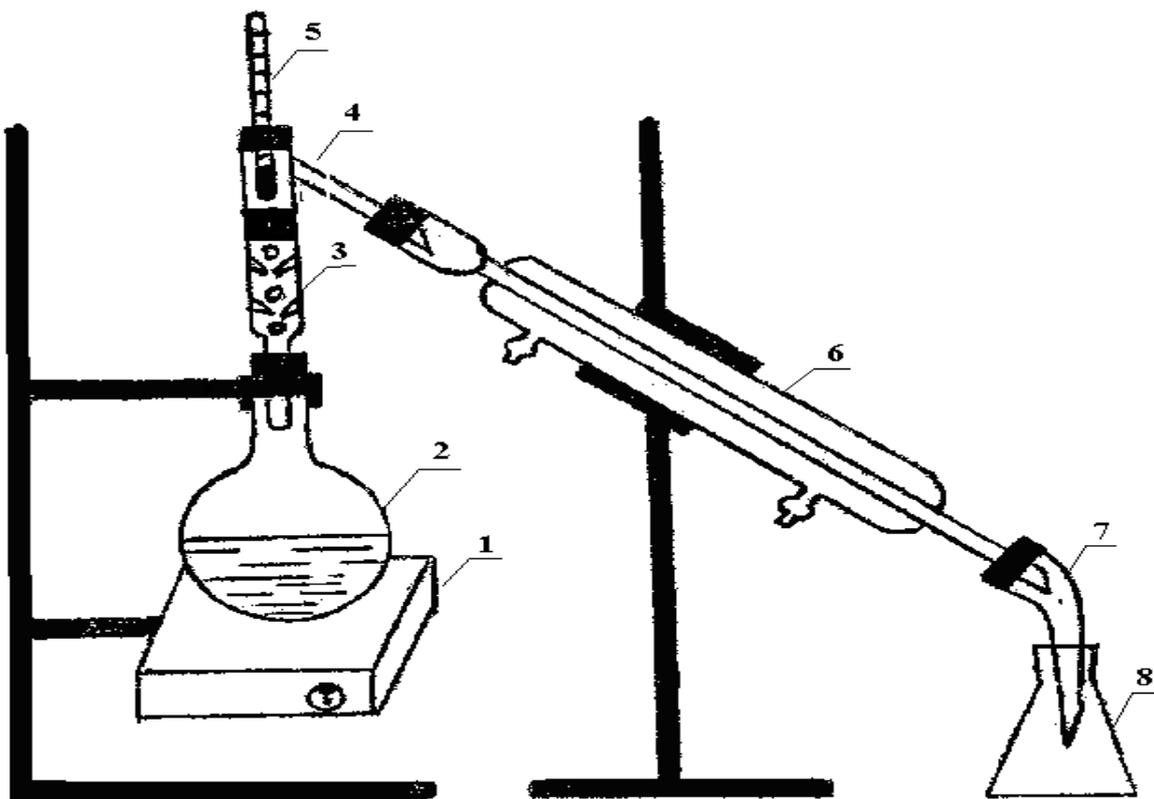


Рис. 19. Прибор для перегонки с дефлегматором:  
1- электроплитка; 2- перегонная колба; 3- дефлегматор; 4- насадка Вюрца; 5- термометр; 6- холодильник Либиха; 7- аллонж;  
8- приемник.

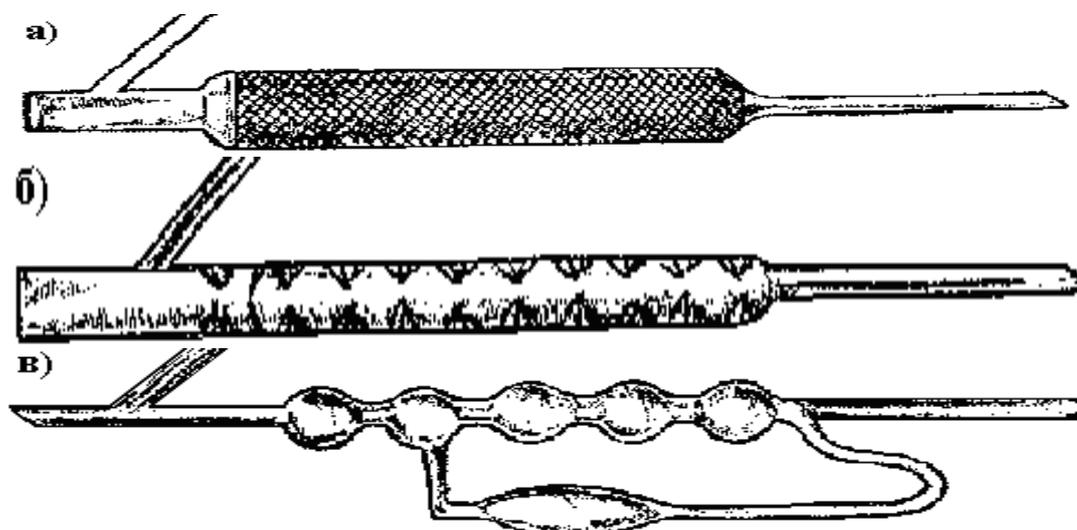


Рис. 20. Дефлегматоры: а) - с насадкой; б) - ёлочный; в) - шариковый

### **2.4.3. Перегонка с водяным паром**

Перегонка с водяным паром является эффективным методом очистки органических соединений, не растворимых или трудно растворимых в воде. Этот способ позволяет проводить перегонку веществ, при температуре значительно более низких, чем та, при которой они кипят.

Установка для перегонки с водяным паром изображена на рис.21. В перегонную колбу до дна опускается трубка, по которой из парообразователя поступает пар. Для того чтобы в процессе перегонки предотвратить переполнение перегонной колбы водой, ее нужно нагревать.

Перегонку, как правило, ведут до тех пор, пока дистиллят не перестанет разделяться на две фазы. После того, как начнет перегоняться одна вода, открывают зажим, и прекращают нагревание парообразователя.

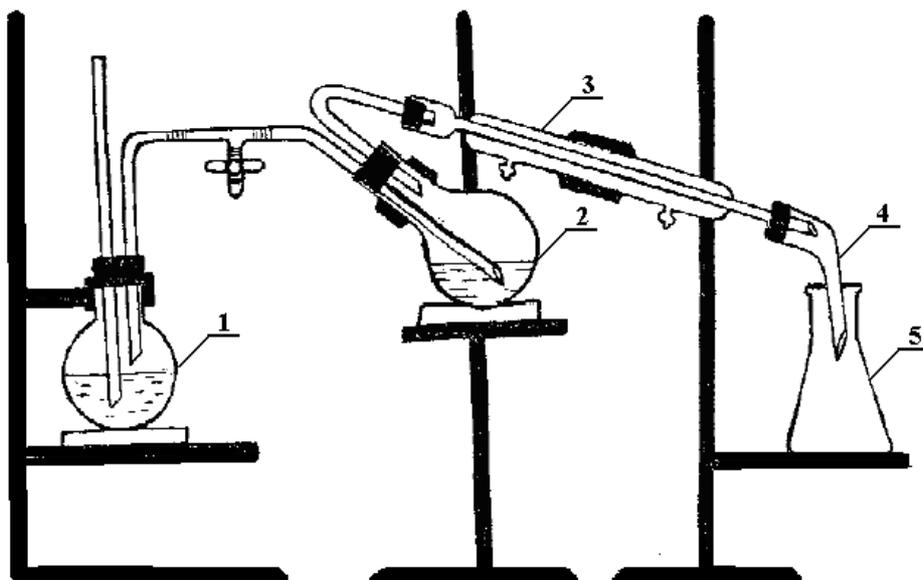


Рис.21. Прибор для перегонки с водяным паром:  
 1-перегонная колба; 2- парообразователь;  
 3- холодильник Либиха; 4-алонж; 5- приемник

#### 2.4.4. Перегонка под вакуумом

Для очистки высоко кипящих жидкостей (температурой кипения выше 200°C) используют перегонку под вакуумом.

Для перегонки под вакуумом используют установку (рис. 22) которая включает колбу Кляйзена (1).

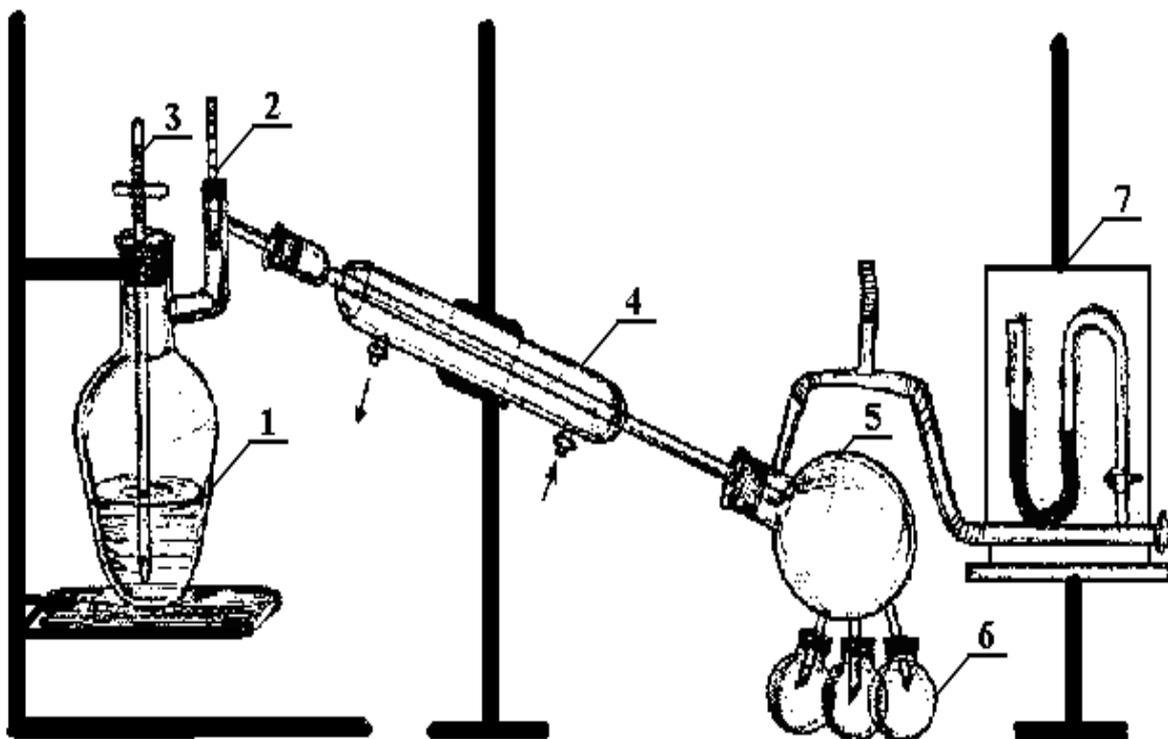


Рис. 22. Прибор для перегонки под вакуумом

Любые колбы для перегонки под вакуумом имеют тубус для ввода инертного газа через капилляр (3). Установка для перегонки под вакуумом включает так же термометр, холодильник (4), специальный аллонж или паучок (5), приемник (6), трехходовой стеклянный кран, манометр (7) и предохранительные склянки.

Часто колбу Кляйзена заменяют круглодонной или грушевидной колбой и насадкой Кляйзена (рис. 23.1) или другой колбой (рис. 24).

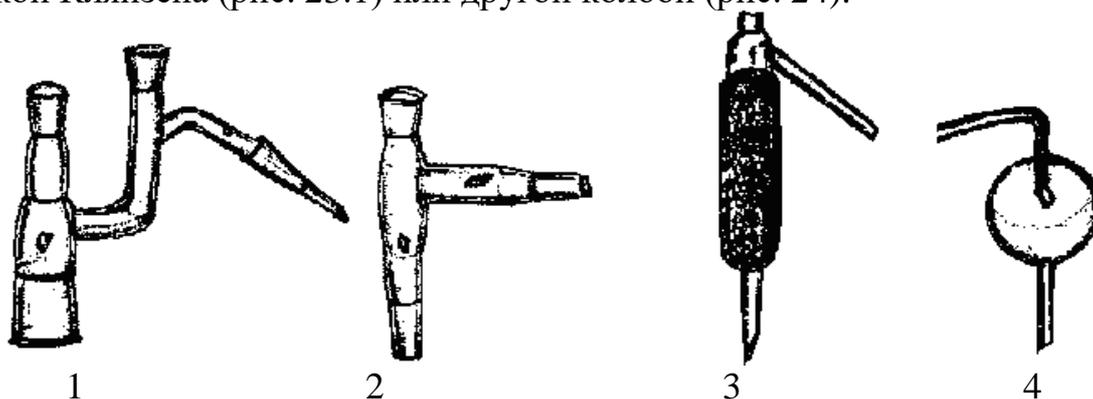


Рис.23. Насадки: 1-насадка Кляйзена; 2-насадка Вюрца; 3- насадка Гемпеля; 4-насадка Кьельдаля

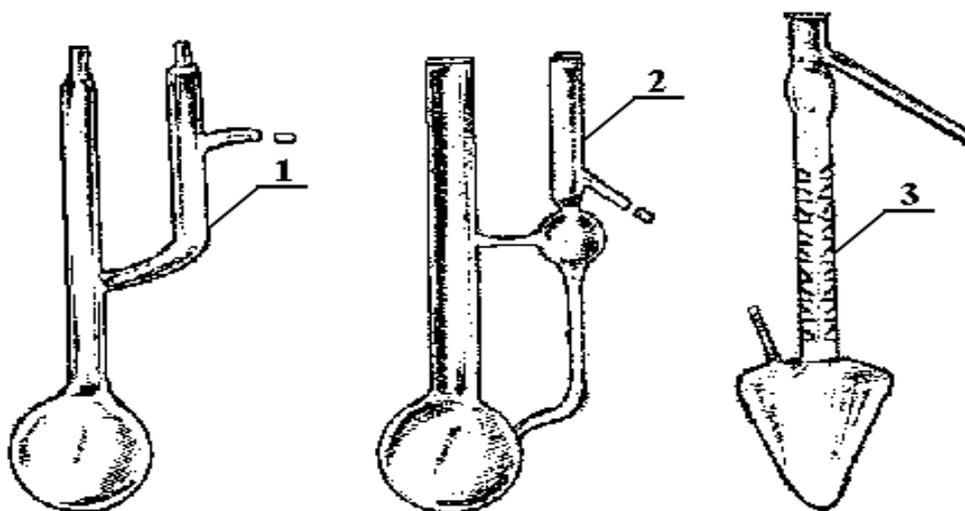


Рис. 24. Колбы для вакуумной перегонки: 1-колба Кляйзена; 2-колба Арбузова; 3-колба Фаворского.

### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3 ТЕМА: ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ. ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ С ПОМОЩЬЮ РАСТВОРИТЕЛЕЙ.

#### 3.1. Методика фильтрования

В фарфоровый стакан на 100 мл наливают 25 мл дистиллированной воды, нагревают до кипения, прибавляют небольшими порциями при постоянном

помешивании 1,0 г бензойной кислоты или пара - нитроанилина. Прибавление веществ заканчивается, когда образуется насыщенный раствор, т.е. часть вещества не растворяется в горячей воде (80-90°C). Растворитель следует брать в количестве, достаточном для полного растворения вещества при нагревании (нерастворимые примеси во внимание не принимаются).

Горячий раствор быстро фильтруют через складчатый фильтр обычной конической воронки (рис. 25) или на воронке горячего фильтрования.

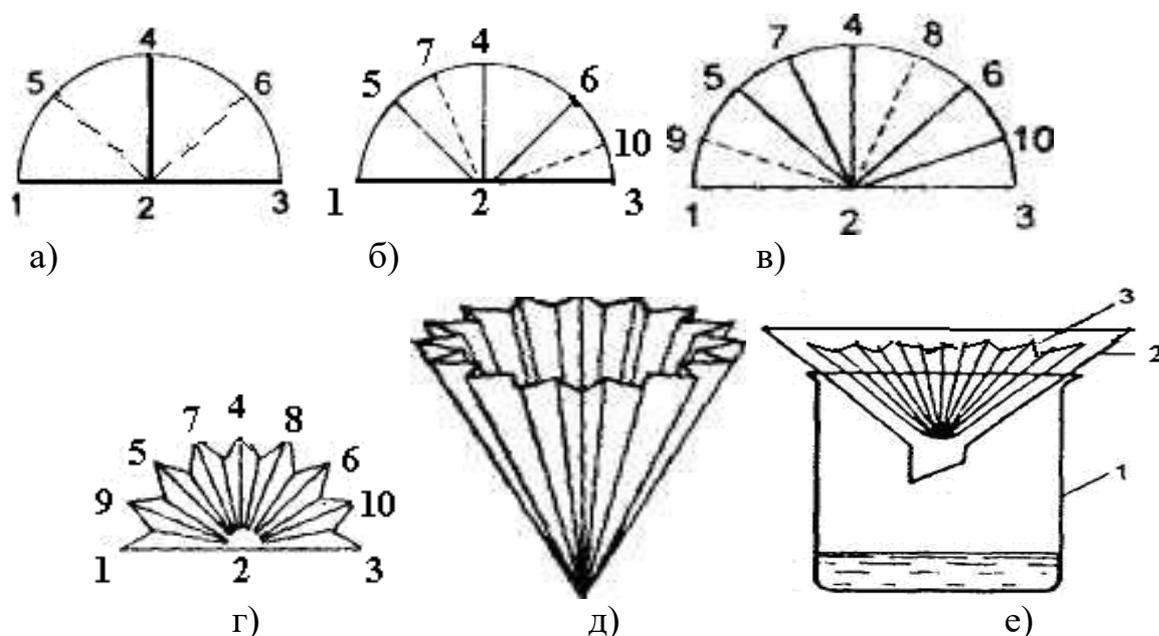


Рис. 25. Приготовление складчатого фильтра (а - д) и фильтрование

Фильтрат охлаждают до комнатной температуры, а затем до 5°C. образовавшиеся кристаллы отфильтровывают на «микроотсосе» или воронке Бюхнера под вакуумом, промывают небольшим количеством охлажденной дистиллированной воды

Полученные кристаллы сушат на воздухе до постоянного веса и определяют температуру плавления, значение которой сравнивают со справочными данными.

Перед началом фильтрования фильтровальную бумагу, находящуюся на дне воронки Бюхнера, смачивают растворителем и создают вакуум одним из вышеуказанных способов. После того как фильтр плотно приляжет к воронке, в воронку наливают по стеклянной палочке до половины ее высоты фильтруемую смесь. При фильтровании необходимо следить, чтобы на поверхности осадка не образовались трещины, и в колбе не собиралось слишком много фильтрата, иначе он будет вливаться в насос.

Чтобы удалить остатки маточного раствора, кристаллы проливают на фильтре небольшими порциями холодного растворителя. Затем вынимают

воронку Бюхнера, вынимают скальпелем фильтр вместе с осадком и сушат на фильтровальной бумаге, на воздухе или в эксикаторе.

При разделении небольших количеств веществ или тонких суспензий используют центрифугирование с последующей декантацией, поскольку эта операция сопровождается меньшими потерями.

### **3.2. Возгонка бензойной кислоты**

Методика возгонки бензойной кислоты состоит в следующем (рис.26): в стакан (2) всыпают бензойную кислоту в количестве 1 г и закрывают колбочкой с холодной водой (1). Стакан ставят на сетку и нагревают в пламени спиртовки. Через несколько минут дно колбы покрывается иглами возгоняющейся бензойной кислоты.

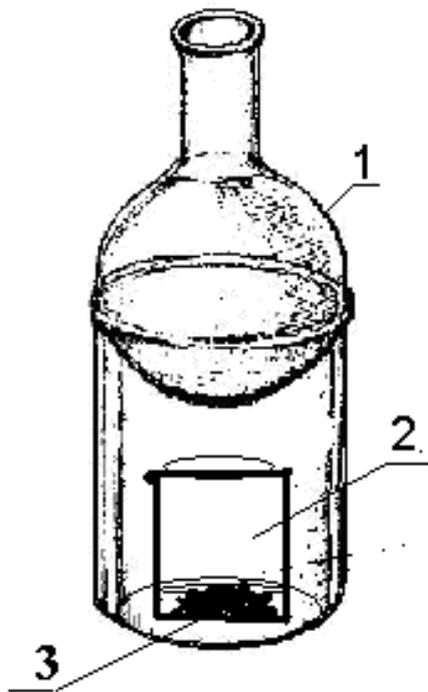


Рис. 26. Прибор для возгонки:  
1 – стакан; 2 - круглодонная колба;  
3- возгоняемое вещество

### **3.3. Определение температуры плавления бензойной кислоты или пара - нитроанилина в приборе Тиля**

Небольшое количество чистого вещества тщательно растирают в фарфоровой ступке (или часовом стекле). Затем наполняют два стеклянных капилляра (внутренний диаметр 0,8-1,0 мм, длина 50-80 мм), запаянных с одного конца, исследуемым веществом. Чтобы вещество переместилось на дно капилляра и уплотнилось, капилляр бросают запаянным концом в стеклянную трубку (длина до 70 см), поставленную вертикально на стол. Капилляры опускают в прибор Тиля так, чтобы столбик вещества высотой до 5 мм находился на уровне ртутного шарика и нагревают прибор со скоростью не более

1°C в 1 мин. Одновременно определяют температуру плавления в двух капиллярах, определить поправочный коэффициент. Полученные результаты температуры плавления бензойной кислоты или пара - нитроанилина сравнить с литературными данными.

Определять температуру плавления необходимо в защитных очках или маске.

Сделайте вывод о чистоте исследуемого вещества.

### **3.4. Определение показателя преломления растворителей с помощью рефрактометра**

В трех склянках А, Б, С налиты жидкости. Определите показатель преломления жидкостей и укажите, в какой из склянок находится этиловый спирт, вода или гептан, для этого сравните полученные результаты с литературными данными.

Сделайте вывод о чистоте исследуемого вещества.

### **3.5. Определение температуры кипения**

Определите температуру кипения одного из веществ (толуол, изопропиловый спирт, гептан и др.), рассчитайте поправочный коэффициент (см. определение температуры плавления).

Сделайте вывод о чистоте исследуемого вещества, сравнив полученные результаты с литературными данными.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4**

### **ТЕМА: СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ. СУБЛИМАЦИЯ, ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ.**

#### **4.1. Теоретическая часть**

Методы очистки и разделения веществ основаны на использовании их различий в химических и физических свойствах. Примерами подобных способов разделения являются перекристаллизация, возгонка и поглощение.

*Перекристаллизация* - метод очистки, основанный на использовании зависимости растворимости веществ от температуры. Обычно перекристаллизация сводится к растворению вещества в подходящем растворителе при одной температуре и последующем выделении кристаллического осадка при другой температуре, когда раствор становится пересыщенным. Пересыщение одного раствора солей можно достигнуть также путем добавления различных добавок, например, спирта.

*Возгонка или сублимация* - непосредственное превращение твердого вещества в пар (обычно - при нагревании) минуя жидкое состояние. В дальнейшем пар может быть сконденсирован в кристаллы на охлаждаемой

поверхности. Возгонка всегда происходит при температуре ниже температуры плавления вещества. Способностью к возгонке обычно обладают твердые вещества с молекулярной структурой (йод, нафталин, нашатырь, бензойная кислота). Очистка методом возгонки становится возможной в том случае, когда примеси не возгоняются.

**Метод перекристаллизации** основан на различной зависимости растворимости вещества и загрязняющих его примесей от температуры. Перекристаллизацию проводят следующим образом: при повышенной температуре (60 °С) готовят насыщенный раствор очищаемого вещества, полученный раствор фильтруют через воронку для горячего фильтрования для удаления нерастворимых примесей, затем раствор охлаждают. При понижении температуры растворимость вещества понижается и основная часть очищаемого вещества выпадает в осадок. Примеси остаются в растворе, поскольку полученный раствор относительно их остается ненасыщенным. Полученные кристаллы отфильтровывают. Метод позволяет очищать вещества, растворимые в воде, например: хлорид натрия, хлорид аммония, дихромат калия, сульфат меди и др.

**Метод сублимации (возгонки)** используется для очистки твердых веществ, способных при нагревании переходить из твердой фазы непосредственно в газовую, минуя жидкую фазу. Образующийся газ конденсируется в охлаждаемой части прибора. Возгонку проводят при температуре близкой к температуре плавления вещества. Возможна очистка только от примесей, не способных возгоняться. Метод позволяет очищать вещества, способные возгоняться, например: йод, сера, хлорид аммония и др.

**Возгонка, или сублимация**, связана с переходом кристаллического вещества, нагретого ниже его температуры плавления, в парообразное состояние (минуя жидкую фазу), а затем при охлаждении — опять в твердое состояние. Этим способом хорошо очищаются вещества, если летучесть сопутствующих загрязнений отличается от летучести основного вещества. Возгонкой можно хорошо очистить бензойную кислоту, антрацен, нафталин, йод, серу и др.

Возгонку можно проводить при нормальном и пониженном давлении.

Для возгонки веществ при нормальном давлении используют фарфоровую чашку, в которую помещают вещество, и стеклянную воронку, которой накрывают (в опрокинутом виде) чашку (рис. 24 а). Отводную трубку воронки закрывают куском ваты. Между чашкой и воронкой помещают фильтровальную бумагу с небольшими отверстиями во многих местах для пропускания паров. Это делают для того, чтобы кристаллы вещества, образовавшиеся на холодной поверхности воронки, не падали опять на возгоняемое вещество. Воронку охлаждают, прикладывая к наружной поверхности смоченный в воде кусок

ткани. Если необходимо очистить небольшое количество вещества, то вместо воронки можно использовать часовое стекло, которое выпуклой поверхностью кладут на чашку (или стакан). В вогнутую часть для охлаждения можно положить смоченный водой кусочек ваты.

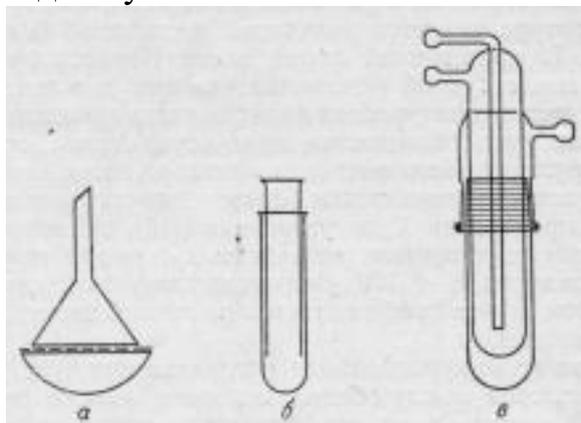


Рис. 27. Приборы для возгонки

Фарфоровую чашку с веществом медленно и осторожно нагревают на бане. Необходимо помнить, что даже небольшой перегрев может привести к термическому разложению очищаемого вещества.

Для малых количеств веществ удобно использовать приспособление, показанное на рис. 27б и представляющее собой две пробирки, одна из которых открытым концом вставлена в другую.

Для веществ, которые не возгоняются или очень медленно возгоняются при атмосферном давлении, часто применяют уменьшенное давление. Для этого используют прибор (рис. 27в), состоящий из внешнего сосуда, в который помещают возгоняемое вещество, и внутреннего сосуда, в который с помощью сифона подают холодную воду для охлаждения его поверхности. Для проведения возгонки внешний сосуд через отвод подключают к вакуумному насосу, что обеспечивает пониженное давление внутри сосуда. Очищаемое вещество при нагревании возгоняется и конденсируется на поверхности внутреннего сосуда. При открывании прибора необходимо избегать встряхивания (прогреть шлиф!), чтобы не вызвать опадения сублимата.

Необходимо учитывать, что возгонка происходит только с поверхности вещества, и поэтому препарат надо очень тонко измельчать. Повышением температуры можно достигнуть более высокой скорости возгонки, но при этом образуются мелкокристаллические и в большинстве случаев менее чистые сублиматы.

## **4.2. Экспериментальная часть.**

### **4.2.1. Очистка йода возгонкой**

1. На технохимических весах взвесили 0,3 г кристаллического йода и 0,1 г йодида калия, поместили их в термостойкий стакан для возгонки.
2. Стакан накрыли круглодонной колбой с холодной водой.

3. стакан осторожно нагревали на электроплите под тягой. Наблюдали возникновение фиолетовых паров и оседание йода на стенках круглодонной колбы.
4. После завершения возгонки нагрев прекратили, кристаллы йода осторожно перенесли на предварительно взвешенную бумагу.
5. Определили массу йода, полученного при возгонке. Она оказалась равной 0,23 г.
6. Определили практический выход йода при очистке по формуле:

**Вывод:** Провели очистку йода методом возгонки. Практический выход очищенного йода составил.

#### ***4.2.2. Очистка нафталина***

В стакан емкостью 1000 мл помещают 2-3 г нафталина и древесные веточки, закрывают круглодонной колбой с холодной водой или часовым стеклом. Нафталин осторожно нагревают до плавления; при этом нафталин возгоняется, покрывая веточки красивыми блестящими пластинками.

#### ***4.2.3. Очистить бензойную (или щавелевую кислоту) от загрязняющих примесей.***

**Суть метода.** Загрязненное вещество при нагревании растворяют в подходящем растворителе, фильтруют раствор горячим и дают выкристаллизоваться при охлаждении.

**Выбор растворителя.** Выбор растворителя зависит от физико-химических свойств очищаемого вещества. Растворитель должен отвечать следующим требованиям:

- не должен химически реагировать с кристаллизуемым соединением;
- растворимость в нем кристаллизуемого вещества на холоду и при повышенной температуре должна сильно различаться;
- растворитель должен лучше растворять основное (очищаемое) вещество, чем его загрязнения;
- должен способствовать образованию устойчивых кристаллов;
- должен легко удаляться с поверхности кристаллов путем испарения или отмывания.

При отсутствии литературных данных растворитель и его количество подбирают опытным путем. Чаще всего исследуют растворимость вещества, соблюдая следующую последовательность растворителей: вода, метиловый или этиловый спирт, уксусная кислота или этилацетат, хлороформ или четыреххлористый углерод, бензол.

**Реактивы:** бензойная кислота; щавелевая кислота; вода дистиллированная.

**Посуда:** химические стаканы на 25, 100 мл; воронки стеклянные; мерные цилиндры на 25, 50 мл; колбы конические на 100 мл.

**Приборы:** электрические плитки; колба Бунзена; воронка Бюхнера; прибор для определения температуры плавления.

**Экспериментальная часть.** Для бензойной и щавелевой кислот подходящим растворителем является вода.

В стаканчик или колбочку емкостью 75-100 мл поместите 1 г бензойной кислоты, 50 мл воды и нагрейте смесь до начала кипения; при этом бензойная кислота полностью растворяется. Горячий раствор быстро отфильтруйте через маленький складчатый фильтр (колба со стеклянной воронкой и фильтром должна быть нагрета в сушильном шкафу). Фильтрат разделите на две части. Одну часть быстро охладите погружением сосуда в холодную воду - бензойная кислота выпадает при этом в виде мелких кристалликов. Другую часть горячего раствора оставьте медленно охлаждаться на воздухе (20-25 мин); выделившаяся при этом бензойная кислота образует красивые крупные пластинчатые кристаллы.

При работе с щавелевой кислотой растворите в маленьком стакане или в пробирке 2 г кислоты в 5 мл воды, нагрейте, затем быстро отфильтруйте. Щавелевая кислота кристаллизуется в виде иголок; величина кристаллов зависит от скорости охлаждения.

Полученные кристаллы бензойной (или щавелевой) кислоты отфильтруйте с отсасыванием, используя колбу Бунзена и воронку Бюхнера. Перенесите осадок на фильтровальную бумагу и отожмите на ней досуха.

Перекристаллизованную и высушенную кислоту используйте для определения температуры плавления.

**Определение температуры плавления.** Для твердого органического вещества температура плавления является характерной константой. Определяют температуру плавления в стеклянном капилляре с внутренним диаметром 1 мм и высотой 40-50 мм. Исследуемое вещество растирают в ступке или на часовом стекле. Для заполнения капилляра его вводят открытым концом в вещество, набирают немного и бросают капилляр запаянным концом в вертикально поставленную на стол стеклянную трубку длиной 70-90 см. Вещество перемещается на дно капилляра. Эту операцию повторяют несколько раз до получения хорошо уплотненного столбика высотой 3-5 мм. Определяют температуру плавления в приборе, состоящем из длинногорлой колбы и вставленной в нее широкой пробирки, куда помещается термометр с капилляром в соответствии с рисунком 28. В длинногорлую круглодонную колбу наливают силиконовое, вазелиновое масло или глицерин. Приборы, содержащие вышеуказанные жидкости, можно нагревать не выше  $250^{\circ}\text{C}$  и обязательно надевать защитные очки или маски.

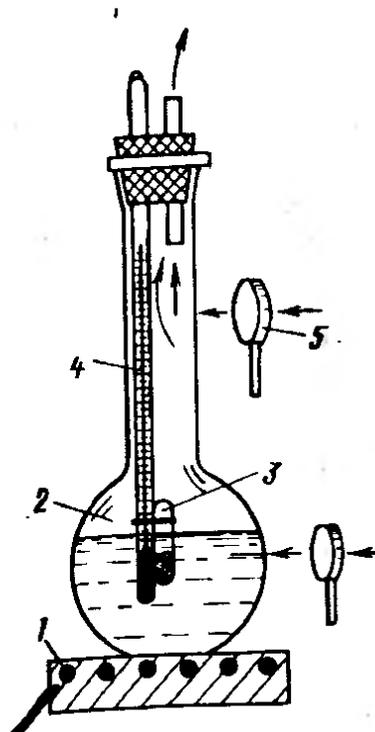


Рисунок 28 – Прибор для определения температуры плавления

1 – электрическая плитка, 2 – колба с глицерином, 3 – капилляр с исследуемым веществом, 4 – термометр, 5 – увеличительное стекло

Капилляр укрепляют на термометре резиновым колечком. Конец капилляра должен быть на уровне или немного выше ртутного шарика термометра. Помещают термометр с капилляром в прибор и нагревают на электроплитке так, чтобы температура раствора повышалась на  $5-7^{\circ}\text{C}$  в минуту, а вблизи температуры плавления на  $1^{\circ}\text{C}$  в минуту.

Температурой плавления вещества считается температурный интервал с момента размягчения вещества и появления жидкой фазы до полного расплавления вещества. Для чистого вещества этот интервал не превышает  $0.5-1^{\circ}\text{C}$ .

Если температура вещества известна и определение ее проводят с целью установления степени чистоты, то вначале быстро нагревают прибор до температуры, лежащей примерно на  $10^{\circ}\text{C}$  ниже ожидаемой температуры плавления, а затем нагрев уменьшают и далее температуру поднимают медленно (не более чем на  $1^{\circ}\text{C}$  в мин). Четкая температура плавления является признаком чистоты вещества. Наличие примесей в веществе обуславливает понижение температуры плавления и увеличивает температурный интервал.

**Обработка результатов.** Опытные данные по температуре плавления очищенного вещества введите в таблицу 1, сравните со справочными данными и сделайте вывод о степени очистки.

Таблица 1

Название вещества	Химическая формула	Молярная масса	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С (справ)	Температура плавления, °С (опытн)
Вода					
Бензойная кислота					
Щавелевая кислота					

**ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5**  
**ТЕМА: ХРОМАТОГРАФИЯ. РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ**  
**ХРОМАТОГРАФИЯ. КОЛОНОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ. БУМАЖНАЯ**  
**РАДИАЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ. ТОНКОСЛОЙНАЯ**  
**ХРОМАТОГРАФИЯ, ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ АДСОРБЕНТА ПО**  
**БРОКМАНУ.**

**5.1. Хроматография. Теоретическая часть**

Для успешного осуществления хроматографии необходимо, чтобы адсорбенты были сухими. Экстракт лучше готовить предварительно.

Хроматографический метод разделения органических веществ находит широкое применение для разделения малых количеств соединений, близких по своему составу и свойствам, для очистки соединений, которые обладают высокой температурой кипения или же термически не устойчивы, а также для разделения большинства природных веществ. Открытие этого одного из эффективных способов разделения и очистки органических соединений принадлежит русскому ученому М.С. Цвету.

Различают три основных типа хроматографии – адсорбционная, распределительная и ионообменная.

В адсорбционной хроматографии разделение компонентов смеси растворенных веществ основывается на различии в степени адсорбционного сродства их к определенным тонко измельченным веществам – адсорбентам.

В распределительной хроматографии разделение смеси растворенных веществ основывается на различии коэффициентов распределения компонентов смеси между двумя несмешивающимися жидкостями (растворителями), одна из которых связана с твердым носителем – адсорбентом (колоночная хроматография).

В ионообменной хроматографии разделение компонентов смеси основывается на явлении обратимого обмена между ионами растворенных веществ и ионами, адсорбированными на твердом веществе – носителе.

### ***5.1.1. Адсорбционная хроматография***

В адсорбционной хроматографии разделение компонентов смеси производят следующим образом: раствор смеси веществ проводят через вертикальную колонку с адсорбентом, а затем медленно пропускают через нее чистый растворитель. При промывании колонки растворителем компоненты смеси продвигаются вниз по колонке с различной скоростью, обусловливаемой степенью их сродства к адсорбенту. Благодаря этому происходит распределение растворенных веществ по высоте колонки, в виде колец или зон, т.е. происходит проявление хроматограммы.

Последующая обработка хроматограммы может производиться двумя способами:

а) адсорбированные вещества элюируют (вымывают) из колонки растворителями и собирают в виде отдельных фракций;

б) отсасывают полностью растворитель из колонки, вынимают сухой адсорбент, отделяют образовавшиеся зоны и экстрагируют из каждой адсорбированное вещество подходящим растворителем.

### ***5.1.2. Оборудование, используемое в адсорбционной хроматографии***

В лабораторных условиях для хроматографии обычно пользуются простым прибором, изображенным на рис.29.

В качестве хроматографической колонки используют стеклянную трубку, суженную в нижней части. Размеры трубки устанавливают в зависимости от условий опыта и от предъявляемых требований. В нижнюю часть трубки вставляют неплотный тампон из обычной или стеклянной ваты для удержания абсорбента.

Наиболее распространенным абсорбентом является окись алюминия, используемая для разделения нейтральных и основных веществ; активированный уголь, применяемый для абсорбции веществ из водных и спиртовых растворов. Реже применяют селикагель, окись магния, гидроксид кальция и др.

### ***5.1.3. Наполнение колонки***

Влажный метод заключается во введении в колонку суспензии адсорбента в соответственно подобранном растворителе. Адсорбент и растворитель тщательно перемешивают и вносят образовавшуюся суспензию в колонку. Затем на расстоянии 1 см от адсорбента помещают рыхлый кусок ваты, поверх которого наливают слой растворителя высотой 5-7 см.

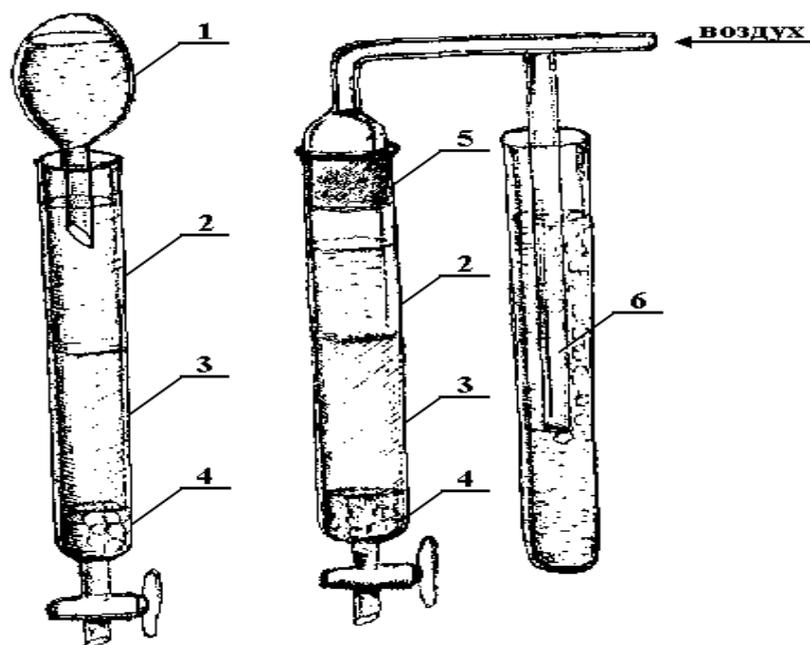


Рис. 29. Хроматографические колонки: 1-колбочка для автоматической подачи элюента; 2-элюент; 3-столбик сорбента; 4-стеклянная вата; 5-шлиф; 6-маностат

## 5.2. Экспериментальная часть.

### 5.2.1. Тонкослойная хроматография

Тонкослойная хроматография (ТСХ) на пластинах представляет собой разновидность адсорбционной хроматографии и является сейчас наиболее быстрым, легким и часто применяемым методом оценки чистоты органических веществ. Кроме того, этот метод нередко применяют для анализа смесей, а также как метод контроля над протеканием реакций.

В качестве неподвижной фазы чаще всего используют окись алюминия или силикагель (гидратированный диоксид кремния), которые распределяют равномерно по поверхности стеклянной или металлической пластины. Очень удобны в работе пластинки со слоем адсорбента, закрепленным на пластинке с помощью связующего (гипса). Широкое применение в наших лабораториях находят готовые пластинки "Silufol UV 254" (фирмы Cavalier), состоящие из закрепленного с помощью крахмала на алюминиевой фольге слоя силикагеля с флюоресцирующей добавкой.

Если исследуемое вещество (или смесь веществ) – жидкость, то его можно использовать для хроматографического анализа либо в виде раствора в любом легколетучем растворителе, либо непосредственно, без применения разбавителей. Твердые вещества предварительно растворяют в подходящем растворителе (достаточно взять 1-2 крупинки размером с обычные сахарные в 2-3 каплях растворителя). Желательно, чтобы растворитель был как можно менее полярным и более летучим, для этой цели обычно применяют хлороформ,

гексан и т. п. (Совсем необязательно, чтобы применяемый для этой цели растворитель был иэлюентом)

*Нанесение веществ.* Анализируемую жидкость наносят на пластинку тонким капилляром диаметром около 0.5 мм, можно и меньше. Рабочий край капилляра должен быть ровным. Капилляр заполняют простым прикосновением его конца к поверхности раствора. На пластинку раствор наносят прикосновением капилляра в точке, отстоящей от одного из краев пластинки примерно на 1.0-1.5 см. При нанесении на одну пластину нескольких проб расстояние между ними должно быть не менее 1.5 см. Количество наносимого раствора должно быть таким, чтобы диаметр пятна на пластинке не был больше 0.5 см. Если анализируемый раствор сильно разбавлен, то нанесенное пятно высушивают и вновь наносят пятно в это же место, и так делают несколько раз. Следует отметить, что на качестве хроматограммы сильно сказывается абсолютное количество наносимой пробы и размер стартового пятна. При большом диаметре стартового пятна вещества плохо разделяются. При нанесении излишне больших количеств (даже при нормальном размере стартового пятна) пятна разделяемых веществ имеют "хвосты", также затрудняющие хроматографический анализ. Поэтому рекомендуется сделать несколько пробных хроматограмм для подбора оптимального количества наносимой пробы.

*Хроматографирование* проводят в плотно закрытой камере, атмосфера которой насыщена парами элюента. В качестве камеры можно использовать стакан или бюкс, накрытый стеклянной крышкой. На дно камеры наливают элюент (индивидуальный растворитель или смесь растворителей с разной полярностью) слоем 3- 4 мм, опускают на дно стакана (или бюкса) пластинку вниз краем с нанесенной пробой и закрывают камеру крышкой (рис. 27). Нельзя допускать, чтобы пятно пробы хотя бы частично было погружено в элюент.

Под действием капиллярных сил элюент смачивает пластинку и поднимается по ней вверх, увлекая за собой вещества, содержащиеся в нанесенной пробе, причем скорость перемещения каждого вещества зависит от его природы и условий проведения хроматографирования (в первую очередь от природы неподвижной фазы и элюента и других факторов).

Когда фронт поднимающегося элюента оказывается на расстоянии примерно 1 см от верхнего края пластинки, ее вынимают из камеры, высушивают (под тягой!) и анализируют полученную хроматограмму.

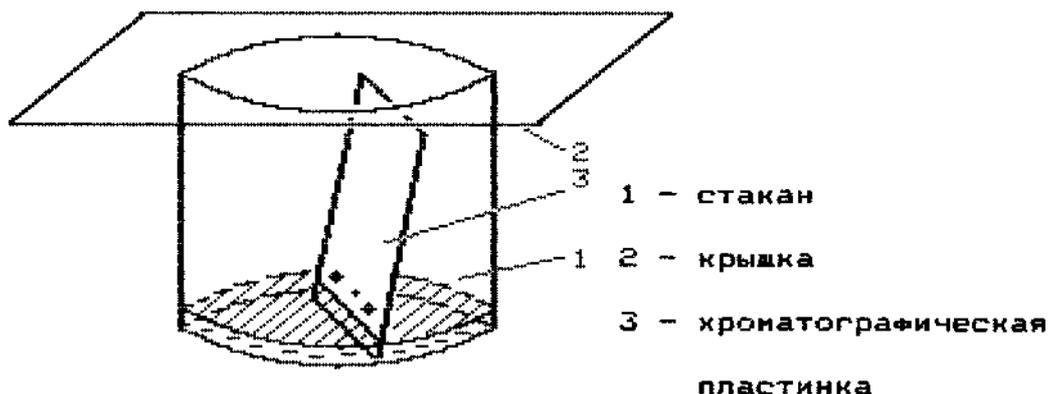


Рис. 30. Камера с пластинкой для тонкослойной хроматографии

Разные вещества проявляются на хроматограмме в виде пятен круглой или вытянутой формы. Общий вид проявленной хроматограммы трёх анализируемых образцов, нанесённых на одну пластинку, приведён на рис.28.

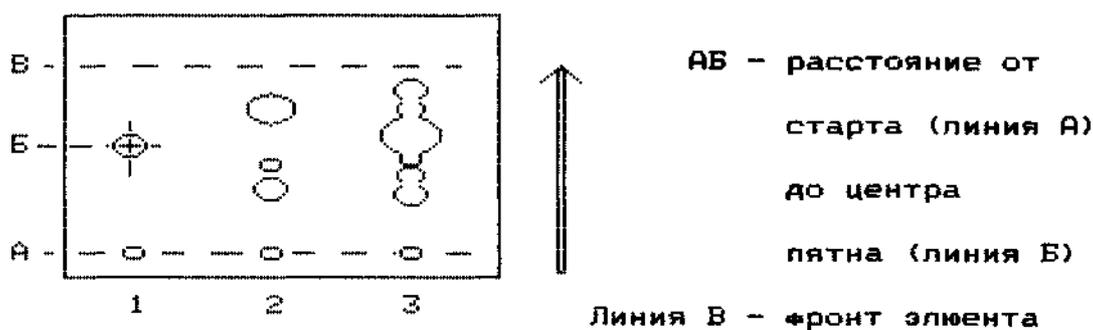
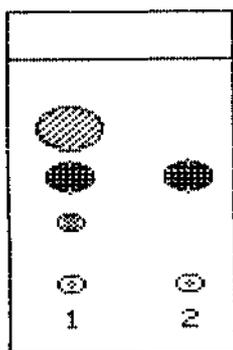


Рис. 31. Проявленная хроматографическая пластинка

Для каждого конкретного вещества отношение расстояния, пройденного пятном вещества (АБ), к расстоянию от линии старта до фронта растворителя (АВ) при постоянных условиях хроматографирования (размер пробы, природа пластинки и элюента, угол наклона пластинки и т.д.) есть величина постоянная и обозначается:  $R_f = \frac{АБ}{АВ}$ .

Однако строгое соблюдение всех условий хроматографирования весьма затруднительно, и, хотя и имеются табличные значения факторов замедления  $R_f$  для ряда веществ, полученные при определенных условиях, для хроматографической идентификации значительно удобнее и надежнее использование свидетеля – индивидуального соединения известного строения, которое присутствует или может присутствовать в анализируемой смеси веществ.

Свидетель наносят на ту же хроматографическую пластинку, что и исследуемую смесь веществ и по совпадению  $R_f$  свидетеля и одного из пятен смеси идентифицируют пятно вещества - свидетеля среди пятен смеси (рис. 32).



1 – проба анализируемой смеси

2 – проба свидетеля

Рис. 32. Хроматограмма смеси веществ со свидетелем

Если на хроматограмме присутствует только пятно исследуемого вещества и отсутствуют пятна других веществ (примесей), то исследуемое вещество считают хроматографически чистым.

**Выбор элюента.** Выбор подходящего растворителя (элюента) во многих случаях сказывается решающее значение на эффективность хроматографического разделения веществ. Поскольку в большинстве случаев разделяемые вещества достаточно полярны, то качественно работает общее правило: чем более полярен элюент, тем сильнее он вытесняет вещество с адсорбента (т. е. пятно вещества перемещается по пластинке с большей скоростью). По способности вытеснять из адсорбента (перемещать вдоль слоя адсорбента) вещества растворители можно расположить в определенном порядке (элюотропный ряд), обычно зависящем от диэлектрической проницаемости растворителя –  $\epsilon$  (чем больше  $\epsilon$ , тем больше элюирующая способность элюента – элюотропный ряд Траппе):

	$\epsilon$		$\epsilon$
Вода	80.0	Хлороформ	5.2
Метилловый спирт	31.2	Хлористый метилен	2.2
Этиловый спирт	25.8	Бензол	2.3
<i>n</i> -Пропиловый спирт	22.8	Толуол	2.3
Ацетон	21.5	Трихлорэтилен	3.4
Дихлорэтан	10.4	Четыреххлористый углерод	2.2
Этилацетат	6.1	Циклогексан	2.0
Амилацетат	5.1	Петролейный эфир	1.9
Этиловый эфир	4.4		
Диоксан	8.9		

При хроматографическом анализе смеси веществ стараются подобрать такой растворитель, чтобы пятна всех компонентов смеси равномерно распределялись по пластинке. При хроматографической оценке чистоты индивидуального вещества лучше всего брать элюент, в котором  $R_f$  анализируемого соединения около 0.50-0.60 (т.е. пятно на середине пластины). Более достоверные результаты анализа смеси соединений или чистоты образца получают, делая несколько хроматограмм в различных растворителях. Нередко не удается

подобрать индивидуальный растворитель, дающий удовлетворяющую химика хроматограмму. В этом случае рекомендуется применять смеси двух (а иногда и трех) растворителей различной (лучше близкой) полярности. Подбор состава смеси начинают с добавления к менее полярному элюенту более полярного в количестве 1-2 %, постепенно увеличивая его долю в пределах до 50%. Начинать подбор растворителя обычно лучше всего с хлороформа, переходя затем к более полярным растворителям, если необходимо поднять пятно, или к менее полярному при необходимости опустить их. Нередко путем правильного подбора элюента (или смеси элюентов) удается не просто поднять или опустить пятно, но и нужным образом "растянуть" хроматограмму.

*Обнаружение пятен веществ на хроматограмме.* Многие органические соединения не имеют окраски и поэтому их пятна на хроматограмме невидимы. В большинстве случаев хроматографические пятна можно сделать видимыми путем обработки их *парами йода*, помещая пластинку в закрытый сосуд, в котором находится немного кристаллического йода. Многие бесцветные пятна можно обнаружить при рассматривании пластинок в УФ-свете (для этого лучше всего использовать пластинки с добавленным к адсорбенту флюоресцирующим индикатором, например, Silufol-UV 254). Существуют и другие приемы проявления пятен.

### **Тонкослойная хроматография**

#### *Реактивы*

- индивидуальные окрашенные органические вещества
- их смеси
- растворители: ацетон
- эфиргексан

#### *Приборы и посуда*

- хроматографические пластинки "SilufolUV 254" или "SilufolUV 385"
- бюксы или стаканчики со стеклом
- капилляры
- камера с парамийода

Цель данной работы – получить качественные хроматограммы, то есть, чтобы  $R_f$  компонентов были в пределах 0.2-0.8 и идентифицировать отдельные компоненты в смесях неизвестного состава, используя метод свидетелей.

Рассчитать значения  $R_f$  для всех компонентов смесей и индивидуальных соединений.

**ТСХ может быть использована для следующих целей:**

1. Определение качественного состава смеси веществ. Для этого на линию старта наносится исследуемая смесь и в качестве свидетелей предполагаемые вещества (см рис. 2)
- 2) Сравнивая  $R_f$  веществ, образующих исследуемую смесь, с  $R_f$  свидетелей, устанавливают, из каких соединений состоит смесь.
2. Препаративное разделение смеси веществ. В этом случае используется ТСХ с незакрепленным слоем адсорбента. На линию старта наносят (полосой) исходную смесь (количество ее ограничивается емкостью адсорбента). После элюирования зоны, соответствующие отдельным компонентам смеси, собирают и вещества десорбируют с адсорбента подходящим растворителем. Недостатком

этого способа разделения веществ является количественное ограничение ТСХ. Поэтому препаративное разделение смеси веществ обычно осуществляют методом колоночной хроматографии (см. ниже). Однако с помощью ТСХ, как правило, проводят подбор условий (выбор адсорбента, состава элюента) для колоночного хроматографирования.

3. ТСХ как модель колоночной хроматографии. В соответствии с химической природой разделяемых веществ подбирают подходящий адсорбент. Для модельного разделения методом ТСХ и последующего разделения на колонке следует использовать адсорбент, изготовленный одной и той же фирмой (различие в размерах частиц адсорбента при препаративном разделении существенного значения не имеет). Состав элюента подбирают, добиваясь максимального разделения пятен. Для этого, как правило, состав элюента изменяют в сторону увеличения полярности. Следует помнить, что чем ниже полярность элюента, тем больше различие в хроматографической подвижности веществ, тем эффективнее их разделение. Хотя скорость хроматографирования в этом случае низкая, но лучше пожертвовать временем, чем качеством разделения (или очистки) веществ. Следует отметить, что для эффективного использования на колонке важно, чтобы большинство компонентов, входящих в состав смеси, в условиях ТСХ имело величины  $R_f$  не более 0,3.

4. Наконец, ТСХ может быть использована в органическом синтезе для экспресс-контроля за ходом реакции. Для этого на линию старта наносится реакционная смесь (в любой момент реакции) и в качестве свидетелей - исходное соединение и конечный продукт реакции. Особенно удобно использовать для этих целей пластинки Silufol, предварительно только подобрав элюент, позволяющий дифференцировать исходные и конечные соединения.

### **5.2.2. Колоночная хроматография**

Как уже было отмечено выше, колоночная хроматография (КХ) используется, как правило, для препаративного разделения веществ. Этот метод разделения весьма эффективен. Его применяют прежде всего для разделения малых количеств веществ или для соединений, разделение которых классическими методами (перегонка, перекристаллизация) невозможно.

Хроматографические колонки представляют собой вертикально закрепленные стеклянные трубки, снабженные краном в нижней части, которые заполняют тонкоизмельченным адсорбентом (неподвижная фаза). Раствор, подлежащий разделению или очистке (подвижная фаза), под действием силы тяжести стекает по колонке вниз (нисходящая КХ) или под действием капиллярных сил поднимается вверх (восходящая КХ).

Отдельные соединения в зависимости от их сродства к адсорбенту и растворителю адсорбируются в различной степени (или, соответственно, с различной скоростью проходят сквозь колонку). Извлекают отдельные "зоны" из колонки, продолжая промывание колонки элюентом.

Рекомендуется использовать 25-30 г адсорбента на 1 г адсорбируемого материала (и 100-1000 г адсорбента, если образец обладает слабой адсорбцией или если приходится работать с небольшим количеством - порядка миллиграммов - адсорбируемого материала). Оптимальный размер гранул адсорбента 100-150, 150-200 мк.

С уменьшением размеров гранул разделительная способность сорбента возрастает, однако вместе с тем возрастает и гидродинамическое сопротивление всей колонки (очень снижается скорость хроматографирования).

Заполнение хроматографических колонок. Наиболее оптимальными являются трубки следующих размеров: 15\*1, 25\*2, 40\*3, 60\*4см. Простейшим примером хроматографической колонки является бюретка. В нижнюю часть трубки вставляется неплотный тампон из обычной или стеклянной ваты. Заполнение колонок адсорбентом проводят двумя способами мокрым и сухим. И в том и в другом случае основное требование - равномерное наполнение хроматографической колонки.

Сухой способ: в колонку постепенно засыпают предварительно просеянный адсорбент, осторожно постукивая стеклянной палочкой с резиновым наконечником по колонке. После того, как весь адсорбент засыпан, сверху помещают тампон (или кружочек фильтровальной бумаги) для того, чтобы при введении раствора анализируемой смеси и добавлении элюента не происходило взмучивание верхнего слоя адсорбента.

Мокрый способ: приготавливают суспензию необходимого количества адсорбента в растворителе, которым будет осуществляться элюирование. Если элюент состоит из смеси растворителей, то для этих целей используют менее полярный растворитель, входящий в состав элюента. Суспензию медленно вливают в хроматографическую колонку (при постукивании). Можно также сухой адсорбент засыпать в колонку, наполненную растворителем. При этом необходимо следить за тем, чтобы в объеме не было пузырьков воздуха. По мере заполнения колонки избыток элюента сливают через нижний кран. К концу заполнения колонка над поверхностью адсорбента должен быть слой элюента около 2-3 мм.

При заполнении колонки и в процессе элюирования необходимо следить за тем, чтобы хроматографическая колонка ни на секунду не оставалась "сухой" (без слоя растворителя над адсорбентом), так как в противном случае в слое адсорбента образуются трещины.

В подготовленную колонку вносится анализируемая смесь. Здесь тоже можно выделить два способа введения - "сухой" и "мокрый". Причем использовать можно и тот и другой независимо от способа заполнения колонки адсорбентом. Чаще всего хроматографируемую смесь вносят в виде концентрированного раствора (максимально возможной концентрации), причем для растворения используют менее полярный растворитель, стоящий в элюотропном ряду перед растворителем, которым будут проводить элюирование, или менее полярный

компонент смешанного элюента. Как только раствор впитается, начинают добавлять элюент.

В "сухом" варианте анализируемую смесь предварительно наносят на небольшое количество адсорбента. Для этого в отдельной колбочке смешивают адсорбент и раствор анализируемой смеси (в данном случае концентрация раствора не имеет значения), затем растворитель удаляют на вакуумном испарителе. Полученную таким образом сухую смесь адсорбента и анализируемых веществ переносят в хроматографическую колонку на "линию" старта.

Элюирование. Скорость движения раствора в колонке не должна быть слишком большой, чтобы достиглось адсорбционное равновесие (для колонки высотой 40 см примерно 3-4 мл/мин). Скорость регулируют с помощью крана на выходе из колонки или уменьшая скорость поступления жидкости на колонку. Если элюат стекает слишком медленно, давление в колонке несколько повышают. Для этого увеличивают слой жидкости над адсорбентом либо поддавливают с помощью компрессора. Элюат собирают фракциями по 0,5-10 мл. Соответствующими аналитическими методами определяют, содержится ли в этих фракциях хроматографическое вещество. Чаще всего хроматографируют в тонком слое каждую фракцию элюата.

Если применяемый растворитель не вызывает элюирования адсорбированного вещества или же после вымывания одного вещества появляются фракции, содержащие только растворитель, надо повысить элюотропную способность растворителя. Для этого постепенно добавляют (начиная с 1-2%) к применяемому растворителю другой, расположенный ниже в элюотропном ряду, и контролируют, элюируется ли из колонки следующее вещество. Этот процесс (разбавление растворителя и элюирование) продолжают до тех пор, пока из колонки не будут извлечены все компоненты, введенные с исходным растворителем.

Описанные приемы хроматографирования не исчерпывают всего многообразия методов колоночной и тонкослойной адсорбционной хроматографии, хотя и являются наиболее широко используемыми.

### 5.2.3. Определение активности окиси алюминия

Сорбенты, в частности окись алюминия, весьма гигроскопичны и при хранении на воздухе их активность уменьшается. Для определения активности сорбента в ТСХ чаще всего применяют стандартные красители: азобензол, п-метоксибензол, 1-(фенилазо)-нафтол-2 (судан-I), 1-(2,4-диметилфенилазо)-нафтол-2 (судан-II), п-аминоазобензол, значения  $R_f$  которых для разной активности известны (таблица 4). [20]

Таблица 1

#### Активность $Al_2O_3$ по Брокману

Краситель	Степень активности			
	II	III	IV	V

Азобензол	0,59	0,74	0,85	0,95
Судан-I	0,01	0,25	0,57	0,78
Судан-II	0,001	0,10	0,33	0,56
п-Аминоазобензол	0,000	0,03	0,08	0,19

Чистую, тщательно вымытую стеклянную пластинку вставляют в станок, насыпают на нее слой просеянной окиси алюминия для хроматографии и разравнивают слой с помощью валика. Отмечают осторожным прикосновением натянутой нитки линию старта на расстоянии 1,2-2 см от нижнего края пластинки и наносят пробы стандартных азокрасителей, растворенных в бензоле. Точки нанесения должны лежать строго на стартовой прямой на расстоянии 1,2-2 см друг от друга. Каждый из красителей следует наносить своим капилляром, лишь слегка касаясь слоя адсорбента, чтобы не нарушить этот слой.

Подготовленную пластинку ставят в наклонном положении в кювету, в которую предварительно наливают  $CCl_4$ , высота слоя которого не должна превышать 1-1,5 см. Ставить пластинку в кювету надо с максимальной осторожностью, не увеличивая угол наклона пластинки и избегая ударов ее о стенки кюветы. Кювету закрывают шлифованной крышкой, что предохраняет растворитель от испарения и дает возможность несколько раз использовать эту систему.

После того, как растворитель поднимается до верха пластинки, ее вынимают и отмечают положение фронта растворителя. Определяют  $R_f$  стандартных красителей и по таблице 4 находят активность окиси алюминия по Брокману.

#### **5.2.4. Определение качественного состава смеси красителей с помощью ТСХ**

В задачу входят два красителя из следующего перечня: флуоресцеин, Судан-I, Судан-II, п-аминоазобензол, эозин, азобензол. Следует определить состав смеси с помощью ТСХ на пластинке "Сорбфил". В качестве элюента используют 1) хлороформ, 2) смесь хлороформ-этанол (50:1) или четыреххлористый углерод. На линию старта наносят исследуемую смесь и в качестве свидетелей все красители. В хроматографическую кювету (в простейшем случае это стакан, прикрытый чашкой Петри) наливают на дно элюент (толщина слоя 0,5-1 см) и помещают туда хроматографическую пластинку. Следить, чтобы уровень элюента был ниже линии старта. Кювету обязательно закрывают и следят за элюированием. Элюирование продолжают до тех пор, пока фронт растворителя не поднимется практически до конца пластинки. Затем пластинку вынимают, отмечают фронт растворителя и определяют  $R_f$  компонентов смеси и свидетелей. Сравнивая эти значения, определяют состав анализируемой смеси. Изменяя состав элюента, подбираем оптимальный вариант, добиваясь наибольшей разницы в  $R_f$  компонентов смеси. Этот результат используем в

следующей задаче для препаративного разделения красителей с помощью колоночной хроматографии.

### **5.2.5. Определение аминокислот методом распределительной хроматографии на бумаге**

Хроматографические методы применяют для сорбционно-динамического разделения смесей аминокислот, белков, углеводов, липидов и их метаболитов. Существует множество видов хроматографии, каждый из которых имеет свои биохимические основы.

Достаточно точным и доступным является метод распределительной хроматографии (модификация адсорбционной хроматографии). В данной работе в качестве адсорбента используется специальная фильтровальная бумага.

**Принцип.** В основе распределительной хроматографии лежит различная растворимость аминокислот в полярных и неполярных растворителях. При использовании двух жидкостей, одна из которых полярна, а другая неполярна, гидрофобные аминокислоты будут переходить в неполярную жидкость, гидрофильные аминокислоты – в полярную. Если какая-либо из этих жидкостей движется, то вместе с ней будут передвигаться соответствующие аминокислоты. При хроматографии на бумаге вода (полярная жидкость) находится между целлюлозных волокон и является неподвижной полярной фазой. В качестве подвижной неполярной фазы используется органический растворитель бутанол. При проведении анализа более гидрофобная аминокислота, лучше растворяющаяся в подвижном неполярном растворителе, движется с большей скоростью от линии старта, чем гидрофильная аминокислота, которая переходит в неподвижный водный слой. В результате этого отдельные аминокислоты по окончании хроматографического разделения оказываются на разном расстоянии от линии старта.

Радиальную хроматографию проводят на бумаге в чашке Петри. Растворитель перемещается от центра к периферии и захватывает аминокислоты, которые распределяются концентрическими кругами и обнаруживаются после высушивания бумаги и проведения нингидриновой реакции.

**Реактивы:** Хроматографическая смесь (бутанол : уксусная кислота : вода, 1,5:1,5:1,0); 2) 0,2% спиртовой раствор нингидрина.

**Материал исследования:** Растворы аминокислот-свидетелей – глицина, аланина, лейцина (40 ммоль/л); исследуемые растворы 1, 2, 3, содержащие аминокислоты в различном сочетании.

**Проведение анализа:** Диск бумаги следует держать за края, чтобы избежать появления отпечатков пальцев на хроматограмме.

Диск специальной хроматографической бумаги карандашом делят на 4 сектора и обозначают их согласно исходным растворам. На расстоянии 1,0 см от центра карандашом отмечают круговую линию старта. В центре листа хроматографической бумаги делают отверстие диаметром около 0,2 см и

вставляют фитиль из скрученной полоски бумаги. Высота фитиля должна быть равна высоте чашки Петри.

Стеклянными капиллярами на линию старта в секторах 1, 2, 3 наносят соответствующие растворы аминокислот-свидетелей и в сектор 4 – исследуемую смесь аминокислот.

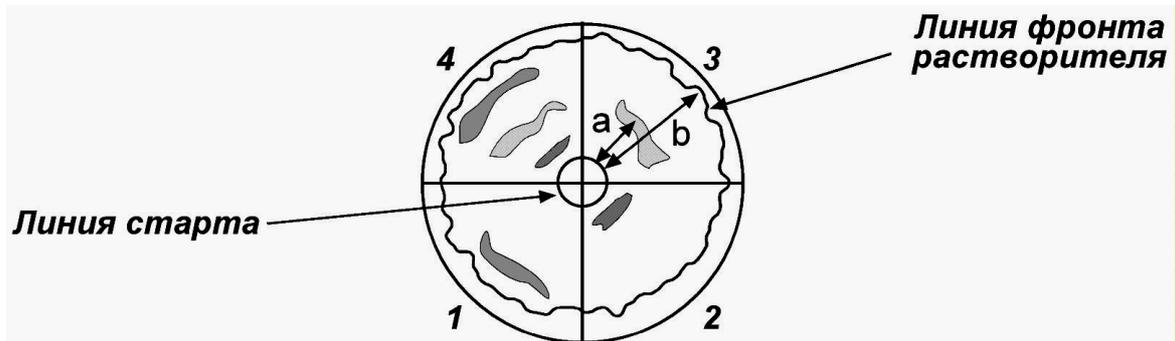
Просушивают хроматограммы на воздухе до исчезновения влажных пятен.

Хроматограмму помещают в заранее подготовленную чашку Петри (хроматографическую камеру), на 1/3 заполненную хроматографической смесью. Разделение проводят в закрытой чашке Петри, чтобы избежать испарения растворителя, при комнатной температуре под визуальным контролем (в течение 15-30 минут).

Когда фронт растворителя достигнет границ бумажного диска, разделение прекращают. Немедленно (!) карандашом обводят по всей окружности линию фронта растворителя.

Хроматограмму высушивают при температуре 90-100°C с целью устранения растворителей и фиксации аминокислот.

Далее хроматограмму опрыскивают раствором нингидрина, вновь выдерживают при 100°C. На бумаге проявляются красноватые, пурпурно-красные, в большинстве случаев сине-фиолетовые пятна, соответствующие расположению различных аминокислот.



Рассчитывают коэффициент распределения  $R_f$  для каждой аминокислоты:

$$R_f = \frac{a}{b}, \text{ где}$$

**a** – расстояние, пройденное от линии старта аминокислотой (мм),

**b** - расстояние, пройденное фронтом растворителя (мм).

Идентифицируют аминокислоты, находящиеся в исследуемом растворе (сектор 4), путем сравнения их положения (коэффициент  $R_f$ ) с положением соответствующих аминокислот, используемых в качестве "свидетелей" (сектора 1, 2, 3).

Практическое значение

Разделение смеси аминокислот методом распределительной хроматографии используют для определения аминокислотного состава белков, для качественного и количественного определения аминокислот в биологических

жидкостях и тканях. В научных лабораториях применяются автоматические анализаторы аминокислот с высокой чувствительностью и скоростью проведения анализа.

Определение свободных аминокислот в биологических жидкостях необходимо для диагностики нарушений их обмена. Изменения концентрации аминокислот в сыворотке крови и моче наблюдаются при недостаточной функции печени, усиленном распаде белков, ферментативных нарушениях обмена аминокислот, а также при нарушении выделительной функции почек.

Недостаток аминокислот сказывается в первую очередь на активно работающих органах, например, сердечной мышце.

При врожденных дефектах метаболизма аминокислот увеличивается концентрация в крови и усиливается экскреция с мочой одной или нескольких аминокислот.

Оформление работы

Записывают принцип метода, ход работы, расчеты коэффициента распределения известных и неизвестных аминокислот, подклеивают в тетрадь или зарисовывают полученную хроматограмму с указанием аминокислот.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6**

### **ТЕМА: ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ, КИПЕНИЯ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЖИДКОГО ВЕЩЕСТВА, ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ.**

#### ***6.1. Теоретическая часть***

Одной из важнейших задач, стоящих перед химиком-органиком после выделения продукта органического синтеза или разделения смеси веществ, является доказательство индивидуальности и оценка чистоты полученных химических соединений. Только химически индивидуальное вещество с известной чистотой может быть использовано в дальнейших синтезах, только такие образцы новых, впервые полученных соединений могут быть использованы для подтверждения или установления их структуры и только для образца такого соединения может быть поставлена задача изучения его свойств. К числу основных методов, используемых для определения индивидуальности и чистоты химических веществ, относится определение физических констант: температуры плавления, температуры кипения, показателя преломления (для жидких веществ), а так- же тонкослойная хроматография.

##### **6.1.1. Температура плавления**

Температура плавления является одной из важнейших и в то же время легко определяемой характеристикой твердого органического вещества, дающей во многих случаях достаточную информацию о чистоте вещества.

Термином "температура плавления" в органической химии обычно обозначают интервал температур, в котором твердое тело переходит в

жидкость. С помощью простых методов, используемых в лабораториях органической химии, плавление чистого вещества наблюдается в интервале от нескольких десятых градуса до целого градуса. Если полученное вещество имеет постоянную температуру плавления в интервале не более одного градуса, не изменяющуюся при дальнейшей очистке (чаще всего путем перекристаллизации), то оно может с высокой степенью достоверности считаться чистым.

Важным методом идентификации вещества является сравнение его температуры плавления с известной в литературе, а еще лучше с температурой плавления имеющегося в наличии образца соединения. Если температура плавления чистого вещества отличается от описанной в литературе более чем на несколько градусов, то можно с очень высокой степенью вероятности утверждать, что данное вещество и описанное в литературе – разные соединения. Однако, в случае совпадения температуры плавления с литературной, обратное утверждение (оба вещества одинаковы) имеет значительно меньшую силу, поскольку существует много соединений с одинаковыми или близкими температурами плавления.

Существенно более надежно идентичность двух веществ с одинаковой или близкой температурой плавления можно установить методом плавления смешанной пробы. Во многих случаях даже незначительные загрязнения, в том числе и более высокоплавкими соединениями, приводят к заметному понижению температуры, а также увеличению интервала плавления. Поэтому, если тщательно перемешанная смесь двух имеющих одинаковые температуры плавления веществ, взятых в простом варианте метода примерно в равных количествах, дает депрессию (т. е. понижение с увеличением интервала) температуры плавления, то эти вещества разные. Если при этом температура плавления смеси остается неизменной, то можно сделать заключение об идентичности обоих веществ.

### **6.1.2. Температура кипения**

Температура кипения, в отличие от температуры плавления, менее существенно зависит от присутствия в исследуемом веществе незначительных количеств примесей и поэтому не имеет такого же значения в качестве критерия чистоты вещества, как температура плавления.

Чаще температуру кипения определяют в целях идентификации веществ, однако при этом следует иметь в виду, что температура кипения, в отличие от температуры плавления, сильно зависит от давления. Кроме того, для определения температуры кипения требуется достаточно большое количество жидкости и её точное определение связано с определенными трудностями.

Температуру кипения обычно определяют при перегонке жидкости. Чтобы получить удовлетворительные результаты, необходимо соблюдать ряд *правил*:

– для определения температуры кипения необходимо использовать уже предварительно очищенную перегонкой жидкость;

- термометр должен быть вставлен так, чтобы его ртутный резервуар находился на 5 мм ниже бокового отвода;
- скорость перегонки должна быть достаточно медленной (1- 2 капли всекунду);
- снимать показания термометра можно только после установления стационарного режима перегонки после отгонки первой фракции;
- жидкость должна кипеть безперегрева.

В качестве температуры кипения принимают интервал между температурами начала и окончания равномерной отгонки основной фракции, при этом всегда указывают давление, при котором проводилось определение.

Для высококипящих жидкостей иногда требуется вносить поправку в найденную величину температуры кипения. Это связано с тем, что в некоторых случаях при перегонке не весь ртутный столбик термометра находится в парах жидкости и часть столбика охлаждается внешним воздухом. При температурах до 100° С эта ошибка незначительна, но она может достигать до 3-5° С при температуре 200° С и до 6-10° С при 250° С. Ошибка может быть исправлена прибавлением "поправки на выступающий столбик ртути" .

Более точно определяют температуру кипения с помощью *эбулиметров*. Этот метод применяется в точных физико- химических исследованиях при достаточном количестве вещества.

При наличии малых количеств жидкости используют *метод Сиволобова*. В стеклянную пробирку диаметром 5-10 мм, прикрепленную к термометру прибора для определения температуры плавления, помещают открытым концом вниз капилляр для определения температуры плавления и наливают в пробирку такое количество анализируемой жидкости, чтобы ее верхний уровень был выше уровня нижнего конца капилляра на 3-5 мм. Затем медленно поднимают температуру в приборе до тех пор, пока из отверстия капилляра не начнет выходить быстрая и равномерная струя пузырьков пара, проходящих через слой жидкости. После этого нагревание прекращают и дают прибору медленно охлаждаться до такой температуры, при которой пузырьки пара перестанут выходить из отверстия капилляра. Данная температура и считается *температурой кипения*.

При идентификации веществ по температуре кипения необходимо учитывать поправку на разницу в давлениях, при которых определялись сравниваемые значения температур. Определение температуры кипения повторяют несколько раз, применяя каждый раз новый капилляр и новую порцию испытуемого вещества. Полученные результаты усредняют, затем эту величину приводят к нормальному давлению и принимают за температуру кипения. Для этого сначала наблюдаемое давление приводят к температуре 0° С, вычитая из показаний барометра:

2 мм рт. столба при температуре окружающей среды 13-20° С, 3 мм рт. столба при температуре окружающей среды 21-28° С, 4 мм рт. столба при температуре окружающей среды 29-35° С.

Затем, пользуясь таблицей, в значение определенной температуры кипения вносят поправку на каждый мм рт. столба отклонения давления от нормального (760 мм рт. столба). При давлении ниже нормального поправку прибавляют, при давлении выше - вычитают.

Температурные пределы кипения, °С	Поправка, °С на каждый мм.рт. столба
10.....30	0.035
30.....50	0.038
50.....70	0.040
70.....90	0.042
90.....110	0.045
110.....130	0.047
130.....150	0.050
150.....170	0.052
170.....190	0.054
190.....210	0.057
210.....230	0.059
230.....250	0.062

## **6.2. Экспериментальная часть.**

### **6.2.1. Определение температуры плавления в капилляре**

*Подготовка образца.* Для определения температуры плавления применяют тонкостенные капиллярные трубки длиной около 4 см и внутренним диаметром 0.6-1 мм, запаянные с одного конца. Края незапаянного конца капилляра должны быть ровно обрезаны. Если имеется незапаянная капиллярная трубка, то, для изготовления капилляра, гладко обрезают конец и, вращая капилляр между большим и указательным пальцами и стараясь сохранить ось вращения неподвижной, осторожно вводят конец капилляра в соприкосновение с краем пламени спиртовки. Образовавшееся дно капилляра должно быть как можно более тонким и ровным.

Одной из причин получения заниженных температур плавления с широкими интервалами является применение недостаточно чистых капилляров. Поэтому необходимо обязательно контролировать хотя бы визуально чистоту применяемых капилляров.

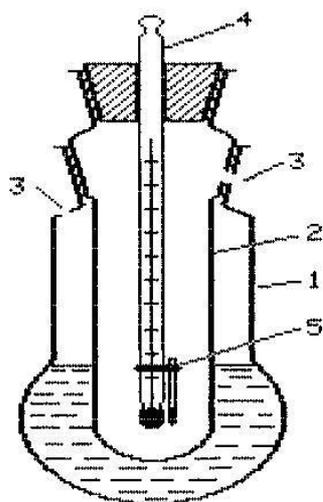
Небольшое количество вещества (или смеси веществ при плавлении смешанной пробы) помещают на чистую гладкую стеклянную поверхность, тщательно

растирают кончиком скальпеля и, постукивая открытым концом капилляра по горке растертого вещества, вводят вещество внутрь капилляра. Затем капилляр бросают 10-15 раз открытым концом вверх внутри стеклянной трубки диаметром 1 см и длиной 40-50 см на твердую поверхность для уплотнения образца вещества. Чем более плотно набито вещество в капилляре, тем определение температуры плавления будет легче и точнее. Количество вещества для плавления должно быть таким, чтобы его уплотненный столбик в капилляре имел высоту 2-3 мм. Если вещество легко возгоняется, можно после набивки капилляр запаковать и сверху.

*Определение температуры плавления.* Важнейшим фактором, определяющим точность определения температуры плавления, является скорость подъема температуры. Достаточно удовлетворительные результаты могут быть получены, если температуру поднимают не быстрее, чем на 1 градус за 30 секунд.

Капилляр с веществом закрепляют на термометре с помощью резинового колечка соответствующего диаметра так, чтобы столбик вещества приходился на центр ртутного резервуара. При некотором навыке на термометре можно укрепить несколько капилляров с различными веществами и последовательно определить температуры их плавления.

С целью экономии времени проводят предварительное определение температуры плавления при достаточно быстром подъеме температуры, либо, при определенном навыке, просто над плиткой. Пробное определение температуры плавления можно провести, насыпав небольшую горку тонкоизмельченного вещества непосредственно на ртутный резервуар горизонтально расположенного термометра и нагревая термометр над плиткой. Определенная таким образом температура бывает на несколько градусов завышена по сравнению с истинной. После того, как установлено примерное значение температуры плавления, проводят второе определение в приборе, быстро поднимая температуру до значения примерно на 10-15° ниже приблизительно найденной температуры плавления. Дальнейший подъем температуры уже осуществляют медленно. На рис. 30 изображен прибор для более точного определения температуры плавления в интервале температур от 40 до 210°C. В колбу 1, заполненную серной кислотой или глицерином, вставляется специальная пробирка 2, в которой закреплен термометр 4.



- 1 - термостойкая колба
- 2 - специальная пробирка
- 3 - отверстия
- 4 - термометр
- 5 - капилляр с образцом исследуемого вещества

Отверстия 3 на внешнем и внутреннем шлифе должны совпадать, чтобы в пробирке 2 не создавалось давление при нагревании. Существуют и другие типы приборов для определения температуры плавления, например, с регулируемой нагревательной спиралью на внутренней пробирке.

### **Рис. 33. Прибор для определения температуры плавления**

Началом температуры плавления считают момент появления первых капель жидкости, концом – образование прозрачного расплава и исчезновение последней крупинки твердого вещества.

До появления необходимых навыков следует проводить не менее чем двукратное определение температуры плавления (до совпадающих результатов). Для каждого определения берут свежее-заполненный капилляр. При работе использовать защитные очки!

#### **6.2.2. Определение температуры плавления бензойной и коричной кислоты**

##### *Реактивы*

- Бензойная кислота(ч)
- коричная кислота(ч)

##### *Приборы и посуда*

- прибор (см. рис.9)
- ртутный термометр(0-150°)
- фарфоровая ступка с пестиком
- шпатель(скальпель)
- стеклянные капилляры
- стеклянная трубка(d=10мм, h=50см)
- плитка с закрытой спиралью
- спиртовая горелка

Необходимо определить температуры плавления образцов индивидуальных веществ и сравнить с приведенными в справочнике, а также определить температуру смеси данных веществ. Полученные результаты проанализировать.

#### **6.2.3. Определение температуры кипения по методу Сиволобова**

##### *Реактивы:*

- набор растворителей ацетон  
этиловый спирт толуол

##### *Приборы и посуда*

- прибор для определения температуры кипения
- стеклянные пробирки (d=3мм, h=5см)
- запаянные капилляры
- барометр-анероид

Определить температуру кипения каждого из данных растворителей путем трехкратного измерения, привести усредненную температуру к нормальному давлению и сравнить с приведенной в справочнике.

### **Показатель преломления света**

Показатель преломления, также как и температуры плавления и кипения, применяют для идентификации и проверки чистоты веществ (в первую очередь жидких). Для жидких органических веществ показатель преломления обычно лежит в пределах от 1.3 до 1.8.

Показатель преломления сильно зависит от температуры. У большинства органических жидкостей он падает с ростом температуры на 1°C примерно на 0.0004. Также величина показателя преломления зависит от длины волны света. Обычно показатель преломления дается для спектральной D-линии паров натрия (589 нм). Температуру и длину волны отмечают при значении показателя преломления индексами:  $n_D^{20}$ .

Прибор для измерения показателя преломления называется рефрактометром. В лаборатории органической химии применяют рефрактометр Аббе. Во время измерения следует поддерживать с помощью термостата постоянную температуру (с точностью не ниже  $\pm 0.2^\circ \text{C}$ ).

Открывают верхнее полушарие рефрактометра и протирают ватой, смоченной эфиром, грани осветительной и измерительной призм. На плоскость измерительной призмы наносят пипеткой каплю исследуемого вещества. (Пипетка не должна касаться призмы!) Осторожно закрывают верхнее полушарие. Устанавливают с помощью зеркала освещение поля зрения в окуляре, фокусируют его на шкалу прибора. Вращая маховичок прибора, находят границу раздела света и тени и устанавливают ее в перекрестье сетки. Затем снимают отсчет с точностью до четвертого знака (четвертый знак оценивают приблизительно). Результат измерения записывают так:  $n_D = 1.3456$ . После измерения призмы прибора осторожно протирают ватным тампоном, смоченным толуолом или гексаном (нельзя применять ацетон). Растворяющиеся в воде жидкости можно удалять дистиллированной водой.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7** **ТЕМА: АЛКАНЫ**

### **7.1. СБОРКА ПРИБОРОВ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ СИНТЕЗОВ**

Весьма ответственной операцией при проведении синтеза органических соединений является сборка приборов, предназначенных для проведения реакций, выделения и очистки конечных продуктов.

Перед тем как приступить к сборке прибора, необходимо подготовиться к выполнению этой работы в целом, т. е.:

- внимательно ознакомиться с методикой синтеза и четко ее знать;
- представлять себе последовательность всех предстоящих манипуляций - от сборки прибора для проведения реакции до взвешивания емкости с очищенным продуктом синтеза;
- отдавать себе отчет в возможных источниках опасности и причинах возникновения аварийных ситуаций, представлять себе меры по их предотвращению и быть готовым немедленно им следовать;

- приготовить всю необходимую посуду и реагенты; убедиться в том, что посуда является чистой и сухой.

Лабораторные приборы для проведения синтезов в основном собираются из отдельных стеклянных шлифованных частей. При получении от лаборанта набора посуды в первую очередь необходимо убедиться в том, что шлифы подходят друг к другу.

Шлифы, которые в процессе синтеза будут испытывать серьезные перепады температуры, а также **все шлифы в установке, предназначенной для работы под вакуумом**, следует смазывать жесткой вакуумной смазкой. Смазку следует наносить в разумных количествах во избежание загрязнения реакционной смеси или полученного продукта. **Обязательно** следует смазывать краны. Если вы получили прибор с несмазанными кранами, и они от легкого нажатия не поворачиваются, ни в коем случае не пытайтесь сделать это с силой. Это справедливо и для любого другого шлифового соединения: если оно по каким-либо причинам не разбирается (шлифы “заело”), **силу ни в коем случае прилагать нельзя** - необходимо обратиться к преподавателю или лаборанту.

При сборке прибора приходится надевать на стеклянные “оливки” резиновые трубки. Для снижения трения рекомендуется слегка смочить трубку водой или глицерином. Резиновые шланги одеваются на холодильники **перед сборкой прибора-ни в коем случае не одевайте шланги на холодильник, являющийся частью уже собранной конструкции!**

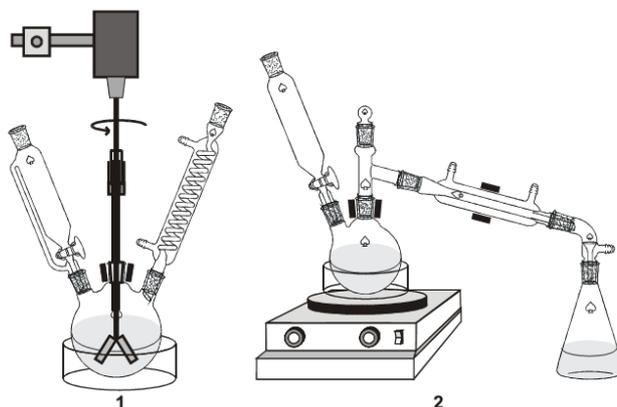
Подготовив отдельные части - предметы лабораторной посуды, выбирают подходящий по высоте и весу основания штатив (прибор должен быть устойчивым!) и металлические лапки для крепления частей прибора. Помните о том, что непосредственный контакт между металлом лапок и стеклом недопустим - необходимо прокладывать между ними куски резины (в некоторых лапках такие прокладки, резиновые или корковые, предусмотрены конструкцией).

Если реакцию проводят при нагревании и/или перемешивании, на основание штатива ставят (или закрепляют на штанге штатива) плитку или мешалку. Затем, если объем реакционной смеси превышает 250 мл, или если эта смесь содержит сильно ядовитые вещества, на мешалку (плитку) или подъемный столик (при механическом перемешивании) ставится алюминиевая баня подходящего диаметра и высоты. **Только затем** на штанге штатива крепится первая лапка, причем правый фиксирующий винт регулирует движение лапки вверх-вниз по штанге штатива, а левый - угол поворота и расстояние от лапки до штанги.

Эта лапка удерживает основной реакционный сосуд - как правило, колбу. Крепить колбы в зажимах следует под обрезом шлифа. Далее в шлифы этой колбы вставляются остальные части прибора, при необходимости крепятся

лапками от других штативов (например, нисходящий холодильник при отгонке продукта прямо из реакционной смеси крепится только на другом штативе!). По окончании сборки прибора пускается ток воды (не сильно! Только для обеспечения охлаждения) и осторожно (при использовании механической мешалки - **обязательно придерживая рукой ее вал**) включается электропитание. Затем необходимо осмотреть все шлифованные соединения, убедиться в отсутствии в собранном приборе напряжений, могущих привести к поломке прибора уже в процессе синтеза.

И только после этого можно помещать в собранный прибор реагенты.



**Рисунок 34.** Приборы для проведения реакции: **1** - для синтеза с механическим перемешиванием, возможностью прибавления реагента и кипячения реакционной смеси; **2** - для синтеза на магнитной мешалке с возможностью добавления реагента и отгонки продукта в процессе реакции (**ВНИМАНИЕ!** Лапки штативов изображены на рисунке черными прямоугольниками. Баня изображена прозрачной).

На рис. 34 изображены относительно непростые приборы - очень многие из описанных в данном пособии синтезов будут иметь существенно более простое "аппаратное оформление" - например, стоящий в охлаждающей бане на магнитной мешалке стакан или же круглодонная колба с обратным холодильником, нагреваемая на электрической плитке.

Ниже будут рассмотрены основные лабораторные операции - и конкретные приборы, необходимые для их проведения, будут обсуждаться в соответствующих разделах.

### Получение и свойства метана

Реактивы и оборудование: ацетат натрия (безводн.), натронная известь (смесь NaOH и CaO в соотношении 1 : 2), разбавленные водные растворы брома и KMnO<sub>4</sub>; 3 пробирки, пробка с газоотводной трубкой, лабораторный штатив, спиртовка.

#### Выполнение опыта

1. В пробирку поместить смесь ацетата натрия и натронной извести (в объемном соотношении 1 : 2, высота слоя 4-6 мм), закрыть пробирку пробкой с

газоотводной трубкой, закрепить ее горизонтально в лапке штатива и нагреть в пламени спиртовки до вспенивания реакционной массы.

2. В одну пробирку налить 1 мл бромной воды, в другую – 1 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ . Опустить газоотводную трубку с выделяющимся метаном сначала в одну пробирку, затем в другую. Отметить, изменяется ли окраска растворов, т.е. происходят ли соответствующие реакции.

3. Поджечь выделяющийся метан у конца газоотводной трубки.

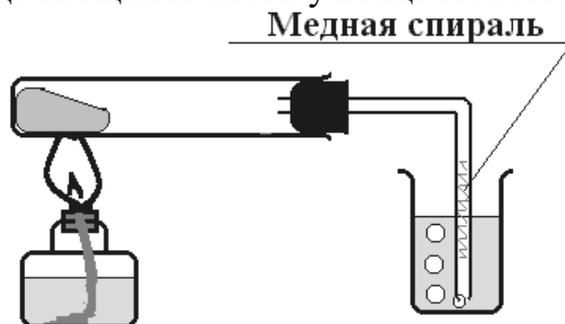


Рис. 35. Установка для получения метана.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8 ТЕМА: АЛКЕНЫ

**Опыт 1.** Получение и свойства этилена

**Реактивы и оборудование:** этиловый спирт,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  конц., разбавленные водные растворы брома и  $\text{KMnO}_4$ , 3 пробирки, пробка с газоотводной трубкой, «кипелки», лабораторный штатив, спиртовка.

**Выполнение опыта**

1. В пробирку поместить 1 мл этилового спирта, осторожно при взбалтывании прилить 4 мл концентрированной серной кислоты, положить «кипелку» и закрыть пробкой с газоотводной трубкой. Закрепить пробирку в лапке штатива и осторожно нагреть смесь в пламени спиртовки до начала равномерного выделения газа.

2. В одну пробирку налить 1 мл бромной воды, в другую – 1 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ . Опустить газоотводную трубку с выделяющимся этиленом сначала в одну пробирку, затем в другую. Отметить, изменяется ли окраска растворов.

3. Поджечь выделяющийся этилен у конца газоотводной трубки. Отметить различия в яркости пламени при горении этилена и метана.



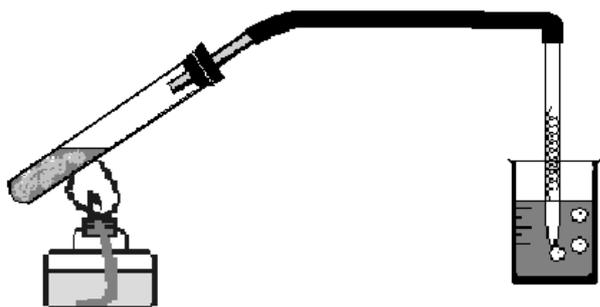


Рис. 37. Установка для получения этилена.

### Опыт 2. Бромирование углеводородов

**Задание:** 1) провести реакции предельных и непредельных углеводородов с бромом; 2) установить, сопровождаются ли эти реакции образованием бромистого водорода; 3) объяснить, почему для бромирования алканов необходимо нагревание и чем вызвано использование в данном опыте раствора брома в органическом растворителе, а не в воде; 4) написать уравнения и механизмы реакций; 5) сделать выводы о реакционной способности исследуемых углеводородов при галогенировании.

**Реактивы и оборудование:** жидкие алкан (октан или гептан) и алкен (октен-1), 5% раствор брома в органическом растворителе (тетрахлорметане или хлороформе), индикаторная бумага, водный раствор аммиака, 2 пробирки, держатель для пробирок, пипетка, спиртовка.

#### Выполнение опыта

В отдельные пробирки налить по 1 мл исследуемого углеводорода и добавить по каплям при легком встряхивании раствор брома. Если желтая окраска не исчезает при комнатной температуре, смесь надо слегка нагреть в пламени спиртовки. Установить, сопровождается ли исчезновение окраски, обусловленной присутствием свободного брома, образованием бромистого водорода. Для этого внести в отверстие пробирки сначала полоску индикаторной бумаги, смоченную водой, а затем стеклянную палочку, смоченную водным раствором аммиака.

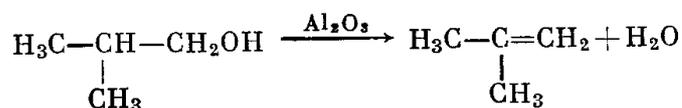
### Опыт 3. Взаимодействие углеводородов с азотной кислотой

**Реактивы и оборудование:** жидкие алкан (октан или гептан) и алкен (октен-1),  $\text{HNO}_3$  конц., 2 пробирки, пипетка, держатель для пробирок.

#### Выполнение опыта

В отдельные пробирки налить по 1 мл исследуемого углеводорода, добавить по 1 мл концентрированной азотной кислоты и осторожно взбалтывать несколько минут, охлаждая водой. Отметить различия в отношении алканов и алкенов к азотной кислоте.

### Изобутилен



Реактивы: изобутиловый спирт 16 г, 20 мл (0,21 г-мол), окись алюминия активная

Дегидратацию изобутилового спирта проводят в каталитической установке для реакций проточным методом (рис. 38). Реакционная стеклянная трубка длиной 70 см, диаметром 2-3 см, помещается в трубчатую вертикальную электрическую печь. В средней части реакционной трубки на протяжении 30 см находится катализатор — окись алюминия. Снизу слой катализатора поддерживается стеклянной ватой, находящейся на стеклянной подставке. Сверху над катализатором помещается слой битого тугоплавкого стекла. Термопара в стеклянном кармане располагается своим концом в середине слоя катализатора, обеспечивая контроль за температурой процесса.

Включают нагрев печи и при 330—350° С просушивают катализатор. Подготовку катализатора для проведения реакции можно считать законченной, когда в приемнике прекратится конденсация паров воды.

В бюретку наливают 20 мл изобутилового спирта и из нее со скоростью 10—15 капель в мин в реакционную трубку подают спирт. Температура поддерживается на уровне 350° С. Изобутилен собирается в градуированный стеклянный газометр\*. Вода и непрореагировавший спирт конденсируются в приемнике. Выход неочищенного изобутилена определяют так же, как и выход этилена в предыдущей работе.

\* Изобутилен можно собирать и хранить в жидком виде в запаянной ампуле (т. кип. 6,6°С). Для этого газ, освобожденный от воды, конденсируют в ампуле, помещенной в сосуд Дьюара, который наполнен смесью твердой углекислоты с ацетоном.

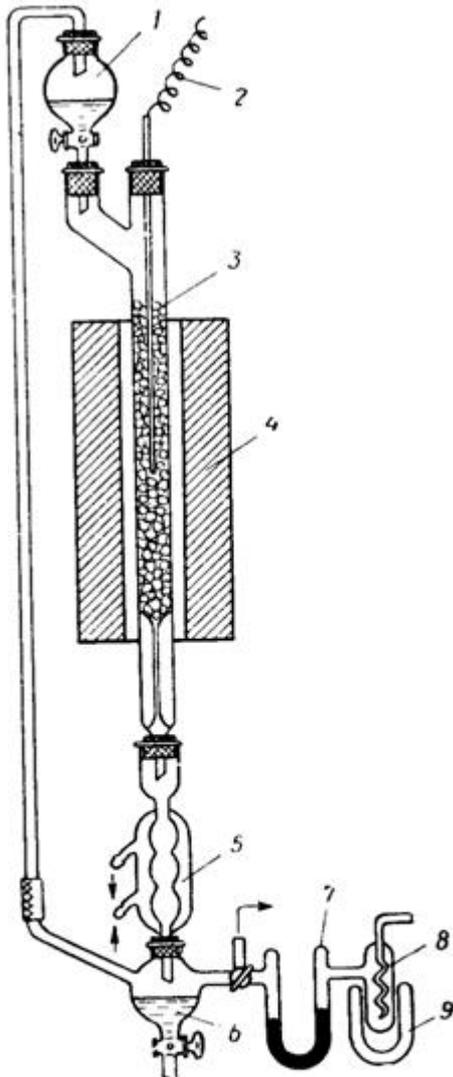


Рис. 38. Контактная печь для реакций проточным методом.

1 — капельная воронка; 2 — термопара; 3 — реакционная трубка, заполненная катализатором; 4 — трубчатая печь; 5 — холодильник; 6 — сборник жидкого конденсата; 7, 8 — ловушки летучих продуктов реакции; 9 — сосуд Дьюара с твердой углекислотой.

### Пропилен



Реактивы: н.-пропиловый или изопропиловый спирт 20 мл (16 г, 0,27 г-мол), активная окись алюминия.

Дегидратацию пропиловых спиртов проводят способом, описанным в предыдущей работе. Пропилен собирают в газометре над водой и определяют его выход.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

### ТЕМА: АЛКИНЫ

#### **Опыт 1.** Получение и свойства ацетилена

**Реактивы и оборудование:** карбид кальция, дист. вода, разбавленные водные растворы брома и  $\text{KMnO}_4$ , раствор  $\text{AgNO}_3$ , аммиак водный, 4 пробирки, пипетка, пробка с газоотводной трубкой, лабораторный штатив, спиртовка, изогнутые газоотводные трубки, короткие прямые газоотводные трубки с оттянутым концом, крышки от тиглей. фильтровальная бумага.

#### **Выполнение опыта**

1. В пробирку поместить кусочек карбида кальция, добавить несколько капель воды, закрыть пробирку пробкой с газоотводной трубкой и закрепить ее в лапке штатива. Реакция образования ацетилена экзотермична.
2. В одну пробирку налить 1 мл бромной воды, в другую – 1 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ . Опустить газоотводную трубку с выделяющимся ацетиленом сначала в одну пробирку, затем в другую. Отметить, изменяется ли окраска растворов, т.е. происходят ли соответствующие реакции.
3. В пробирку налить 5 мл раствора нитрата серебра, добавить по каплям раствор аммиака до растворения выпадающего сначала осадка. В полученный раствор опустить газоотводную трубку и пропускать ацетилен до появления осадка.
4. Поджечь выделяющийся ацетилен у конца газоотводной трубки и отметить характер пламени.

#### **Опыт 2.** Окисление углеводов перманганатом калия

**Реактивы и оборудование:** жидкие алкан (октан или гептан) и алкен (октен-1), разбавленный раствор  $\text{KMnO}_4$ , раствор соды, 2 пробирки, пипетка, держатель для пробирок.

#### **Выполнение опыта**

В отдельные пробирки налить по 1 мл исследуемого углеводорода и добавить сначала равный объем раствора соды, а затем, по каплям при сильном встряхивании – раствор перманганата калия до прекращения изменения внешнего вида смеси.

Отметить отношение алканов и алкенов к разбавленному раствору  $\text{KMnO}_4$ .

Получение ацетилена и его горение (тяга!). В пробирку помещают кусочек карбида кальция, приливают около 1 мл воды и сразу же закрывают ее пробкой с газоотводной трубкой, имеющей оттянутый конец. Поджигают выделяющийся ацетилен у конца газоотводной трубки. Наблюдают характер пламени. Затем меняют газоотводную трубку: закрывают пробирку, из которой выделяется ацетилен, изогнутой газоотводной трубкой с широким отверстием и снова поджигают ацетилен. Вносят в пламя крышку от тигля. На крышке образуется черное пятно сажи. Напишите уравнения реакций получения ацетилена из карбида кальция и горения

ацетилена (полное и неполное сгорание).

Получение металлических производных ацетилена - ацетиленидов. Работа с ацетиленидами требует соблюдения правил техники безопасности. В сухом виде при слабом нагревании или при ударе они взрываются с большой силой, поэтому нельзя полностью высушивать ацетилениды. Особенно опасен в сухом виде ацетиленид серебра.

Получение ацетиленида меди (I). В пробирку наливают 2-3 мл бесцветного аммиачного раствора хлорида меди  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  и пропускают через раствор ацетилен. Раствор окрашивается в красно-бурый цвет, затем выпадает красно-бурый осадок ацетиленида меди (I). Эту очень чувствительную реакцию применяют для обнаружения даже следов ацетилена. Смачивают полоску фильтровальной бумаги аммиачным раствором хлорида

меди (I) и вносят ее в отверстие пробирки, из которой выделяется ацетилен. Появляется красно-бурое окрашивание. Напишите уравнение реакции образования ацетиленида меди (I). Какие свойства ацетилена проявляются в этой реакции?

### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №10

#### ТЕМА: АЛКАДИЕНЫ. НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ КАУЧУК.

*Оборудование и реактивы:* кусочки каучука и резины (резиновый шланг, разрезанный на продолговатые кусочки), растворители – бензин или керосин, пробирки – 2 шт.

*Ход опыта*

#### **Изучение растворимости каучуков и резины.**

В одну из пробирок с растворителем (3-4 мл) бросают кусочки резины, а кусочки каучука - в другую. Закрывают корковыми пробками и оставляют до следующего занятия (или опыт до занятия готовит лаборант). Сравнивают результат: каучук растворился, образуя вязкую жидкость (резиновый клей), а кусочки шланга слегка набухли, но не изменили своей формы.

#### **Изучение термостойкости каучуков и резины.**

В кипящую воду (95—98°C) помещают на 5 минут тонкую полоску натурального каучука и такого же размера полоску резины. Вынув тигельными щипцами полоску каучука, быстро растягивают ее. То же проделывают с полоской резины. Каучук сильно растягивается в результате размягчения, теряя при этом эластичность. У резины не наблюдаются изменения. Каучук термопластичен, резина нет. Резина характеризуется большей термической стойкостью по сравнению с каучуком.

#### **Вопросы и задания:**

1. Чем отличается каучук от резины по составу?
2. Какое вещество растворяется в бензине: каучук или резина?

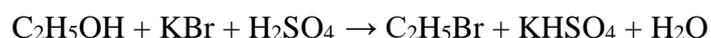
3. Почему резина не растворяется в тех же условиях, что и каучук?
4. Что такое резиновый клей?
5. Каким веществам присущи такие свойства, как эластичность и термопластичность? Дайте определения этим понятиям. Приведите примеры эластичных и термопластичных каучуков.
6. Почему резина характеризуется большей термической стойкостью?

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11

### ТЕМА: ХАРАКТЕРНЫЕ РЕАКЦИИ МОНОГАЛОГЕНАЛКАНОВ.

#### Синтез бромистого этила

*Этилбромид (бромистый этил, бромэтан)* – бесцветная легко летучая жидкость, т. кип. 38 °С, т. плавл. -119 °С, плотность 1,46 г/см<sup>3</sup>, не растворим в воде.



#### *Реактивы:*

- Спирт этиловый 40мл
- бромид калия 36 г
- серная кислота 40мл
- хлорид кальция безводный
- лед
- дистиллированная вода 10-12 мл
- 10 %-ный раствор Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

#### *Посуда и оборудование:*

- колбы Вюрца (150 мл) 2шт.
- Холодильник Либиха с аллонжем
- Колба Эрленмейера (50мл)
- Делительная воронка
- термометр, электроплитка
- медная проволока, спиртовка

В колбе Вюрца при постоянном перемешивании и охлаждении под струей холодной воды смешивают 40 мл спирта с 10 мл воды и 40 мл серной кислотой (осторожно!). Затем в охлажденную до комнатной температуры смесь добавляют 36 г тонко растёртого бромида калия. Колбу Вюрца подсоединяют к заранее смонтированному прибору для простой перегонки. В приемник наливают холодной воды (лучше со льдом) так, чтобы кончик аллонжа погружался в воду. Реакционную смесь осторожно нагревают до 50° С, не давая ей сильно вспениваться, пока в приемник не перестанут поступать тяжелые капли бромэтана. Отделяют продукт от воды в делительной воронке, сливая под слой раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, затем промывают водой. Остатки воды удаляют хлоридом кальция в сухой колбе. Бромистый этил перегоняют в сухом приборе на водяной бане и собирают фракцию в интервале 36-40° С в заранее взвешенный приемник. Выход около 7.5 г (70%). Молекулярная масса 106.97, t<sub>кип.</sub> = 38.4° С, d = 1.4555, n<sup>20</sup> = 1.4239.

#### *Качественная реакция на галоген (проба Бельштейна)*

Медную проволоку прокаливают в пламени горелки до образования на поверхности оксида меди. После охлаждения конец проволоки смачивают бромистым этилом и вносят в пламя. Сначала сгорает углерод (светящееся пламя), затем испаряющиеся галогениды меди окрашивают пламя в яркий синезеленый цвет.

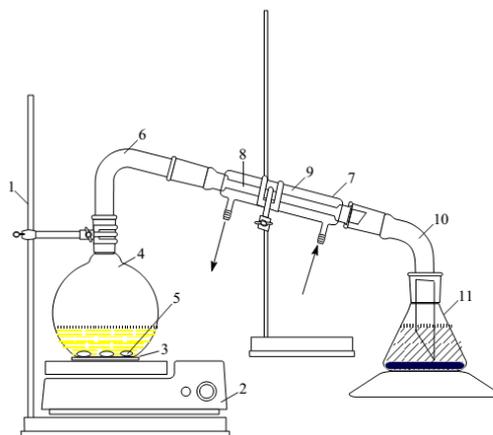


Рис. 39. Прибор для синтеза бромистого этила.

- 1 – штатив; 2 – электрическая плитка; 3 – асбестовая сетка;  
 4 – плоскодонная колба; 5 -кипятильные камешки («кипелки»);  
 6 – г-образная трубка; 7 – холодильник с водяным охлаждением; 8 – форштос;  
 9 – муфта холодильника; 10 – аллонж;  
 11 – приемник (пенициллиновая склянка) с холодной водой.

### Контрольные вопросы к работе “Синтез бромистого этила”

1. Общая характеристика реакций нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода: движущие силы реакции, нуклеофильные реагенты, уходящие группы, понятие о переходном состоянии, роль растворителя. Примеры реакций.
2. Механизмы реакций нуклеофильного замещения  $S_N1$  и  $S_N2$ .
3. Влияние на скорости механизм нуклеофильного замещения строения субстрата, природы нуклеофильного реагента, растворителя и природы уходящей группы.
4. Сравните подвижность галогенов в алкил-, винил- и аллил галогенидах.
5. Механизм и особенности замещения гидроксильной группы на галоген в первичных, вторичных и третичных спиртах.
6. Стереохимия реакций  $S_{N1}$  и  $S_{N2}$ .
7. Конкуренция между реакциями нуклеофильного замещения и реакциями элиминирования. Влияние условий проведения реакции на соотношение этих процессов.
8. Возможности протекания побочных реакций в ходе получения бромистого этила и методы их подавления.

Приложение 1. Форма для ведения лабораторного журнала.

Название продукта:

Брутто-формула:

M =

свойства: T <sub>пл</sub> =	°C	Теоретический выход	г
T <sub>кип</sub> =	°C/ мм	Достигнутый от теоретического	г, %
Другие:		Достигнутый от методики	г, %

Свойства соединения согласно данным, приведенным в литературе:

Схема синтеза и уравнение реакции:

Реагент	Брутто-форм.	M	d	V <sub>m</sub>	m (V)	n
Используемые растворители						
Название	Кол-во	Свойства и метод очистки				



### Ход работы

1. В круглодонной колбе смешать 8 мл спирта с 7 мл воды и при помешивании и охлаждении проточной водой постепенно прилить 15 мл концентрированной серной кислоты.
  2. Смесь охладить до комнатной температуры и добавить при перемешивании 12 г тонко растертого в ступке бромида калия.
  3. Собрать установку по предложенной схеме, приемник заполнить водой со льдом так, чтобы носик алонжа был погружен вводу.
  4. Нагревать реакционную смесь на электроплитке до тех пор, пока в приемник не перестанут поступать тяжелые маслянистые капли бромистого этила. Если реакционная масса начинает сильно пениться, нагревание необходимо на время прекратить.
  5. По окончании реакции бромистый этил отделить от воды в делительной воронке, измерить его объем и провести пробу Бельштейна (качественная реакция на галогены), после чего перенести собранный бромистый этил в склянку для хранения, посуду вымыть и сдать лаборанту.
  6. *Проба Бельштейна:* конец медной проволоки, свернутый в петлю, прокалить в пламени спиртовки до исчезновения зеленоватого окрашивания пламени (поверхность проволоки при этом покрывается черным налетом оксида меди). После охлаждения нанести на прокаленную проволоку исследуемое вещество и вновь нагреть в пламени спиртовки. Если вещество содержит галогены, пламя окрашивается в зеленый цвет. Эта реакция основана на том, что галогенопроизводные при нагревании с медью образуют летучие галогениды меди, окрашивающие пламя в зеленый цвет. Проба очень чувствительна, но не позволяет установить, какой именно галоген входит в состав вещества, ее также нельзя использовать для обнаружения галогенов в соединениях, имеющих одновременно азотсодержащие заместители, так как они тоже окрашивают пламя.
- Для сравнения можно провести пробу Бельштейна с другими веществами, содержащими галогены (например, с хлороформом, четырех хлористым углеродом и др.).

### **Опыт 2. Свойства хлороформа**

Задание: 1) изучить свойства хлороформа, 2) во всех реакциях отметить наблюдаемые изменения, 3) сделать вывод о гидролитической устойчивости хлороформа и его стабильности при хранении, 4) написать уравнения всех реакций.

Реактивы и оборудование: хлороформ, дист. вода, растворы резорцина, NaOH, AgNO<sub>3</sub>, KI, крахмала, HNO<sub>3</sub>, аммиака (конц.), KMnO<sub>4</sub>; универсальная индикаторная бумага, 7 пробирок, держатель для пробирок, спиртовка, пипетка, медная проволока.

## Выполнение опыта

### 1. Проба Бельштейна

Медную проволоку, на конце свернутую в петлю, прокалить в пламени спиртовки до исчезновения зеленоватого окрашивания пламени. После охлаждения нанести на проволоку каплю хлороформа и вновь нагреть в пламени спиртовки.

### 2. Цветная реакция

В пробирку налить 2 капли раствора резорцина, четыре капли раствора NaOH, две капли хлороформа и нагреть. Отметить изменение окраски раствора.

### 3. Определение чистоты хлороформа

а) обнаружение хлористого водорода: поместить в пробирку 2 капли хлороформа, три капли дистиллированной воды и одну каплю раствора нитрата серебра, встряхнуть содержимое пробирки; отметить изменения;

б) обнаружение свободного хлора: поместить в пробирку три капли хлороформа, пять капель дистиллированной воды, одну каплю раствора иодистого калия и встряхнуть содержимое пробирки. Если изменение окраски слоя хлороформа выражено не явно, добавить каплю раствора крахмала.

### 4. Взаимодействие хлороформа со щелочью

Поместить в пробирку 6-8 капель хлороформа, 2-3 мл раствора щелочи и осторожно нагреть смесь до кипения, часто встряхивая. Полученный однородный раствор (гидролизат) охладить, разделить на 3 пробирки и выполнить следующие операции:

а) в первую пробирку добавить несколько капель разбавленной азотной кислоты до кислой реакции (по универсальной индикаторной бумаге) и несколько капель раствора нитрата серебра;

б) в отдельной пробирке к 0,5 мл раствора нитрата серебра прибавить по каплям концентрированный водный раствор аммиака до растворения первоначально образующегося осадка, в полученный раствор добавить вторую порцию гидролизата;

в) в третью пробирку добавить несколько капель раствора перманганата калия.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №12

### РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

#### 1,2-Дибромэтан

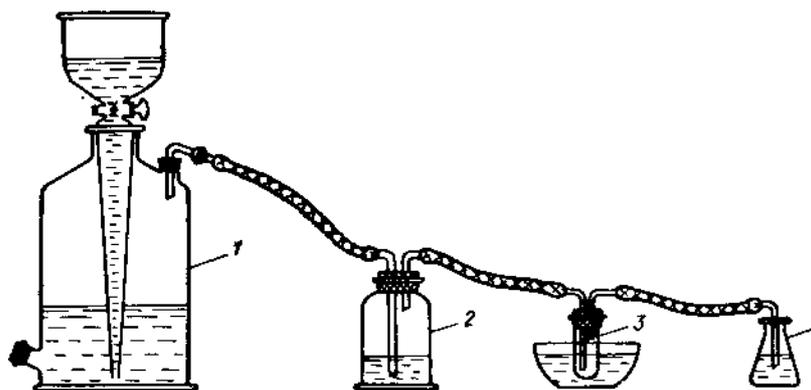


Реактивы:

Этилен 4 л, едкий натр, 10%-ный раствор, бром 9,3 г (3 мл, 0,058 г-мол), хлористый кальций

Бромирование этилена осуществляют на установке, изображенной на рис. 50. В пробирку помещают 3 мл брома и наливают слой воды в 2 см (для уменьшения потерь брома за счет испарения). Пробирку охлаждают в ледяной воде и при этой температуре через бром при энергичном встряхивании пробирки пропускают ток этилена с такой скоростью, чтобы проскок газа в запорную

склянку был небольшим. Бромирование заканчивается тогда, когда весь взятый для реакции бром полностью обесцветится. Сырой дибромэтан промывают в делительной воронке раствором едкого натра и несколько раз водой. После высушивания хлористым кальцием продукт перегоняют из маленькой колбы Вюрца, собирая фракцию с т. кип. 130—132° С. Выход около 7,5 г (65— 80% теоретического), чистый 1,2-дибромэтан имеет т. кип. 131,5° С, т. пл. 10° С,  $d_4^{20}$  1,5379.



**Рис. 40. Установка для бромирования этилена.**

1-газометр; 2-промивная склянка; 3-реакционная пробирка; 4-запорная склянка. Через бром при энергичном встряхивании пробирки пропускают ток этилена с такой скоростью, чтобы проскок газа запорную склянку был небольшим. Бромирование заканчивается тогда, когда весь взятый для реакции бром полностью обесцветится. Сырой дибромэтан промывают в делительной воронке раствором едкого натра и несколько раз водой. После высушивания хлоридным кальцием продукт перегоняют из маленькой колбы Вюрца, собирая фракцию с т. кип. 130-132°С. Выход около 7,5 г (65-80% теоретического), чистый 1,2-дибромэтан имеет т. кип. 131,5°С, т. пл. 10°С.

### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №13 ХАРАКТЕРНЫЕ РЕАКЦИИ АЛКАНОЛОВ ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

К органическим гидроксисоединениям относятся вещества, которые содержат в молекулах одну или более гидроксильных групп  $-OH$ , связанных с углеводородным радикалом.

В зависимости от характера углеводородного радикала эти соединения подразделяются на две большие группы: спирты  $R-OH$  и фенолы  $Ar-OH$ , где  $R$  – *алкил* (алифатический углеводородный радикал со свободной валентностью при насыщенном  $sp^3$ -атоме углерода);  $Ar$  – *арил* (ароматический радикал, свободная валентность которого принадлежит  $sp^2$ -атому углерода бензольного кольца, например, радикал *фенил*  $-C_6H_5$ ).

Радикал бензил  $C_6H_5-CH_2-$  является *арилалкилом* (свободная валентность находится при насыщенном атоме углерода), поэтому соединение  $C_6H_5-CH_2-OH$  относится к спиртам.

### Общая характеристика спиртов

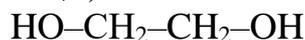
- *Спирты – производные углеводородов, молекулы которых содержат одну или несколько гидроксильных групп –ОН, связанных с насыщенными ( $sp^3$ ) атомами углерода.*

**Общая формула класса спиртов  $R-OH$ , где  $R$  – алкил (Alk).**

**Классификация** спиртов основана на трех структурных признаках.

1. По числу гидроксильных групп спирты подразделяются на:

- *одноатомные* (одна группа –ОН), простейший представитель – метанол  $CH_3-OH$ ;
- *многоатомные* (две и более групп –ОН). Например: двухатомный спирт – *этиленгликоль* (этандиол-1,2)



**трехатомный спирт – *глицерин* (пропантриол-1,2,3)**



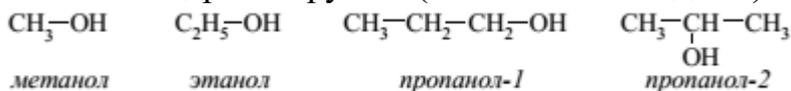
Спирты с двумя ОН-группами при одном и том же атоме углерода  $RCH(OH)_2$  и  $R_2C(OH)_2$  неустойчивы. Подобно угольной кислоте ( $O=C(OH)_2 \rightleftharpoons CO_2 + H_2O$ ) они легко отщепляют воду и превращаются, соответственно, в альдегиды  $R-CH=O$  или кетоны  $R_2C=O$ . Трехатомные спирты  $R-C(OH)_3$  не существуют.

2. В зависимости от того, с каким атомом углерода (первичным, вторичным или третичным) связана гидроксильная группа, различают спирты: *первичные*  $R-CH_2-OH$ , *вторичные*  $R_2CH-OH$ , *третичные*  $R_3C-OH$ .

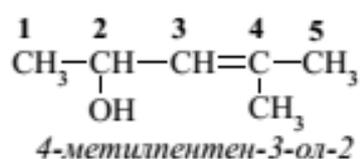
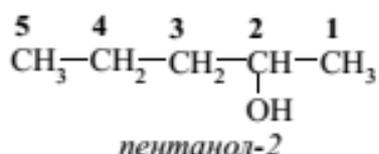
3. По строению углеводородных радикалов, связанных с атомом кислорода, спирты подразделяют на: *предельные* – алканола (например,  $CH_3CH_2-OH$ ) и циклоалканола (циклогексанол  $C_6H_{11}-OH$  и др.); *непредельные* – алкенола ( $CH_2=CH-CH_2-OH$ ), алкинола ( $CH \equiv C-CH_2-OH$ ), циклоалкенола и т.п.; *ароматические* (например,  $C_6H_5CH_2-OH$ ).

Непредельные спирты с ОН-группой при  $sp^2$ - или  $sp$ -атоме углерода (т.е. атоме, соединенном с другим атомом двойной или тройной связью) очень неустойчивы. Например, виниловый спирт  $CH_2=CH-OH$  сразу же изомеризуется в уксусный альдегид  $CH_3-CO$  (см. 1.3.2.1).

**Номенклатура.** Названия спиртов по заместительной номенклатуре ИЮПАК состоят из названия соответствующего углеводорода, суффикса *-ол* и цифры, указывающей положение гидроксигруппы (если это необходимо).



Нумерация главной углеродной цепи ведется от конца, ближайшего к ОН-группе.



Цифра, отражающая местоположение ОН-группы, в русском языке обычно ставится после суффикса *-ол*. Это разгружает словесную часть названия от цифр (на- пример, 2-метилбутанол-1). В англоязычной литературе цифру ставят перед названием главной цепи: 2-метил-1-бутанол. Правила ИЮПАК разрешают учитывать особенности национального языка.

В названиях многоатомных спиртов (*полиолов*) положение и число гидроксильных групп указывают соответствующими цифрами и суффиксами -*диол* (две ОН-группы), -*триол* (три ОН-группы) и т.д.

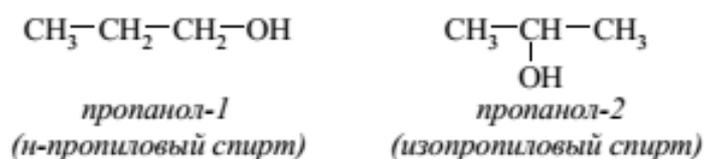
По радикально-функциональной номенклатуре ИЮПАК названия одноатомных спиртов производят от названий радикалов с добавлением слова **спирт** (название класса): *метиловый спирт, этиловый спирт, n-пропиловый спирт, изопропиловый спирт*.

Не следует давать названия, в которых смешаны обе номенклатуры: *изопропанол, трет-бутанол* и т.п. (т.к. нет соответствующих углеводородов – *изопропан* или *трет-бутан*). Правильные названия этих соединений: *изопропиловый спирт* или *пропанол-2, трет-бутиловый спирт* или *2-метилпропанол-2*.

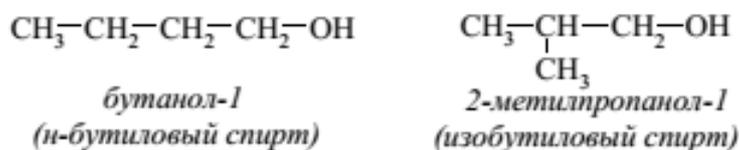
**Изомерия. В ряду спиртов проявляются различные виды изомерии.**

*Структурная изомерия:*

- изомерия положения ОН-группы (начиная



- изомерия углеродного скелета (начиная с C<sub>4</sub>)



- межклассовая изомерия с простыми эфирами (начиная с C<sub>2</sub>)



cC<sub>3</sub>)

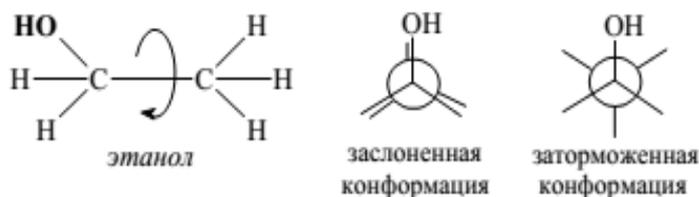
*Прост*

*ранственная изомерия.* Для спиртов, в молекулах которых имеется асимметрический углеродный атом (т.е. атом, связанный с четырьмя разными заместителями), характерна *оптическая изомерия* (например, для бутанола-2



Алкенолы типа R-CH=CH-CH<sub>2</sub>OH проявляют *цис-транс*-изомерию относительно двойной связи.

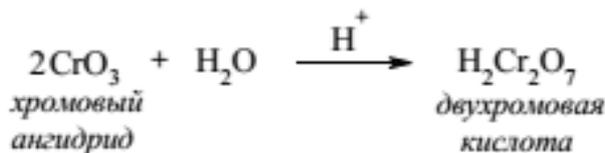
Следует также иметь в виду, что за счет внутримолекулярного вращения по σ-связям C-C и C-O спиртам свойственна конформационная изомерия. Например:



### Качественные реакции

Реакции качественного определения различных гидроксильных соединений основаны на их отличительных химических свойствах, которые рассмотрены в предыдущих разделах.

Первичные и вторичные спирты можно определить, действуя хромовым ангидридом CrO<sub>3</sub> в водном растворе серной кислоты. Хромовый ангидрид с раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> образует двуххромовую кислоту (оранжевая окраска):



**Первичные и вторичные спирты** окисляются двуххромовой кислотой в течение нескольких секунд. При этом раствор мутнеет и из оранжевого становится голубовато-зеленым за счет восстановления ионов Cr<sub>2</sub>O<sup>2-</sup> в ионы Cr<sup>3+</sup>. С третичными спиртами, более устойчивыми к окислению, эта реакция не идет.

Первичные, вторичные и третичные спирты различают по взаимодействию с концентрированной соляной кислотой в присутствии безводного ZnCl<sub>2</sub> (проба Лукаса):



Внешним признаком реакции служит расслоение реакционной смеси в случае образования хлоруглеводорода RCl, представляющего собой масляобразное нерастворимое вещество.

<i>Третичный спирт:</i>	мгновенная реакция; выделение тепла; немедленное расслоение.
<i>Вторичный спирт:</i>	реакция происходит не мгновенно, а в течение 5 мин; выделения тепла не наблюдается; расслоение происходит в течение 5 мин, но не более.
<i>Первичный спирт:</i>	реакция не происходит даже при стоянии в течение часа при комнатной температуре.

Эти различия объясняются уменьшением активности спиртов в реакциях замещения ОН-группы в ряду: третичные > вторичные > первичные.

### Экспериментальная часть

**Опыт 1.** Растворимость спиртов в воде и отношение к индикаторам

**Задание:** 1) изучить растворимость различных спиртов в воде, объяснить изменение растворимости на основании анализа свойств гидроксигруппы и углеводородного радикала, сделать вывод; 2) при помощи универсальной индикаторной бумаги определить рН растворов спиртов, по результатам опыта сделать вывод об их кислотности или основности.

**Реактивы и оборудование:** этиловый спирт, изопропиловый спирт, бутиловый спирт, изоамиловый спирт, глицерин, дист. вода, пипетка, 5 пробирок, универсальная индикаторная бумага.

#### Выполнение опыта

1. В пять пробирок поместить по 1 мл воды и прибавить по 0,5 мл каждого из спиртов.

2. На полоску индикаторной бумаги нанести по капле полученных растворов, отметить, происходит ли изменение окраски индикатора.

**Опыт 2.** Обнаружение присутствия воды в спирте

**Задание:** определить, присутствует ли вода в исследуемом спирте, привести уравнение реакции, на которой основано определение.

**Реактивы и оборудование:** этиловый спирт (ректификат),  $\text{CuSO}_4$  (безводный), пипетка, пробирка, держатель, спиртовка.

**Выполнение опыта:** в сухую пробирку поместить немного порошка безводного сульфата меди (на кончике шпателя) и добавить 2 мл этилового спирта, смесь встряхнуть и подогреть. По изменению окраски сульфата меди сделать вывод о наличии воды в спирте.

**Опыт 3.** Образование глицерата меди

**Задание:** 1) провести реакцию образования глицерата меди, написать уравнения реакций; 2) сделать вывод о кислотности многоатомных спиртов, сравнить ее с кислотностью одноатомных спиртов.

**Реактивы и оборудование:** глицерин, растворы  $\text{CuSO}_4$  (0,2 н),  $\text{NaOH}$  (2 н), пипетка, пробирка.

**Выполнение опыта:** поместить в пробирку по 4 капли растворов сульфата меди и гидроксида натрия, перемешать, к выпавшему осадку добавить 2 капли глицерина и взболтать.

**Опыт 4.** Взаимодействие изоамилового спирта с серной кислотой

**Задание:** 1) провести реакцию изоамилового спирта с серной кислотой, отметить изменение растворимости в воде продукта реакции по сравнению с исходным спиртом; 2) написать уравнение реакции, сделать выводы.

**Реактивы и оборудование:** изоамиловый спирт,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.), дист. вода, пипетка, 2 пробирки.

**Выполнение опыта:** поместить в пробирку 4 капли серной кислоты и осторожно, при встряхивании и охлаждении, добавить 2 капли изоамилового

спирта. Полученную однородную жидкость оставить на 2-3 мин, затем 3-4 капли продукта поместить в пробирку с 5-6 каплями холодной воды.

**Опыт 5.** Окисление этилового спирта хромовой смесью

Задание: провести окисление этилового спирта хромовой смесью, написать уравнение реакции, сделать выводы.

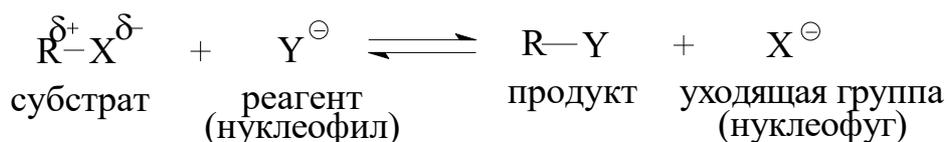
**Реактивы и оборудование:** этиловый спирт, растворы  $H_2SO_4$  (2 н) и  $K_2Cr_2O_7$  (0,5 н), пипетка, пробирка с держателем, спиртовка.

**Выполнение опыта:** в сухую пробирку поместить 2 капли этилового спирта, добавить 1 каплю серной кислоты и 2 капли дихромата калия. Оранжевый раствор *осторожно* нагревать на пламени спиртовки до начала изменения окраски на синевато-зеленую (*при перегреве может произойти выброс реакционной массы из-за резкого вскипания образующегося низкокипящего ацетальдегида*). Обратить внимание на появление характерного запаха уксусного альдегида (запах прелых или моченых яблок).

**ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №14**  
**РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ У НАСЫЩЕННОГО**  
**АТОМА УГЛЕРОДА С  $sp^3$ -ГИБРИДИЗОВАННЫМИ ОРБИТАЛЯМИ.**  
**ФАКТОРЫ, ВЛИЮЩИЕ НА МЕХАНИЗМ И СКОРОСТЬ**  
**НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В АЛИФАТИЧЕСКОМ РЯДУ**

**Общая характеристика  $S_N$ -реакций.**

Реакции нуклеофильного замещения представляют собой распространенный тип взаимодействия в химии производных углеводородов. Эти реакции могут быть представлены в общем виде следующим уравнением:



В приведенном уравнении R – это углеводородный радикал, а X – электроноакцепторная группа, поляризующая связь C–X в исходном соединении таким образом, что на атоме углерода образуется частичный положительный заряд. В роли таких заместителей выступают галогены, группы –OH, –OSO<sub>3</sub>H и другие.

В роли нуклеофильного реагента Y<sup>–</sup> могут выступать как анионы (Cl<sup>–</sup>, Br<sup>–</sup>, I<sup>–</sup>, CN<sup>–</sup>, NO<sub>2</sub><sup>–</sup>, HO<sup>–</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>–</sup>), так и нейтральные молекулы, содержащие в своем составе атомы с неподеленными электронными парами, например H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, ROH, RNH<sub>2</sub> и другие.

Исследование кинетики реакций нуклеофильного замещения при насыщенном атоме углерода показало, что большинство реакций можно разделить на два типа.

К первому типу относятся реакции мономолекулярного замещения ( $S_N1$ ), скорость которых зависит только от концентрации субстрата:

$$V = k_1 [\text{RX}].$$

Механизм  $S_N1$ -реакций включает две стадии. В наиболее медленной стадии участвует только молекула субстрата, которая диссоциирует по связи R–X на ионы:



В следующей стадии происходит быстрое взаимодействие образовавшегося карбокатиона (R<sup>+</sup>) с нуклеофильным реагентом (Y<sup>–</sup>), приводящее к образованию конечного продукта:



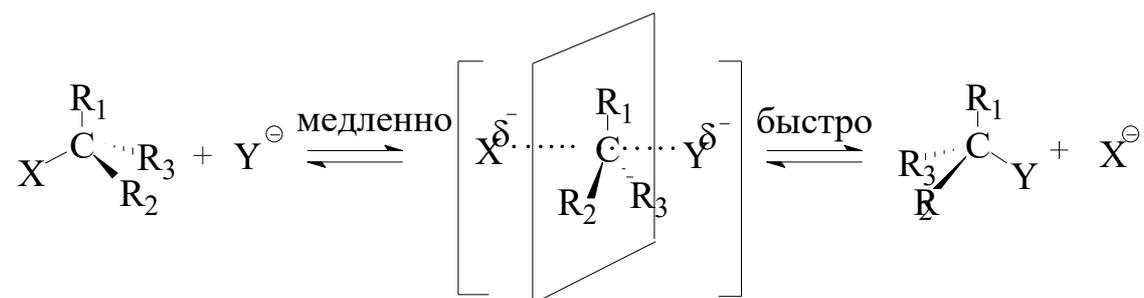
Карбокатионы имеют плоское строение, т.к. положительно заряженный C-атом переходит в  $sp^2$ -гибридное состояние. Атака же реагента равновероятна с обеих сторон плоскости  $\sigma$ -связей карбокатиона. Поэтому, если в исходном соединении

атом углерода, связанный с X был асимметрическим, а соединение являлось оптически активным, то в результате S<sub>N</sub>1-реакции будет наблюдаться *рацемизация* – исчезновение оптической активности, вследствие образования эквимольных количеств энантиомерных продуктов.

Ко второму типу относятся реакции бимолекулярного замещения (S<sub>N</sub>2), скорость которых зависит как от концентрации субстрата, так и от концентрации реагента:

$$V = k_2 [RX] [Y^-].$$

В этом процессе происходит синхронный разрыв связи C–X и образования связи C–Y. Но реализуются S<sub>N</sub>2-реакции только тогда, когда атака нуклеофила по электрофильному центру субстрата приходится с «тыла» от уходящей группы. В переходном состоянии атом углерода проходит через состояние sp<sup>2</sup>-гибридизации, причем p-орбиталь этого атома осуществляет одновременную связь, как с уходящей группой X, так и с нуклеофилом Y<sup>-</sup>. Механизм S<sub>N</sub>2-реакций является одностадийным и может быть представлен следующей схемой:



В результате S<sub>N</sub>2-реакций оптическая активность хиральных субстратов не исчезает, а наступает *обращение конфигурации* – реакционный центр меняет свою конфигурацию на противоположную (R-конфигурацию на S или наоборот – S- на R-конфигурацию).

Реакции, протекающие исключительно по S<sub>N</sub>1- и S<sub>N</sub>2-механизмам представляют собой идеальные случаи, которые осуществляются редко. Большинство реакций нуклеофильного замещения относится к некоторому промежуточному типу, который можно, весьма приближенно, представить как совокупность S<sub>N</sub>1 и S<sub>N</sub>2 процессов, причем доля каждого из них для разных реакций различна.

Преимущественное протекание реакций нуклеофильного замещения по тому или иному механизму зависит от целого ряда факторов, главными из которых являются:

- 1) строение субстрата;
- 2) влияние среды (растворителя);
- 3) природа уходящей группы (нуклеофуга);
- 4) природа нуклеофильного реагента и др.

Наиболее существенное влияние на протекание реакции замещения зависит от характера атома углерода, с которым связана электроноакцепторная группа X.

В лимитирующей стадии S<sub>N</sub>1-реакций образуются карбокатионы, устойчивость которых изменяется в ряду:



Очевидно, что склонность субстратов к S<sub>N</sub>1-реакциям будет уменьшаться в аналогичной последовательности.

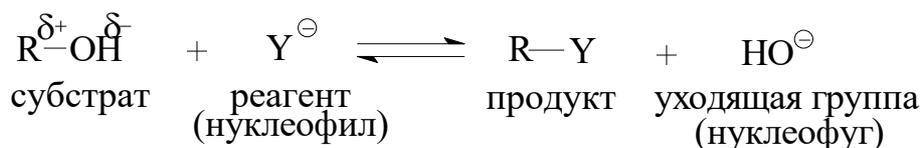
Для осуществления переходного состояния S<sub>N</sub>2-реакций наличие объёмных заместителей вокруг реакционного атома углерода является неблагоприятным фактором, так как это затрудняет подход нуклеофильного реагента к атому углерода с противоположной стороны от связи С-Х («атака с тыла»). Поэтому реакции S<sub>N</sub>2 реализуются предпочтительно при первичных и вторичных атомах углерода, но не при третичных.

Вторым по значимости фактором является тип растворителя, в котором осуществляют реакцию. Диссоциация соединений на ионы (реакция S<sub>N</sub>1) возможна только в том случае, если образующиеся частицы могут быть сольватированы. Чтобы сольватировать и катионы, и анионы, растворитель одновременно должен обладать нуклеофильными и электрофильными свойствами. Такими растворителями являются *протонные* растворители, к числу которых относятся вода, спирты, карбоновые кислоты, жидкий аммиак и другие сильно ассоциированные жидкости. Благодаря свободным электронным парам, они могут стабилизировать катионы, а с помощью водородных связей повышают устойчивость анионов. Поэтому в тех случаях, когда желательно сдвинуть реакцию в сторону S<sub>N</sub>1-механизма, следует применять растворители именно такого рода.

Растворители типа эфира, ацетона, диоксана, диметилформамида, диметилсульфоксида, тетрагидрофурана, ацетонитрила и другие *апротонные* растворители, не способны к образованию водородных связей и поэтому не могут стабилизировать анионы. Следовательно апротонные растворители не благоприятствуют реакциям S<sub>N</sub>1. Но при S<sub>N</sub>2-реакциях в лимитирующей стадии анионов не возникает, и поэтому такие реакции могут протекать в апротонных растворителях.

### Алкилирование спиртами.

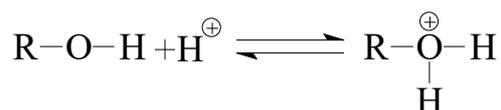
Важное место в органическом синтезе имеют реакции замещения гидроксильной группы спиртов. Эти реакции могут быть представлены в виде следующей схемы:



Реакции замещения гидроксильной группы спиртов дают возможность получить галогенпроизводные углеводородов, простые эфиры и др. Формально уходящей

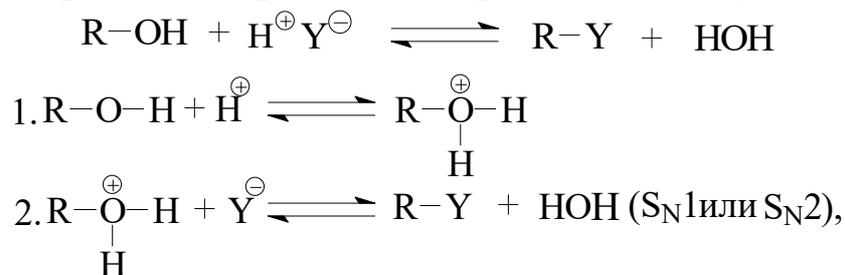
группой в S<sub>N</sub>-реакциях спиртов должен быть анион HO<sup>-</sup>. Однако гидроксильный анион является невыгодной уходящей группой, так как это частица с большой энергией. Поэтому прямое вытеснение этой группы нуклеофильным реагентом энергетически невыгодно.

Реакции нуклеофильного замещения для спиртов чаще всего протекают в условиях кислотного катализа. Роль кислоты заключается в активации субстрата. В случае использования протонной кислоты происходит протонирование субстрата:



В образовавшемся катионе оксония создаются более благоприятные условия для S<sub>N</sub>-реакций, так как в роли уходящей группы выступает бедная энергией молекула воды. Увеличение эффективного заряда на атоме углерода содействует атаке нуклеофила.

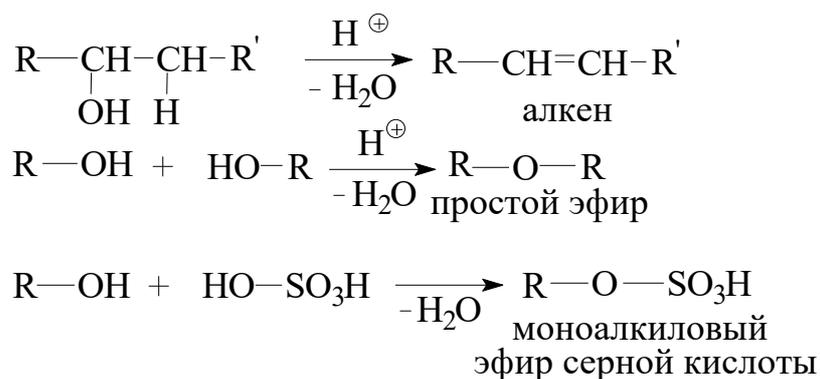
Общую схему S<sub>N</sub>-реакций спиртов можно представить следующим образом:



где H<sup>+</sup>Y<sup>-</sup> = HCl, HBr, HI, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> и т.д.

Экспериментальные данные показывают, что для первичных спиртов характерен S<sub>N</sub>2-механизм, а спирты бензильного и аллилового типа, а также вторичные и третичные алифатические спирты реагируют по мономолекулярному механизму S<sub>N</sub>1.

Нуклеофильное замещение гидроксильной группы у спиртов сопровождается рядом побочных реакций, таких как отщепление молекулы воды с образованием алкенов (реакция элиминирования), образование простых диалкиловых эфиров и сложных эфиров кислородсодержащих минеральных кислот, применяемых в качестве катализаторов. Например:



Все реакции, протекающие по указанной выше схеме обратимы. Для увеличения выхода продукта реакции необходимо сместить равновесие либо взяв одно из исходных веществ в большом избытке, либо удаляя один из продуктов реакции по мере его образования.

### **Контрольные теоретические вопросы к беседе по синтезу**

1. Какие реакции называют реакциями алкилирования? К какому типу реакций они относятся? Для каких субстратов характерны такие реакции?
2. Какое алкилирующее средство используется в синтезе? Сравните его активность с другими алкилирующими средствами. Изменяется ли активность субстрата перед началом реакции? Если да, то как это делается?
3. Какое вещество в синтезе выступает в роли нуклеофила? Оцените его нуклеофильность. Используется ли катализатор для повышения нуклеофильности реагента? Если да, то поясните как он действует.
4. Будет ли обратимой реакция, лежащая в основе синтеза? Какие способы смещения равновесия в химических реакциях Вам известны? Какой из них реализуется в синтезе?
5. При какой температуре проводится реакция? Какие реакции конкурируют с нуклеофильным замещением при алкилировании? Как уменьшить их вклад в синтезе.

### **Синтезы Этилбромид, пропилбромид, изопропилбромид, *n*-бутилбромид, изоамилбромид, гексилбромид**

**Внимание!** При выполнении синтеза необходимо соблюдать правила безопасной работы с концентрированной серной кислотой.

*Приготовление смеси реагирующих веществ.* В круглодонной колбе объемом 250 мл смешивают 0,73 моль соответствующего спирта и 35 мл воды (для уменьшения вероятности протекания побочных реакций и потери образующегося бромоводорода). К полученному раствору при постоянном перемешивании и охлаждении в водяной бане порциями приливают 75 мл серной кислоты (тяга!). После охлаждения смеси до 20°C к ней добавляют 60 г тонкорастертого бромида калия.

*Осуществление реакции.* Колбу соединяют с насадкой Вюрца и холодильником Либиха, к которому присоединяют аллонж (рис. П5). Приемником служит коническая колба на 200 мл, в которую наливают воду со льдом (в случае высококипящих алкилбромидов лед можно не добавлять) и погружают кончик аллонжа. Реакционную смесь осторожно нагревают, следя за тем, чтобы не происходило сильного вспенивания. В случае бурного протекания реакции нагревание прекращают до исчезновения пены. Реакционную смесь продолжают нагревать, пока в приемник перестанут поступать тяжелые маслянистые капли алкилбромида.

*Выделение продукта реакции и его предварительная очистка.* Если алкилбромид содержит примеси брома (желтый цвет), то сначала бром восстанавливают, добавляя немного тиосульфата натрия или сульфита натрия до исчезновения окраски брома. Далее содержимое приемника переносят в делительную воронку, сливают алкилгалогенид (нижний слой), верхний (водный) отбрасывают и, поместив продукт снова в делительную воронку, промывают его водой. Для высушивания алкилгалогенид помещают в сухую коническую колбу на 50 мл, добавляют к нему осушитель (безводные хлорид кальция или сульфат натрия), закрывают пробкой, перемешивают и оставляют на 20–30 минут. При высушивании мутный продукт становится прозрачным.

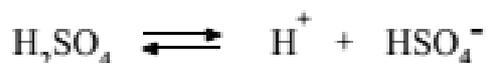
*Окончательная очистка.* После высушивания продукт отделяют от кристаллогидрата декантацией и перегоняют: низкокипящие алкилбромиды из колбы с дефлегматором (см. рис. П.5), а высококипящие из колбы Вюрца (рис. П.2). Продукт собирают в сухой приемник, помещенный в ледяную баню (в случае алкилбромидов с  $T_{\text{кип}} > 100^\circ\text{C}$  охлаждать приемник не требуется). Отбирают фракцию с  $T_{\text{кип}}$ : этилбромид – 37–40°C ( $n_D^{20}$  1,4235); *n*-пропилбромид – 68–71°C ( $n_D^{20}$  1,4336); изопропилбромид – 56–59°C ( $n_D^{20}$  1,4250); *n* бутилбромид – 100–104°C ( $n_D^{20}$  1,4390), изоамилбромид – 119–120°C ( $n_D^{20}$  1,4420), гексилбромид – 154–156°C ( $n_D^{20}$  1,4478). Выход 70% .

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №15

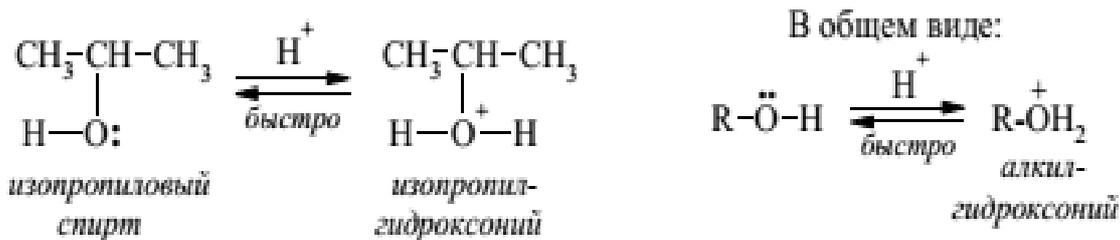
### СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ СПИРТОВ ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

**Механизм нуклеофильного замещения в спиртах** рассмотрим на примере реакции изопропилового спирта (пропанола-2) с газообразным  $\text{HBr}$  в присутствии катализатора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Кислотный катализатор необходим для преобразования плохой уходящей группы  $\text{OH}$  в хорошую уходящую группу – молекулу воды. Как сильная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  служит источником (донором) протонов:



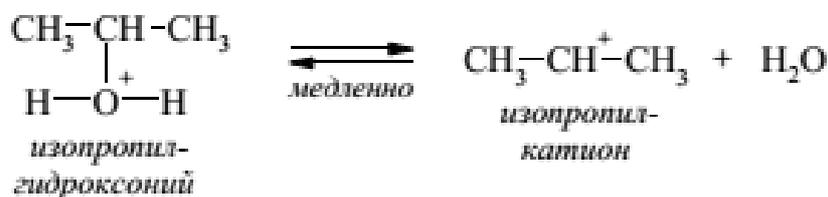
Спирты являются слабыми основаниями (акцепторами протона) за счет одной из неподеленных электронных пар атома кислорода. Поэтому в присутствии сильной кислоты происходит протонирование спирта (образование донорно-акцепторной связи  $\text{O-H}$ ):



Далее реакция может идти по одному из двух возможных механизмов – S<sub>N</sub>1 – мономолекулярное нуклеофильное замещение или S<sub>N</sub>2 – бимолекулярное нуклеофильное замещение.

**Механизм S<sub>N</sub>1.** По этому механизму реакция идет в две стадии.

**Стадия 1.** Катион алкилгидроксония, отщепляя воду, превращается в карбокатион:



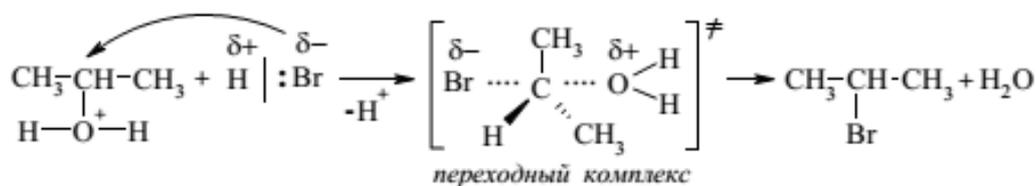
Роль кислоты, таким образом, заключается в превращении OH-группы в H<sub>2</sub>O, которая отщепляется легче, чем анион HO<sup>-</sup>.

**Стадия 2.** Карбокатион вызывает гетеролитический разрыв связи в галогеноводороде и присоединяет галогенид-анион с образованием конечного продукта:



Освободившийся ион H<sup>+</sup> идет на протонирование новых молекул спирта. Стадия 1 является лимитирующей. Поскольку в ней участвует только одна частица (протонированная молекула спирта), реакция считается мономолекулярной (мономолекулярное нуклеофильное замещение).

**Механизм S<sub>N</sub>2.** Практически одновременно происходит отщепление воды и присоединение галогена (без образования карбокатиона). Реакция идет в одну стадию с участием обоих реагентов.



В общем случае механизм нуклеофильного замещения зависит от строения реагентов и условий реакции. Для первичных спиртов предпочтительней механизм S<sub>N</sub>2, а для третичных – S<sub>N</sub>1. Вторичные спирты занимают промежуточное положение: механизм реакции зависит от условий ее проведения и может быть смешанным.

На лимитирующей стадии в механизме  $S_N1$  происходит образование карбокатиона. Чем стабильнее этот катион, тем легче он образуется. Третичный катион  $R_3C^+$  стабильнее, чем вторичный  $R_2CH^+$  и, тем более, первичный  $RCH^+$  (три  $+I$ -эффекта алкильных групп  $R$  в третичном катионе, два – во вторичном и один – в первичном).

С другой стороны, энергия переходного состояния в механизме  $S_N2$  тем ниже, чем меньше пространственные препятствия для его достижения, т.е. чем меньше алкильных групп у атакемого атома углерода.

Таким образом, активность спиртов изменяется в следующем порядке:

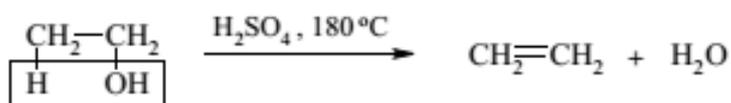
$S_N1$  третичные > вторичные > первичные >  $CH_3OH$

$S_N2$   $CH_3OH$  > первичные > вторичные > третичные.

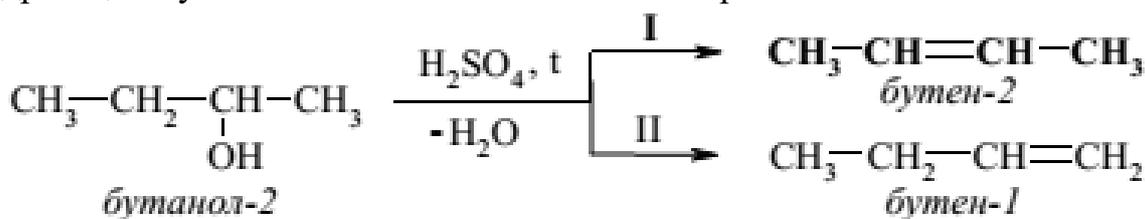
### Дегидратация спиртов

Отщепление воды от молекул спирта происходит при действии концентрированной серной кислоты и в зависимости от температуры может идти как внутримолекулярная или межмолекулярная реакция.

Внутримолекулярная дегидратация спиртов осуществляется при повышенной температуре и приводит к образованию алкенов (*ре-акция β-элиминирования*):

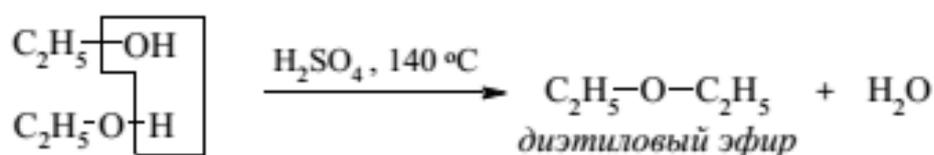


Для вторичных и третичных спиртов возможны различные направления реакции. В этом случае дегидратация идет преимущественно по *правилу Зайцева*: водород отщепляется от менее гидрогенизированного атома углерода (т.е. образуется более замещенный по двойной связи алкен). Например, при дегидратации бутанола-2 основным является направление I:



Легкость внутримолекулярной дегидратации спиртов уменьшается в ряду: третичные > вторичные > первичные.

**Межмолекулярная дегидратация спиртов** происходит при более низкой температуре, чем внутримолекулярная реакция:



Отщепление молекулы воды от двух молекул спирта с образованием простого эфира является реакцией *нуклеофильного замещения*. При взаимодействии первичных спиртов с концентрированной серной кислотой

первоначально образуется неполный сложный эфир – этилсерная кислота. Реакция образования этилсерной кислоты экзотермична и обратима. Спирт, взятый в избытке, взаимодействует с этилсерной кислотой при нагревании до 130-140°C, при этом регенерируется серная кислота и образуется простой эфир.

Активность спиртов при межмолекулярной дегидратации:



Реакции элиминирования и нуклеофильного замещения могут протекать одновременно и конкурировать между собой. Изменение условий (в данном случае, температуры) позволяет осуществить преимущественно одну из этих реакций. Важным фактором является и строение спирта. Для третичных спиртов легче идет внутримолекулярная дегидратация (элиминирование), а для первичных – межмолекулярная (замещение).

### **Простые эфиры**

• Простыми эфирами называются органические вещества, молекулы которых состоят из углеводородных радикалов, соединенных атомом кислорода: R–O–R', где R и R' - различные или одинаковые радикалы.

Простые эфиры рассматриваются как производные спиртов. Названия этих соединений состоят из названий радикалов и слова *эфир* (название класса). Для симметричных эфиров ROR используется приставка *ди-* перед названием радикала, а в названиях несимметричных эфиров ROR' радикалы указываются в алфавитном порядке. Например, CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>- диметиловый эфир; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>3</sub>- метилэтиловый эфир.

Симметричные простые эфиры R–O–R получают при межмолекулярной дегидратации спиртов.

Эфиры несимметричного строения R–O–R' образуются при взаимодействии галогенуглеводорода и алкоголята (*синтез Вильямсона*). Например, метилэтиловый эфир можно получить из хлорметана и этилата натрия:



В этой реакции происходит нуклеофильное замещение галогена (Cl<sup>-</sup>) на алкоксигруппу (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>).

Простые эфиры имеют более низкие температуры кипения и плавления, чем изомерные им спирты. Они практически не растворяются в воде. Это объясняется тем, что простые эфиры не образуют ассоциирующих водородных связей, так как в их молекулах отсутствуют полярные связи O–H.

Простые эфиры - малоактивные соединения, они значительно менее реакционноспособны, чем спирты. Хорошо растворяют многие органические вещества и поэтому часто используются как инертные растворители при проведении реакций, для экстракции и перекристаллизации.

Характерные химические свойства простых эфиров:

• разложение под действием концентрированных иодоводородной или бромоводородной кислот



## ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### Опыт 1. Образование диэтилового эфира

**Задание:** провести реакцию образования диэтилового эфира, написать все уравнения и механизмы реакций, сделать выводы.

**Реактивы и оборудование:** этиловый спирт,  $H_2SO_4$  конц., мерный цилиндр, пипетка, пробирка, спиртовка.

**Выполнение опыта**

Смешать в пробирке 1 мл этилового спирта и 1 мл концентрированной серной кислоты (кислоту необходимо приливать к спирту небольшими порциями при взбалтывании). Сильно разогревшуюся смесь осторожно нагреть до начала кипения. При этом не обнаруживается ни образования густых паров, ни появления запаха эфира.

Погасить спиртовку, в нагретую смесь очень осторожно прилить еще 5-10 капель этилового спирта.

Сразу же появляется запах диэтилового эфира.

### Опыт 2. Обнаружение пероксидов в простых эфирах

**Задание:** 1) провести обнаружение пероксидов в диэтиловом эфире и ТГФ (тетрагидрофуране), сделать вывод об их наличии; 2) написать уравнения реакций образования пероксидов и реакций, лежащих в основе их обнаружения.

**Реактивы и оборудование:** диэтиловый эфир или ТГФ (чистый и не очищенный или долго хранившийся), растворы тиосульфата натрия (разб.), соли Мора  $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$  (2%), роданида калия или аммония (1%), иодида калия,  $H_2SO_4$  (2 н), мерный цилиндр, пипетка, 4 пробирки

**Выполнение опыта**

В две пробирки прилить по 1 мл раствора иодида калия, добавить по 2-3 капли серной кислоты. Если жидкость пожелтела, обесцветить ее добавлением 1-2 капель раствора тиосульфата натрия. Затем в одну пробирку прилить 1 мл чистого эфира, в другую – 1 мл неочищенного эфира, сильно встряхнуть и дать смесям отстояться. Через несколько минут сравнить окраску эфирного слоя в пробирках.

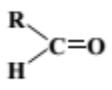
В две пробирки прилить по 1 мл соли Мора, добавить несколько капель раствора роданида калия или аммония (смесь должна быть бесцветной), в одну пробирку прилить 1 мл чистого эфира, в другую – 1 мл неочищенного эфира, сильно встряхнуть и дать смесям отстояться. Через несколько минут сравнить окраску водного слоя в пробирках.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №16 ХАРАКТЕРНЫЕ РЕАКЦИИ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

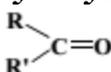
Альдегиды и кетоны – органические соединения, молекулы которых содержат карбонильную группу (оксогруппу)  $>C=O$ .

По наличию этой функциональной группы альдегиды и кетоны относят к карбонильным или оксосоединениям.

**Альдегиды** - органические соединения, в молекулах которых атом углерода карбонильной группы (карбонильный углерод) связан с атомом водорода.

Общая формула:  $R-CH=O$  или  ( $R = H, \text{ алкил, арил}$ )  
 Функциональная группа  $-CH=O$  называется альдегидной.

**Кетоны** - органические вещества, молекулы которых содержат карбонильную группу, соединенную с двумя углеводородными радикалами.

Общие формулы:  $R_2C=O, R-CO-R'$  или  ( $R, R' = \text{ алкил, арил}$ )

### Общая характеристика

**Классификация.** В зависимости от строения углеводородных радикалов карбонильные соединения подразделяют на *алифатические* (предельные и непредельные), *алициклические* и *ароматические*.

Кетоны, у которых карбонильная группа соединена с одинаковыми углеводородными радикалами, называются *симметричными*. Если углеводородные радикалы не одинаковые, такие кетоны называются *несимметричными*.

**Номенклатура альдегидов.** Систематические названия строят по названию соответствующего углеводорода с добавлением суффикса *-аль*, например,  $CH_3-CH=O$  – этаналь. Нумерацию цепи начинают от карбонильного атома углерода.

Тривиальные названия производят от тривиальных названий тех кислот, в которые альдегиды превращаются при окислении, например, уксусный альдегид.

**Номенклатура кетонов.** Названия кетонов несложного строения производят от названий радикалов (в алфавитном порядке) с добавлением суффикса *-кетон* (радикально-функциональная номенклатура). Для симметричных кетонов перед названием радикала употребляется приставка *ди-*. Например:

$CH_3-CO-CH_3$  диметилкетон (ацетон)

$CH_3CH_2-CO-CH_3$  метилэтилкетон

В более общем случае систематическое название кетона строится по названию соответствующего углеводорода и суффикса *-он*; нумерацию цепи начинают от конца, ближайшего к карбонильной группе (заместительная номенклатура ИЮПАК).

Примеры:

$CH_3-CO-CH_3$  пропанон (ацетон)

$CH_3CH_2CH_2-CO-CH_3$  пентанон-2  $CH_2=CH-CH_2-CO-CH_3$  пентен-4-он-2

**Изомерия.** Альдегиды и кетоны проявляют различные виды изомерии. Структурная изомерия **альдегидов:**

– изомерия углеродного скелета, начиная с  $C_4$

– межклассовая изомерия:

а) с кетонами, начиная с  $C_3$

б) с циклическими оксидами (с  $C_2$ )

в) с непредельными спиртами и простыми эфирами (с  $C_3$ ) Структурная изомерия кетонов:

– изомерия углеродного скелета (с  $C_5$ )

– изомерия положения карбонильной группы (с  $C_5$ )

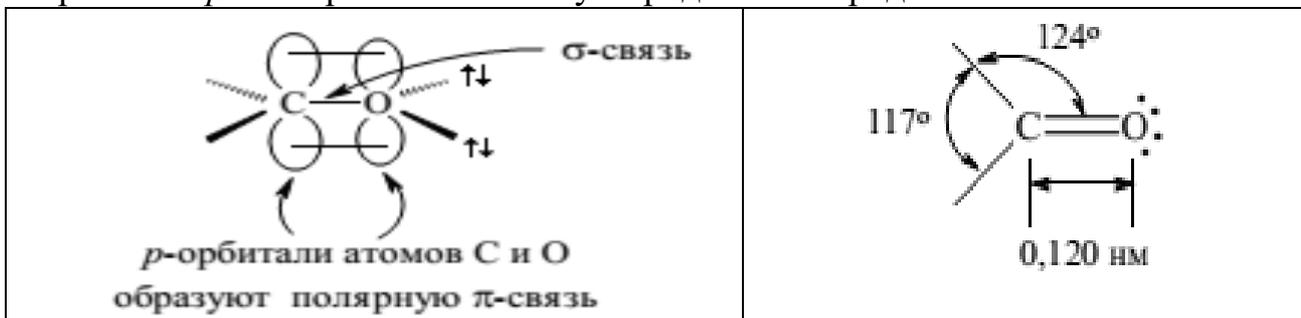
– межклассовая изомерия (аналогично альдегидам).

Для карбонильных соединений возможна пространственная изомерия: *оптическая* (если углеводородный радикал содержит асимметрический углеродный атом, как, например, в глицериновом альдегиде  $CHO-C^*H(OH)-CH_2OH$ ) и *цис-транс-изомерия* (например, в кротоновом альдегиде  $CH_3-CH=CH-CHO$ ).

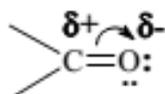
### Строение карбонильной группы

Свойства альдегидов и кетонов определяются строением карбонильной группы  $>C=O$  и взаимным влиянием атомов в молекулах.

Атомы углерода и кислорода в карбонильной группе находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Углерод своими  $sp^2$ -гибридными орбиталями образует три  $\sigma$ -связи (одна из них  $\sigma$  связь  $C-O$ ). Эти связи располагаются в одной плоскости под углом около  $120^\circ$  друг к другу. Одна из трех  $sp^2$ -орбиталей кислорода участвует в  $\sigma$ -связи  $C-O$ , две другие содержат неподеленные электронные пары.  $\pi$ -Связь образована  $p$ -электронами атомов углерода и кислорода.



Связь  $C=O$  сильно полярна, ее дипольный момент ( $2,6-2,8 D$ ) значительно выше, чем у связи  $C-O$  в спиртах ( $0,70 D$ ). Электроны кратной связи  $C=O$ , в особенности более подвижные  $\pi$ -электроны, смещены к более электроотрицательному атому кислорода, что приводит к появлению на нем частичного отрицательного заряда. Карбонильный углерод приобретает



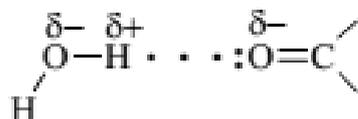
частичный положительный заряд:

Поэтому углерод подвергается атаке нуклеофильными реагентами, а кислород – электрофильными, в том числе  $H^+$ .

**Физические свойства.** В молекулах альдегидов и кетонов отсутствуют атомы водорода, способные к образованию водородных связей. По этой причине их температуры кипения ниже, чем у соответствующих спиртов. Метаналь

(формальдегид) – газ, альдегиды C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> и кетоны C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> – жидкости, высшие гомологи – твердые вещества. Простейшие карбонильные соединения имеют резкий, часто раздражающий, запах. Высшие альдегиды и кетоны, особенно непредельные и ароматические, отличаются приятным запахом.

Низшие гомологи растворимы в воде, благодаря образованию водородных связей между атомами водорода молекул воды и карбонильными атомами



кислорода.

С увеличением углеводородного радикала растворимость в воде падает.

### Химические свойства альдегидов и кетонов

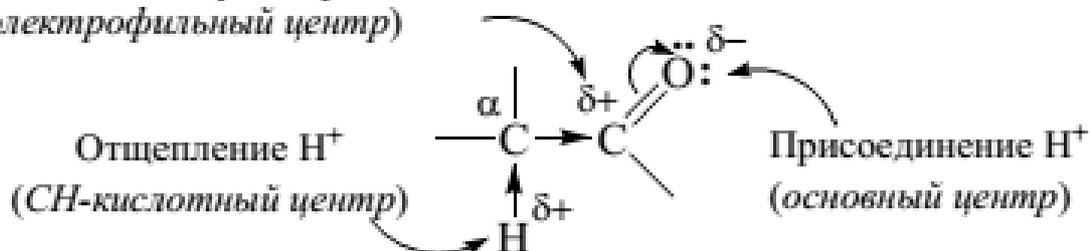
Для карбонильных соединений характерны реакции различных типов:

- реакции, по карбонильной группе;
- реакции, протекающие с участием α-водородного атома;
- полимеризация;
- восстановление;
- окисление.

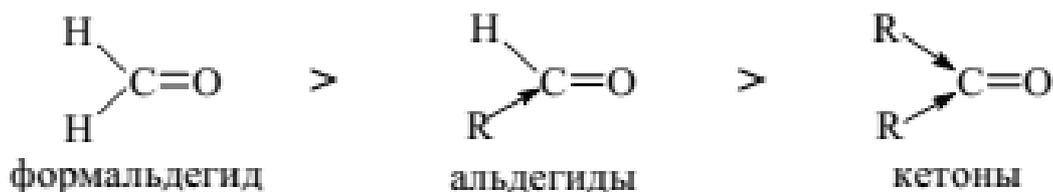
Разнообразие химических свойств карбонильных соединений обусловлено наличием в их молекулах нескольких реакционных центров:

Взаимодействие с нуклеофилом Nu:

(электрофильный центр)



Большинство реакций альдегидов и кетонов протекает по механизму *нуклеофильного присоединения* по связи С=О (участвует электрофильный центр – карбонильный атом углерода). Реакционная способность в таких реакциях уменьшается от альдегидов к кетонам:



Это объясняется, главным образом, двумя факторами:

- углеводородные радикалы у группы >С=О создают пространственные препятствия присоединению к карбонильному атому углерода новых

атомов или атомных групп;

- углеводородные радикалы за счет +I-эффекта уменьшают полярность связи C=O и положительный заряд на карбонильном атоме углерода, что затрудняет присоединение нуклеофильного реагента.

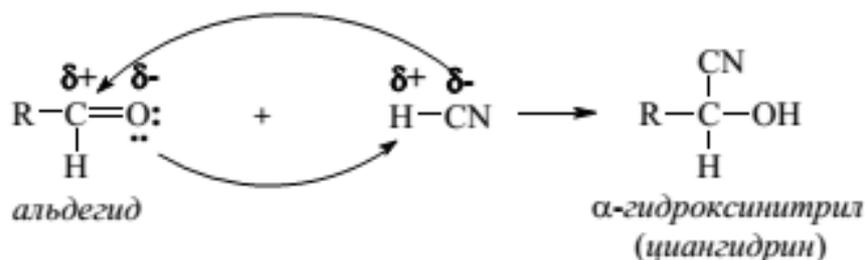
Основной центр (карбонильный атом кислорода) играет важную роль в кислотном катализе реакций присоединения.

Кислотный центр ( $\alpha$ -СН-звено) определяет возможность реакций замещения и конденсации в алкильном радикале, связанном с карбонильной группой.

### ***Реакции присоединения по карбонильной группе***

Присоединение большинства реагентов по двойной связи C=O происходит по механизму *нуклеофильного присоединения* ( $Ad_N$ ).

Присоединение циановодородной (синильной) кислоты HCN



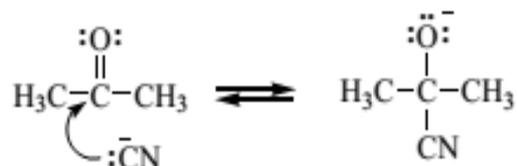
Реакция катализируется только основаниями, которые позволяют получить активный нуклеофил  $\text{CN}^-$  из слабой кислоты HCN. В качестве оснований в этой реакции используют NaOH,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , третичные амины, но чаще всего реакцию проводят с использованием водного раствора цианида натрия или калия.

Механизм реакции (Ad<sub>N</sub>):

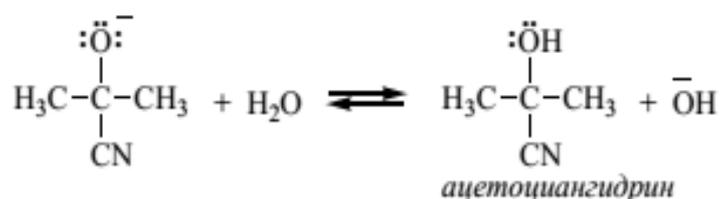
Стадия 1 – образование цианид-иона:



Стадия 2 – медленное присоединение цианид-иона к карбонильной группе:



Стадия 3 – быстрое присоединение протона к алкоксид-иону:



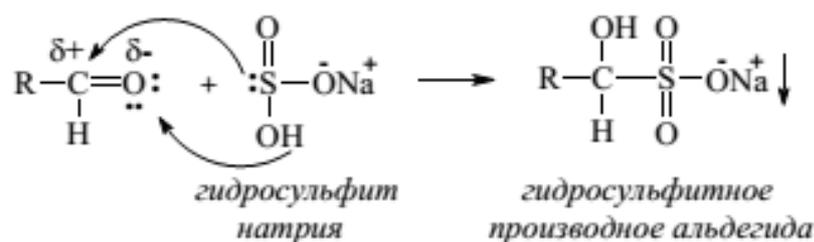
Реакция обратима на всех стадиях, так как в щелочной среде образовавшийся циангидрин расщепляется.

Эта реакция используется для удлинения углеродной цепи, а также для получения α-гидроксикислот R-CH(OH)COOH:



Циангидрины встречаются в природе, например, содержатся в косточках сливы, вишни, персика и в миндале. Циангидрины приводят к тяжелому отравлению в результате освобождения синильной кислоты внутри организма.

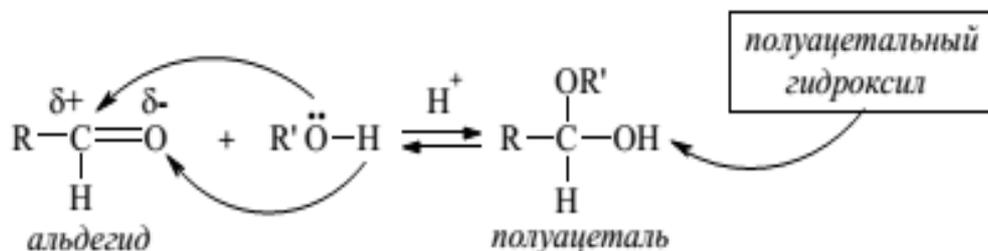
### Присоединение гидросульфитов



Данная реакция служит для выделения альдегидов и низших гомологов ряда кетонов из смесей с другими веществами. Образующиеся гидросульфитные производные карбонильных соединений гидролизуются водой в кислой или щелочной среде с выделением исходного альдегида или кетона.

## Присоединение спиртов

Реакция между альдегидами и спиртами с образованием *полуацеталей* также происходит как *нуклеофильное присоединение* ( $Ad_N$ ).

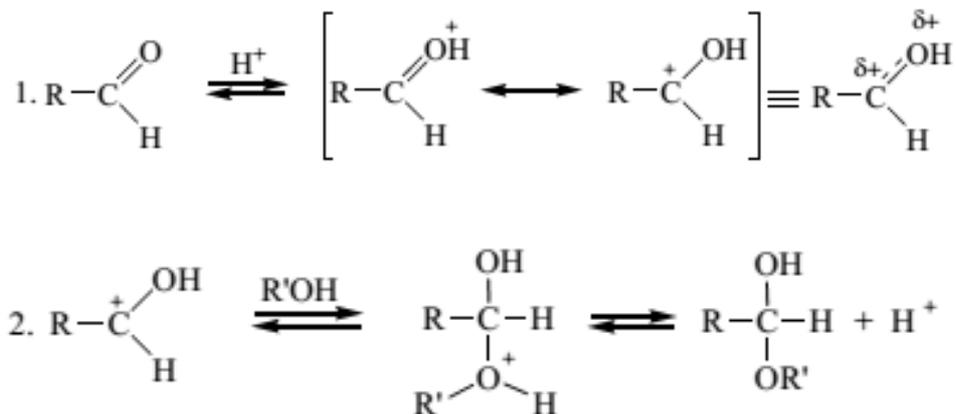


Реакция катализируется кислотами или основаниями. В роли нуклеофила выступает молекула спирта с неподеленной парой электронов на атоме кислорода.

- *Полуацетали* - соединения, в которых атом углерода связан с гидроксильной -ОН и алкоксильной (-OR) группами:  $R-CH(OR)OH$ .

### Кислотный катализ

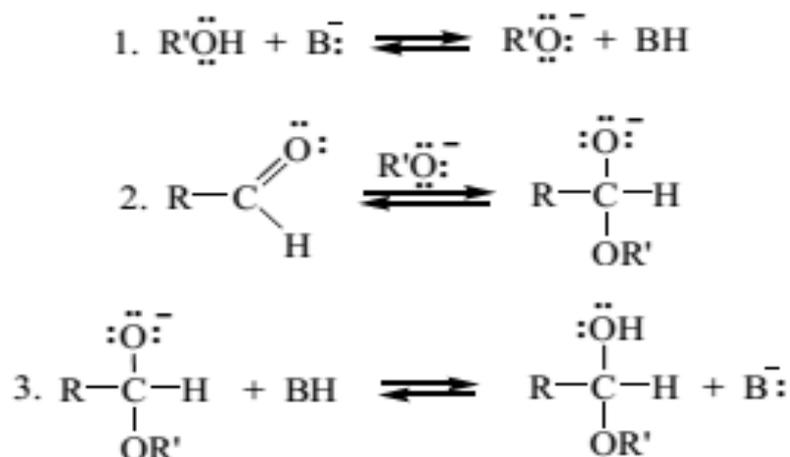
Роль кислоты как катализатора состоит в превращении нейтрального карбонильного соединения в более активную частицу  $\square$  *карбокатион*. При этом частичный положительный заряд на карбонильном атоме углерода преобразуется в полный заряд и атака этого атома даже слабым нуклеофилом осуществляется значительно легче.



На первой стадии происходит протонирование атома кислорода карбонильной группы, на второй стадии образовавшийся карбокатион присоединяет молекулу спирта, реакция завершается депротонированием аддукта.

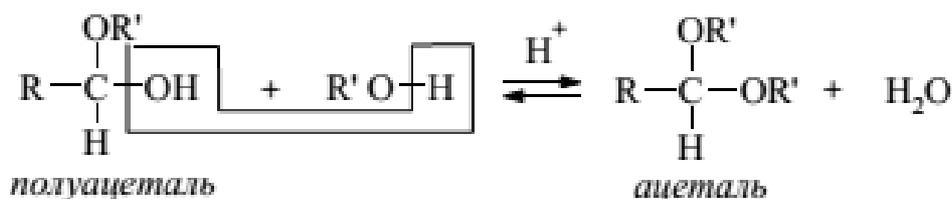
### Основной катализ

Основания, напротив, активизируют не карбонильное соединение, а нуклеофильный реагент, превращая его в анион. Анион  $RO^-$ , являясь сильным нуклеофилом, легко взаимодействует с карбонильным углеродом, неся частичный положительный заряд ( $\delta+$ ).



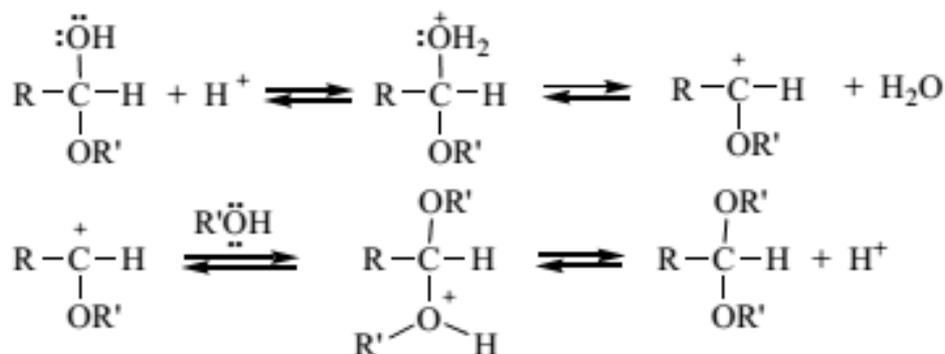
На первой стадии происходит образование алкоксид-иона, который на второй стадии присоединяется к атому углерода карбонильной группы. На третьей стадии к образующемуся на второй стадии алкоксид-иону присоединяется протон.

Взаимодействие полуацетала с еще одной молекулой спирта (катализатор – кислота) приводит к *замещению* полуацетального гидроксила на алкоксильную группу -OR' и образованию *ацетала*:



• *Ацетали* - соединения, в которых атом углерода связан с двумя алкоксильными группами -OR: R-CH(OR)<sub>2</sub>.

Образование ацеталей из полуацеталей происходит только в условиях кислотного катализа по механизму *нуклеофильного замещения* и подобнореакции получения простых эфиров при межмолекулярной дегидратации спиртов:



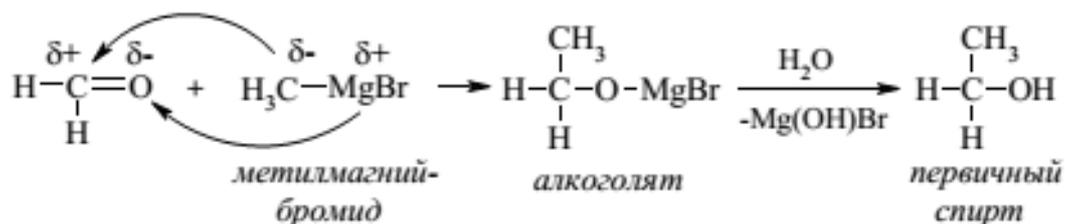
Реакции присоединения спиртов с образованием ацеталей являются обратимыми. Они относятся к кислотно-катализируемым реакциям. Ацетали устойчивы к действию оснований.

Реакции карбонильных соединений со спиртами играют важную роль в химии углеводов.

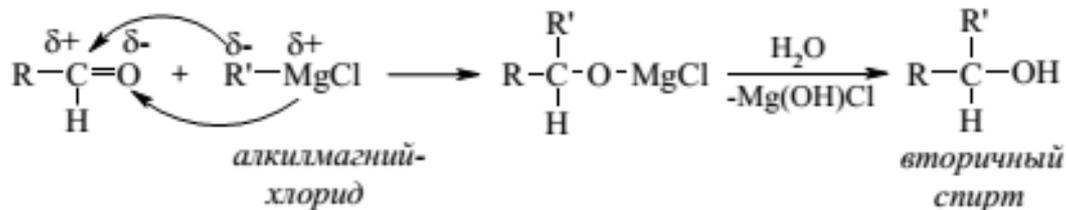
### Присоединение реактива Гриньяра (R-MgX)

Связь C-Mg сильно полярна, ее электроны смещены к более электроотрицательному атому углерода (электроотрицательность магния 1,2). Поэтому при разрыве связи R-Mg образуется карбанион R<sup>-</sup> (нуклеофил).

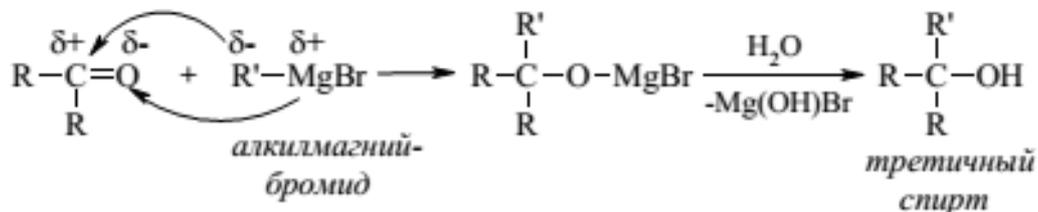
- Присоединение алкилмагниихгалогенидов R-MgHal к формальдегиду H<sub>2</sub>C=O приводит к образованию *первичных спиртов*:



- Из других альдегидов получают *вторичные спирты*:



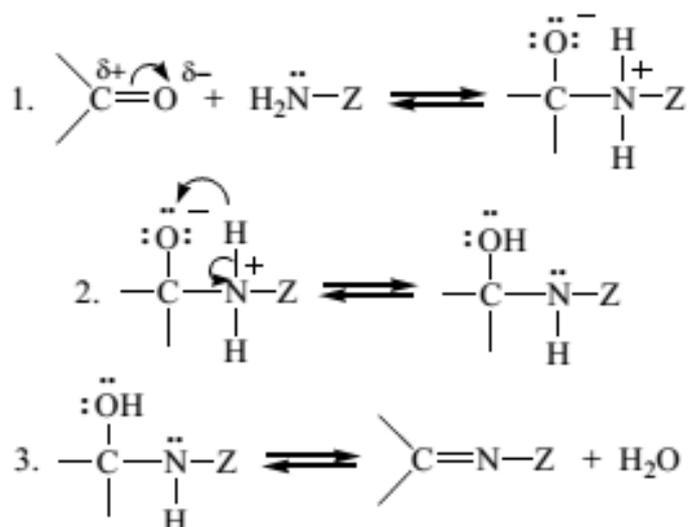
- В реакции с кетонами образуются *третичные спирты*:



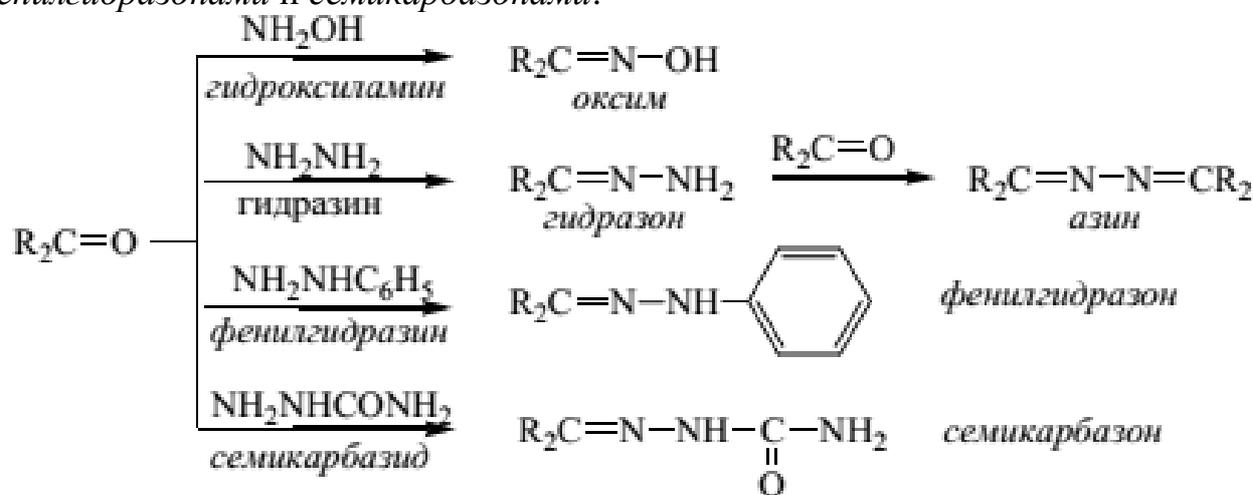
### Реакции с аммиаком и его производными

Большинство реакций карбонильной группы с N-нуклеофилами протекает по механизму *присоединения – отщепления*. К N-нуклеофилам относятся аммиак и его производные Z-NH<sub>2</sub>, где Z = H, Alk, Ar, OH, NH<sub>2</sub>, NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, NHCONH<sub>2</sub>, NHCSNH<sub>2</sub>

На первой стадии происходит медленное присоединение N-нуклеофила по карбонильной группе, на второй стадии – быстрый перенос протона с атома азота на атом кислорода, на третьей стадии отщепляется молекула воды (1,2-отщепление):



Продукты реакции карбонильных соединений с аммиаком и аминами называются *имидами* или *основаниями Шиффа*. Имины типа  $>\text{C}=\text{NH}$  называются *незамещенными имидами*, имины типа  $>\text{C}=\text{NR}$  – *замещенными имидами*. Многие другие производные аммиака также дают с альдегидами и кетонами аналогичные продукты конденсации. К таким производным относятся *гидроксиламин* ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ), *гидразин* ( $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ ), *фенилгидразин* ( $\text{NH}_2\text{-NHC}_6\text{H}_5$ ) и *семикарбазид* ( $\text{NH}_2\text{-NHC(O)NH}_2$ ). Продукты их конденсации с карбонильными соединениями называются соответственно *оксимами*, *гидразонами*, *фенилгидразонами* и *семикарбазонами*:

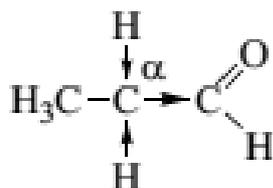


Конденсацию карбонильных соединений с этими реагентами часто проводят в присутствии кислотного катализатора. Реакции с сильными нуклеофилами протекают без катализатора, слабые нуклеофилы реагируют только в присутствии катализатора. Образующиеся производные используют для идентификации карбонильных соединений, а сами реакции – как качественные на карбонильную группу.

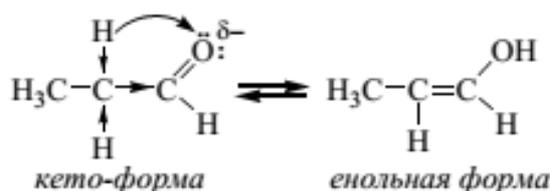
#### **Реакции с участием $\alpha$ -водородного атома**

Альдегиды и кетоны, имеющие  $\alpha$ -СН-звено в алкильном радикале, связанном с карбонильной группой, проявляют СН-кислотность и легко вступают в реакции замещения  $\alpha$ -водородного атома. Повышенная **97**од-

вижность атома водорода в  $\alpha$ -положении по отношению к карбонильной группе, вызвана сильным  $-I$ -эффектом последней:



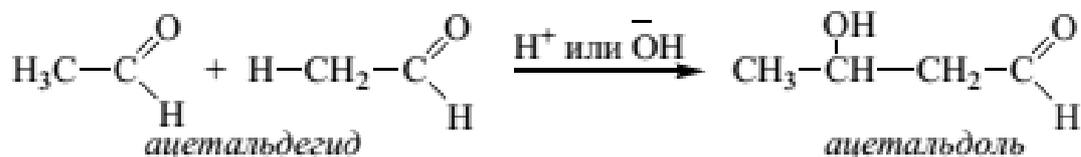
Электронная плотность связи C–H смещена к  $\alpha$ -углеродному атому, что облегчает замещение атома водорода. Подвижностью атома водорода в  $\alpha$ -положении объясняется и явление *кето-енольной таутомерии* альдегидов и кетонов:



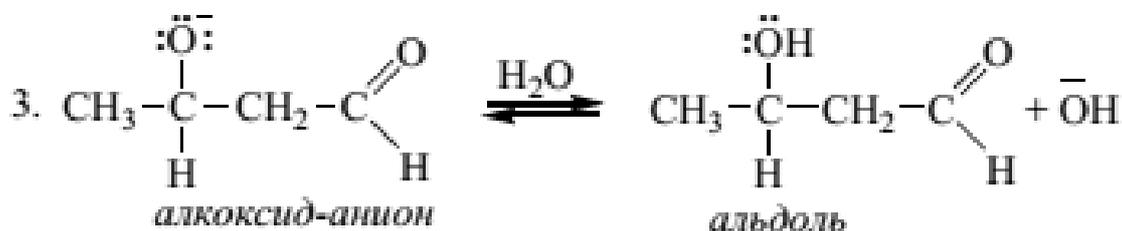
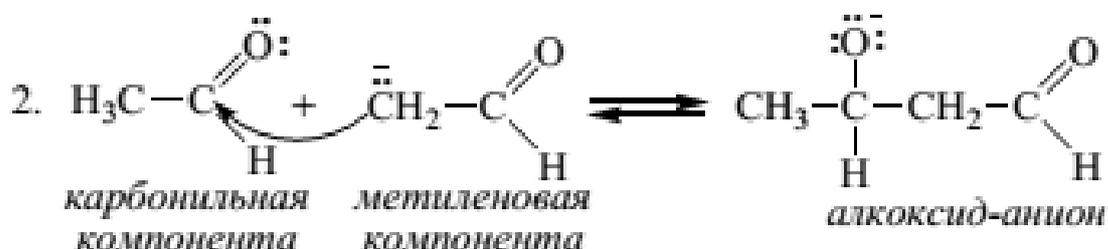
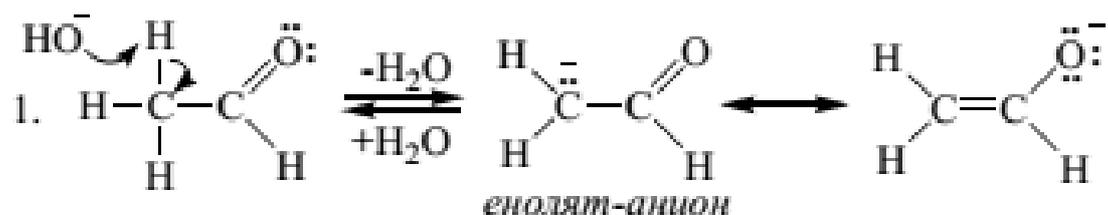
Кето-енольная таутомерия обуславливает некоторые реакции альдегидов и кетонов, которые будут рассмотрены ниже.

#### Альдольно-кратоновая конденсация

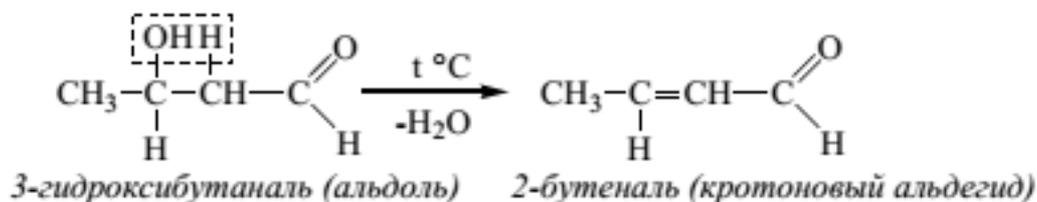
Под действием каталитических количеств кислоты или основания альдегиды превращаются в  $\beta$ -гидроксиальдегиды (*альдоли*):



*Альдольно-кратоновая конденсация, катализируемая основаниями*, начинается с образования *енолят-иона* альдегида (стадия 1). Поскольку *енолят-ион* является нуклеофилом, то он атакует карбонильную группу другой молекулы альдегида. В результате образуется *алкоксид-ион* (стадия 2). Далее происходит протонирование *алкоксид-иона* водой, при этом образуется конечный продукт – *альдоль* и регенерируется катализатор ( $\text{OH}^-$ ) (стадия 3). Это происходит потому, что *алкоксид-ион* является более сильным основанием, чем гидроксид-ион.

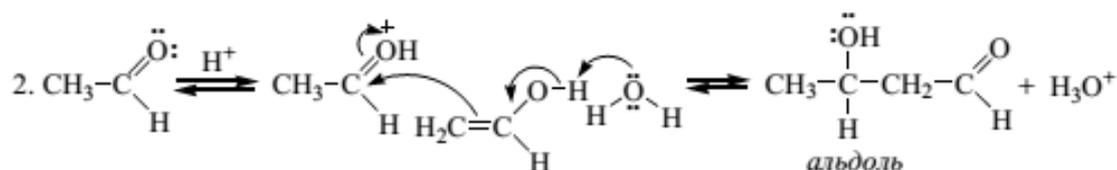
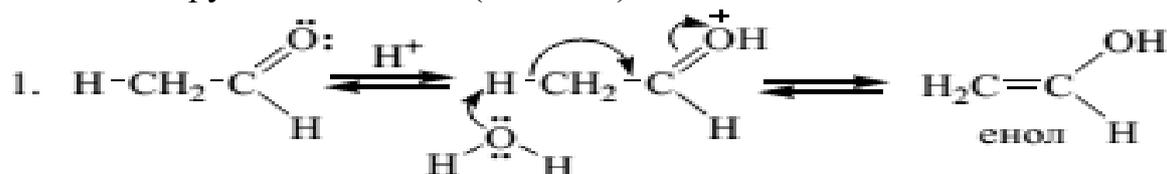


При нагревании в присутствии основания альдоли легко отщепляют воду, образуя  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные альдегиды. Дегидратация протекает легко благодаря кислому характеру атома водорода у  $\alpha$ -углеродного атома и вследствие того, что образующийся продукт содержит сопряженную систему двойных связей:

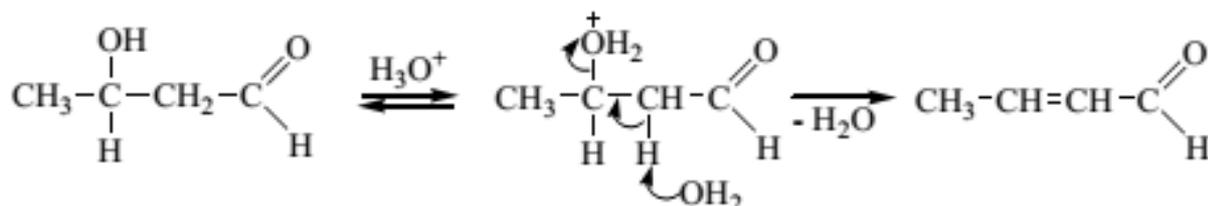


Этот тип конденсации получил название *кротоновой*.

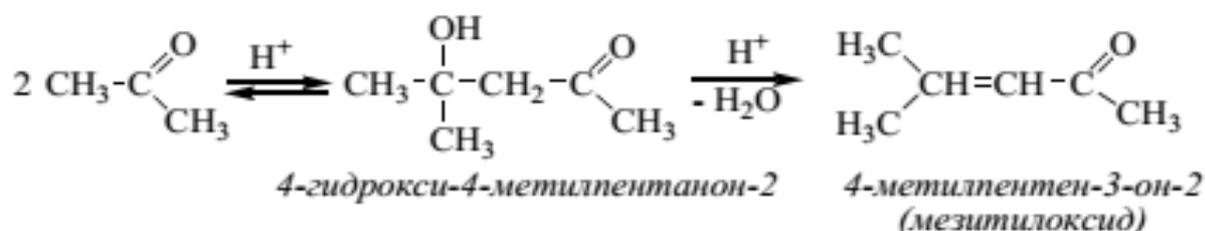
**Альдольно-кротоновая конденсация, катализируемая кислотами.** Механизм реакции включает две основных стадии: превращение кето-формы альдегида в енольную форму (стадия 1) и атака образовавшимся енолом карбонильной группы альдегида (стадия 2).



Альдол под действием разбавленной кислоты отщепляет воду даже при комнатной температуре, поэтому конденсацию, катализируемую кислотой, практически невозможно остановить на стадии  $\beta$ -гидроксиальдегида:

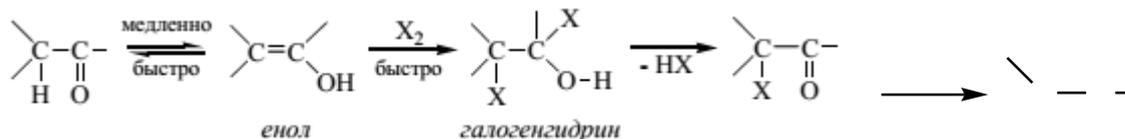


Кетоны вступают в альдольную конденсацию значительно труднее, чем альдегиды. Однако, при катализе кислотами образующийся в небольших количествах 4-гидрокси-4-метилпентанон-2 (продукт альдольной конденсации) будет быстро дегидратироваться в 4-метилпентен-2-он-3 (мезитилоксид):

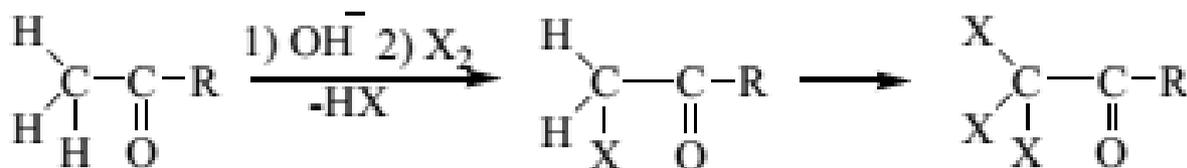


### Галогенирование альдегидов и кетонов

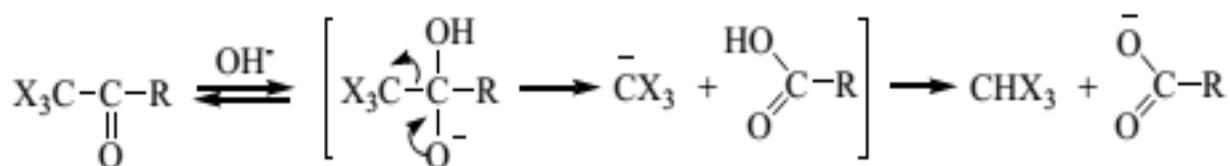
Реакция галогенирования протекает с участием  $\alpha$ -СН-звена. С галогеном реагирует не само карбонильное соединение, а его енольная форма:



При присоединении галогена к енолу образуется неустойчивый галогенгидрин. От него отщепляется галогеноводород, и образуется  $\alpha$ -галогенозамещенное карбонильное соединение. Реакция катализируется щелочью. Если в молекуле альдегида или кетона с карбонильной группой связана метильная группа (метилкетоны и ацетальдегид), то при избытке галогена в ней замещаются все атомы водорода:



Тригалогенметильная группа  $-CX_3$  является сильнейшим акцептором электронов. Поэтому карбонильная активность полученного альдегида или кетона становится высокой, и гидроксид-анион, служивший катализатором в этой реакции, проявляет уже нуклеофильные свойства и атакует карбонильный атом углерода. От полученного аддукта сравнительно легко отщепляется тригалогенметил-анион, который стабилизируется присоединением протона и образует тригалогенметан:

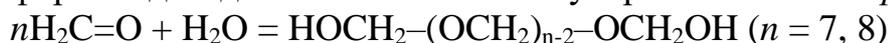


Такая реакция носит название *галоформной*. При использовании иода в результате галоформной реакции образуется иодоформ – кристаллическое вещество желтого цвета, которое легко идентифицировать. Это позволяет использовать галоформную (*иодоформную*) реакцию для обнаружения метилкарбонильных соединений.

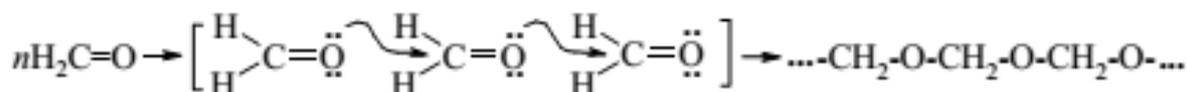
Образование иодоформа из ацетона протекает очень быстро при комнатной температуре. Вследствие ничтожной растворимости иодоформа в воде эта реакция очень чувствительна и позволяет обнаружить метилкетоны даже в малых концентрациях (например, ацетон при содержании в воде 0,04%). Формальдегид не содержит в молекуле необходимой для образования иодоформа группировки атомов и в условиях опыта окисляется до муравьиной кислоты.

### Полимеризация

Полимеризация - частный случай реакций присоединения - характерна в основном для альдегидов. Например, при стоянии 40% водного раствора формальдегида (*формалина*), в виде белого осадка образуется полимер формальдегида с невысокой молекулярной массой - *параформ*:

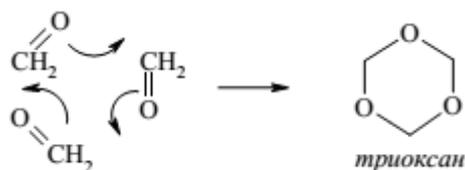


Образование полимеров можно рассматривать как результат нуклеофильной атаки атомом кислорода одной молекулы альдегида карбонильного атома углерода другой молекулы.



Полимеры альдегидов довольно неустойчивы: в кислой среде они гидролизуются с образованием исходных продуктов.

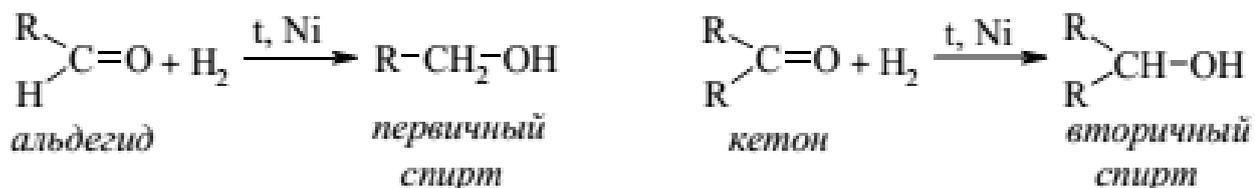
При взаимодействии молекул альдегидов возможно также образование циклических соединений. Например, тримеризация формальдегида приводит к образованию *триоксана* (триоксиметилена):



Из триоксана получают полиформальдегид  $[-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$  (полиоксиметилен) с высокой молекулярной массой. Этот полимер обладает повышенной стабильностью и механической прочностью.

### Восстановление

Присоединение водорода по карбонильной группе в присутствии Ni-катализатора приводит к восстановлению альдегидов до первичных спиртов, а кетонов – до вторичных:



При этом степень окисления карбонильного атома углерода понижается в реакции с альдегидом от +1 до -1, а в реакции с кетоном – от +2 до 0.

### Окисление

Альдегиды легко окисляются в соответствующие карбоновые кислоты под действием таких мягких окислителей, как оксид серебра и гидроксид меди (II):

а) реакция «серебряного зеркала» □ окисление аммиачным раствором оксида серебра (реакция Толленса):

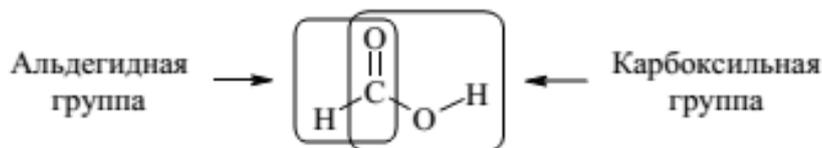


б) окисление гидроксидом меди (II) с образованием красно-кирпичного осадка  $\text{Cu}_2\text{O}$  (реакция Фрессера):

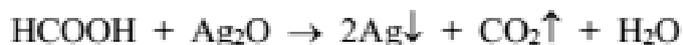


Эти реакции являются *качественными* на альдегидную группу.

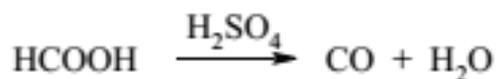
Кроме альдегидов, в указанных условиях окисляется и муравьиная кислота, которая из-за особенностей строения обладает двойственной природой и проявляет свойства и карбоновых кислот, и альдегидов:



Например, при действии оксида серебра муравьиная кислота разлагается с выделением углекислого газа:



Аналогичным образом действуют и более сильные окислители. Концентрированная серная кислота разрушает муравьиную кислоту до оксида углерода (II) и воды:



Кетоны окисляются с трудом лишь при действии более сильных окислителей и повышенной температуре. При этом происходит разрыв С–С- связей (соседних с карбонилем) и образование смеси карбоновых кислот с более короткой углеродной цепью. Устойчивость кетонов к окислению позволяет отличить их от альдегидов по отсутствию реакции «серебряного зеркала» и реакции с  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

### ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

**Опыт 1.** Восстановление альдегидами соединений двухвалентной меди (реакция Троммера)

**Задание:** 1) провести реакцию Троммера, отметить происходящие изменения; 2) написать уравнение реакции, сделать выводы.

**Реактивы и оборудование:** формалин, растворы  $\text{CuSO}_4$  (0,2 н) и  $\text{NaOH}$  (2 н), мерный цилиндр, пипетка, пробирка с держателем, спиртовка.

**Выполнение опыта:** к 1 мл формалина добавить 0,5 мл разбавленного раствора щелочи и затем по каплям раствор сульфата меди до образования осадка. Полученную смесь нагреть до начала кипения.

**Опыт 2.** Восстановление альдегидами соединений серебра (реакция «серебряного зеркала», реакция Толленса)

**Задание:** 1) провести реакцию «серебряного зеркала», отметить происходящие изменения; 2) написать уравнение реакции, сделать выводы.

**Реактивы и оборудование:** формалин, растворы  $\text{AgNO}_3$  (1%),  $\text{NH}_3$  водн. (2%),  $\text{NaOH}$  (2 н),  $\text{HNO}_3$  (разб.), мерный цилиндр, пипетка, пробирка с держателем, водяная баня.

**Выполнение опыта:** к 1 мл раствора нитрата серебра прибавить по каплям раствор аммиака до растворения первоначально образующегося осадка оксида серебра, затем добавить 1 мл раствора формальдегида и 2-3 капли раствора щелочи. Если серебро не выделяется, подогреть пробирку несколько минут на водяной бане до  $50-60^\circ\text{C}$ . Чтобы получить осадок серебра в виде зеркального слоя на стенках пробирки, перед проведением опыта надо тщательно вымыть пробирку горячим раствором щелочи и затем ополоснуть дистиллированной водой.

По окончании работы с аммиачным раствором оксида серебра необходимо сразу же вымыть посуду, находившуюся в работе, а образовавшиеся осадки и налеты на ее стенках растворить разбавленной азотной кислотой.

**Опыт 3.** Получение оксима ацетона

**Задание:** 1) провести реакцию ацетона с гидроксиламином, описать вид образующегося осадка; 2) написать уравнение и механизм реакции, сделать выводы.

**Реактивы и оборудование:** ацетон, гидроксиламин солянокислый  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  тв.,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (безв., в порошке),  $\text{H}_2\text{O}$  дист., мерный цилиндр, шпатель, широкая пробирка.

**Выполнение опыта:** в широкую пробирку налить 7 мл воды, растворить в ней 1 г солянокислого гидроксилamina и 0,75 г безводной соды, при этом бурно выделяется диоксид углерода. Полученный раствор хорошо охладить и при встряхивании добавить к нему 0,75 мл ацетона, снова охладить смесь. Оксим ацетона имеет т. пл. 60°C, очень хорошо растворим в воде, спирте и эфире, при охлаждении растворимость уменьшается.

**Опыт 4. Получение 2,4-динитрофенилгидразонов ацетона и формальдегида**

**Задание:** 1) провести реакции ацетона и формальдегида с 2,4-динитрофенилгидразином, описать вид образующихся осадков; 2) написать уравнения и механизмы реакций, сделать выводы.

**Реактивы и оборудование:** раствор 2,4-динитрофенилгидразина (0,2 г растворить при нагревании в 50 мл 4 н HCl, довести объем до 100 мл и от- фильтровать), ацетон, формалин, мерный цилиндр, пипетка, 2 пробирки.

**Выполнение опыта:** в две пробирки налить по 1 мл раствора 2,4-динитрофенилгидразина и добавить в одну пробирку 2-3 капли ацетона, во вторую – 2-3 капли формалина.

**Опыт 5. Бромирование ацетона**

**Задание:** 1) провести реакцию бромирования ацетона, отметить свойства образующегося продукта; 2) составить уравнение реакции, привести механизм, сделать выводы.

**Реактивы и оборудование:** ацетон, раствор брома в CCl<sub>4</sub>, раствор щелочи, универсальная индикаторная бумага, пипетка, пробирка с держателем, спиртовка, фильтровальная бумага.

**Выполнение опыта:** В сухую пробирку поместить 0,5 мл раствора брома в CCl<sub>4</sub> и добавить каплю ацетона, осторожно подогреть, выделяющиеся пары испытать влажной индикаторной бумагой.

Полученной бесцветной жидкостью смочить полоску фильтровальной бумаги и дать растворителю испариться. Обнаруживается резкий характерный запах образовавшегося бромацетона и его слезоточивое действие.

Остатки бромацетона в пробирке залить раствором щелочи и только после этого вылить в стакан для слива и вымыть посуду.

**Опыт 6. Образование иодоформа**

**Задание:** 1) провести иодоформную реакцию с участием ацетона и формальдегида, отметить, какое из веществ образует иодоформ; 2) составить уравнение реакции, привести механизм, сделать выводы.

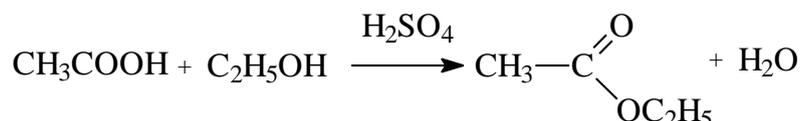
**Реактивы и оборудование:** ацетон, формалин, растворы I<sub>2</sub> (водн.) и NaOH (10%), H<sub>2</sub>O дист., пипетка, мерный цилиндр, 2 пробирки.

**Выполнение опыта:** в две пробирки поместить по 1 мл воды и прибавить в одну 3-4 капли ацетона, в другую – такое же количество формалина, затем добавить по 1 мл

раствора иода и несколько капель раствора щелочи до исчезновения окраски. Отметить, в какой из пробирок образуется желтый осадок.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №17 СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ SP<sup>2</sup>- ГИБРИДИЗОВАННЫХ АТОМОВ УГЛЕРОДА.

### Синтезэтилацетата (уксусноэтиловогоэфира)



#### *Реактивы:*

- уксусная кислота 21 г (20мл)
- этиловый спирт 18 г (23 мл)
- серная кислота концентриро- ванная 4.6г
- карбонат натрия насыщенный раствор
- хлорид кальциябезводный

#### *Посуда и оборудование:*

- трёхгорлые колбы (250 мл), колбыВюрца
- капельнаяворонка
- делительнаяворонка
- холодильникЛибиха
- термометр
- баня водяная,электроплитка

В трёхгорлую колбу, снабженную капельной воронкой и со- единенную с нисходящим холодильником Либиха, помещают 12.5 мл этилового спирта и 12.5 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое нагревают (лучше на масляной бане) до 140°С (тер- мометр в бане) и из капельной воронки начинают медленно прили- вать смесь 50 мл уксусной кислоты и 50 мл этилового спирта с та- кой же скоростью, с какой отгоняется образующийся этилацетат. Затем этилацетат промывают насыщенным раствором карбоната натрия для удаления непрореагировавшей уксусной кислоты, отде- ляют и встряхивают с насыщенным раствором хлорида кальция для удаления непрореагировавшего спирта (образующееся молекуляр- ное соединение хлорида кальция с первичным спиртом нераство- римо в эфире, но растворимо в воде). Промыв водой после разделе- ния слоев в делительной воронке, эфир сушат безводным хлоридом кальция и перегоняют из сухой колбы Вюрца на водяной бане, со- бирая фракцию, кипящую при температуре 75-79° С.

Выход 20г (65% от теоретического),  $t_{\text{кип.}} = 77^\circ\text{C}$ ,  $d = 0.901$ ,

$n_{\text{D}}^{20} = 1.3724$ , растворимость в воде при 20° С составляет 8.5 %.

**Качественная реакция. Гидроксамовая проба.** Сложные

эфиры в реакции с гидроксиламином дают гидроксамовые кислоты, образующие с хлоридом железа (III) интенсивно окрашенные со- единения. Аналогично реагируют хлорангидриды и ангидриды.

В пробирке нагревают 2-3 капли этилацетата с 2 каплями насыщенного раствора солянокислого гидроксиламина в метиловом спирте и оставляют на 1 минуту. Затем добавляют 1 каплю насыщенного спиртового раствора гидроксида калия и осторожно нагревают до начала кипения. После охлаждения смесь подкисляют 3-5 каплями 1 N раствора соляной кислоты и добавляют 1 каплю 3 % раствора хлорида железа (III).

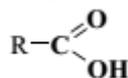
### Контрольные вопросы к работе “Синтез этилацетата”

1. Способы получения сложных эфиров.
2. Реакция этерификации, ее механизм, кислотный катализ.
3. Реакция этерификации как пример обратимых химических реакций. Способы проведения таких реакций в разных направлениях.
4. Кислотный гидролиз сложных эфиров. Роль кислоты.
5. Щелочной гидролиз сложных эфиров. Механизм. Практическое использование. Мыла.
6. Общая характеристика свойств этилацетата.
7. Сравните свойства этилацетата, уксусной кислоты и этанола. Укажите наиболее характерные различия.
8. Переэтерификация сложных эфиров. Механизм. Применение.
9. Восстановление сложных эфиров. Применяемые реагенты. Метод Буво-Блана.
10. Сложноэфирная конденсация Кляйзена. Механизм. Применение.
11. Ацилоиновая конденсация. Условия, механизм, использование. 12. Области применения сложных эфиров.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №18 ХАРАКТЕРНЫЕ РЕАКЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

• Карбоновые кислоты - органические соединения, молекулы которых содержат одну или несколько карбоксильных групп  $-\text{COOH}$ , связанных с углеводородным радикалом.

Карбоксильная группа состоит из двух функциональных групп: карбонильной  $>\text{C}=\text{O}$  и гидроксильной  $-\text{OH}$ , связанных друг с другом:



### Общая характеристика

**Классификация.** Карбоновые кислоты классифицируют по двум структурным признакам.

1. По числу карбоксильных групп кислоты подразделяются на:

– одноосновные или монокарбоновые R-COОН, например, муравьиная кислота Н-СООН, уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ;

– многоосновные (дикарбоновые  $\text{R}(\text{COOH})_2$ , трикарбоновые  $\text{R}(\text{COOH})_3$  и т.д.), например щавелевая кислота  $\text{HOOC-COOH}$ , малоновая кислота  $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$ .

2. По характеру углеводородного радикала различают кислоты:

– предельные (например,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$  – бутановая кислота);

– непредельные ( $\text{CH}_2=\text{CH-COOH}$  – акриловая кислота);

– ароматические ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$  – бензойная кислота).

Номенклатура. Систематические названия алифатических кислот составляют из названия главной углеродной цепи молекулы, суффикса и слова кислота.

Для многоосновных кислот используются суффиксы -диовая, -триовая и т.д. (например,  $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$  – пропандиовая кислота). Если атом углерода карбоксильной группы не входит в состав родоначальной структуры (например, цикла), название кислоты строят из названия этой структуры, суффикса карбоновая и слова кислота ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$  – бензолкарбоновая кислота). Часто применяются также тривиальные названия кислот. Например, муравьиная (метановая) кислота, уксусная (этановая) кислота, бензойная (бензолкарбоновая) кислота и т.д.

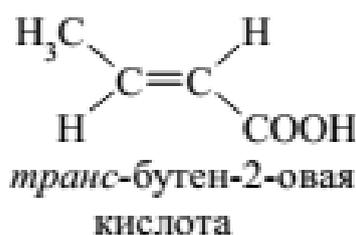
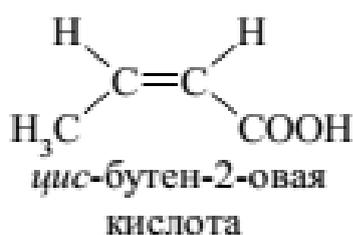
### Изомерия монокарбоновых кислот

#### Структурная изомерия:

– изомерия скелета в углеводородном радикале, начиная с  $\text{C}_4$  (бутановая кислота  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  и 2-метилпропановая кислота  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$ );

– межклассовая изомерия, начиная с  $\text{C}_2$ . Например, уксусной кислоте  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (молекулярная формула  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ) соответствуют три изомерных соединения различных классов: метилформиат (сложный эфир), гидроксиэтаналь и гидроксид этилена.

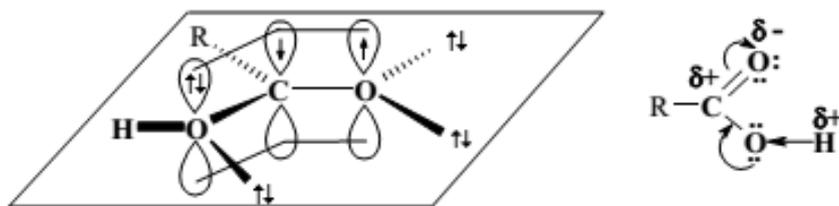
Пространственная изомерия. Для непредельных карбоновых кислот возможна цис-транс-изомерия. Например:



Оптическая изомерия проявляется кислотами, в молекулах которых углеводородный радикал содержит асимметрический атом углерода ( $\text{C}^*$ ), например, 2-метилбутановая кислота  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ .

#### Строение карбоксильной группы

Карбоксильная группа  $\text{-COOH}$  сочетает в себе две функциональные группы – карбонил  $>\text{C}=\text{O}$  и гидроксил  $\text{-OH}$ , взаимно влияющие друг на друга. Это влияние передается по системе сопряжения  $\text{O}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^2)\text{-O}(\text{sp}^2)$ :

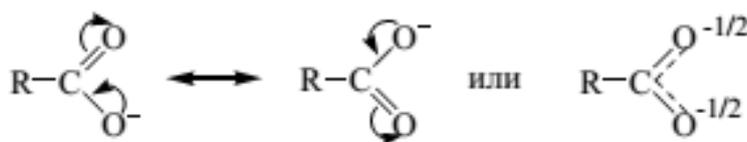


Электронное строение группы  $\text{COOH}$  придает карбоновым кислотам ряд характерных свойств.

1. Смещение электронной плотности к карбонильному атому кислоты вызывает дополнительную (по сравнению со спиртами и фенолами) поляризацию связи  $\text{O-H}$ . Поэтому карбоновые кислоты значительно превосходят по кислотности спирты и фенолы. В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют на ионы:

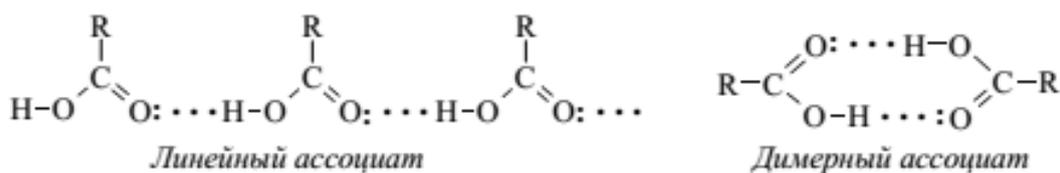


Степень диссоциации зависит от устойчивости анионов  $\text{RCOO}^-$  (карбоксилат-ионов). Эти анионы стабильнее (и легче образуются), чем соответствующие спиртам и фенолам анионы  $\text{RO}^-$  и  $\text{ArO}^-$ . Причина большей устойчивости карбоксилат-ионов — равномерное распределение (делокализация) отрицательного заряда между двумя атомами кислорода:



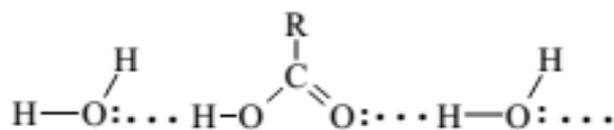
2. Пониженная электронная плотность ( $\delta^+$ ) на атоме углерода в карбоксильной группе определяет возможность реакций нуклеофильного замещения группы  $-\text{OH}$  с образованием функциональных производных карбоновых кислот  $\text{R-CO-X}$  ( $\text{X} = \text{OR}, \text{NH}_2, \text{OCOR}, \text{Cl}, \text{Br}$  ит.п.).

3. Атомы водорода и кислорода в карбоксильной группе способны к образованию межмолекулярных водородных связей, приводящих к ассоциации молекул кислоты:



Поэтому карбоновые кислоты имеют высокие температуры кипения и плавления (простейший представитель — муравьиная кислота  $\text{H-COOH}$  — жидкость с т. кип.  $101^\circ\text{C}$ ).

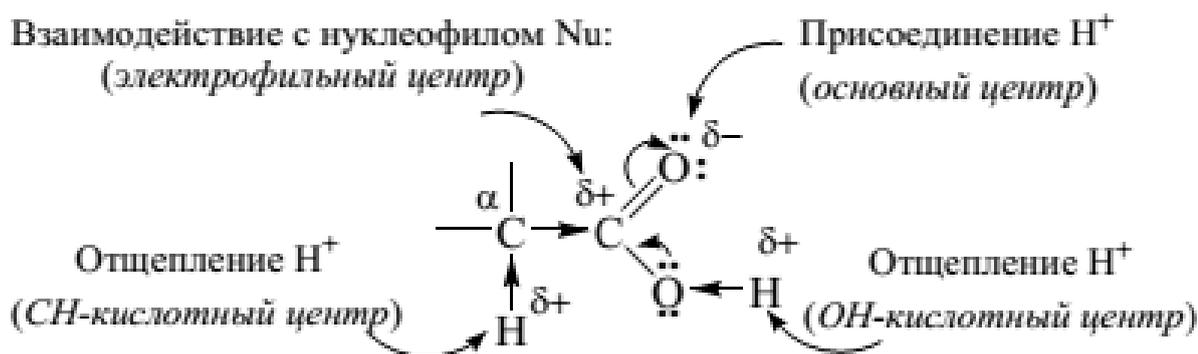
Растворимость органических кислот в воде обусловлена образованием межмолекулярных водородных связей с растворителем:



Низшие гомологи C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> смешиваются с водой в любых соотношениях. С увеличением углеводородного радикала растворимость кислот в воде уменьшается.

### Химические свойства карбоновых кислот

В молекулах карбоновых кислот можно выделить ряд реакционных центров, определяющих возможные реакции с их участием.



Кислотные свойства карбоновых кислот проявляются в реакциях с основаниями за счет ОН-кислотного центра.

С участием электрофильного центра (атома углерода карбоксильной группы) происходят реакции нуклеофильного замещения в карбоновых кислотах и их функциональных производных.

*Основной центр* – оксогруппа со своей электронной парой – протонируется на стадии катализа в реакциях нуклеофильного замещения.

CH-кислотный центр определяет возможность замещения атома водорода в алкильном радикале и реакции конденсации.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

**Опыт 1.** Растворимость в воде карбоновых кислот и их солей.

Отношение кислот к индикаторам

**Задание:** 1) изучить растворимость в воде различных карбоновых кислот и их солей, определить значения pH растворов кислот; 2) написать уравнения реакций, сделать выводы.

**Реактивы и оборудование:** уксусная, стеариновая, щавелевая, бензойная кислоты, дист. вода, раствор NaOH, универсальная индикаторная бумага, пипетка, 4 пробирки, держатель для пробирок, спиртовка.

**Выполнение опыта:** Несколько капель или кристалликов каждой из кислот смешать с 1-2 мл воды в пробирке. Если кислота не растворяется при обычной температуре, смесь нагреть. По капле полученных растворов органических кислот нанести на полоску универсальной индикаторной бумаги, определить pH полученных растворов.

Нагретые смеси охладить, отметить, выделяются ли снова кристаллы кислоты. В пробирки, содержащие осадок малорастворимой кислоты, добавить по 2-3 капли раствора NaOH, встряхнуть, отметить происходящие изменения.

### Опыт 2. Получение солей карбоновых кислот

**Задание:** провести реакции карбоновых кислот с магнием и карбонатом натрия, написать уравнения реакций образования солей, сделать выводы.

**Реактивы и оборудование:** муравьиная, уксусная, щавелевая кислоты, дист. вода, раствор Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Mg (стружки или пыль) пипетка, 6 пробирок, лучина.

#### Выполнение опыта

Качественная реакция на карбоновые кислоты: в три пробирки налить по 2 мл раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, в первую пробирку добавить несколько капель муравьиной кислоты, во вторую – уксусной кислоты, в третью – несколько кристалликов щавелевой кислоты. Отметить изменения.

В три пробирки поместить небольшое количество магния, в первую пробирку добавить несколько капель муравьиной кислоты, во вторую – уксусной кислоты, в третью – несколько кристалликов щавелевой кислоты и несколько капель воды. К отверстию пробирки поднести тлеющую лучину. Отметить все происходящие изменения.

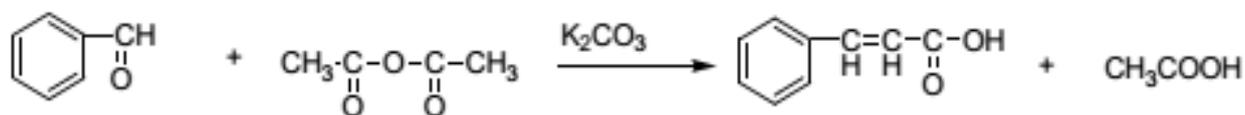
### Опыт 3. Различие в окисляемости карбоновых кислот

**Задание:** 1) изучить действие перманганата калия на растворы карбоновых кислот, отметить различия; 2) написать уравнения реакций, сделать выводы.

**Реактивы и оборудование:** муравьиная, уксусная, щавелевая кислоты, дист. вода, растворы H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (разб.) и KMnO<sub>4</sub>, пипетка, 3 пробирки.

**Выполнение опыта:** несколько капель или кристалликов кислоты смешать с 1-2 мл воды в пробирке. К каждому из полученных растворов добавить по 1 мл раствора серной кислоты и несколько капель раствора перманганата калия. Отметить происходящие изменения.

## Синтез коричной кислоты



#### Реактивы:

- бензальдегид 10мл
- уксусный ангидрид 15мл
- карбонат калия безводный 7г

#### Посуда и оборудование:

- круглодонная колба (200мл)
- воздушный обратный холодильник с хлоркальциевой

- концентрированная соляная кислота
- 2 N раствор гидроксида натрия
- активированный уголь
- трубкой
- электроплитка
- прибор для перегонки спаром
- воронка для горячего фильтрования
- нутч-фильтр
- прибор для определения температуры плавления

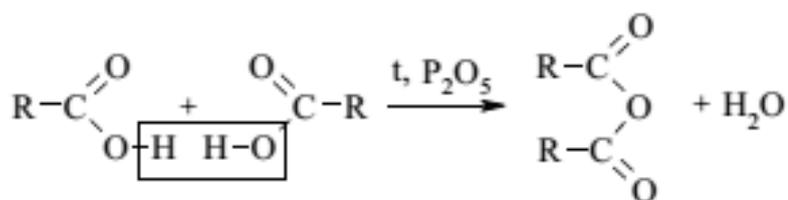
В круглодонную колбу с обратным холодильником и хлор-кальциевой трубкой помещают свежеперегнанный бензальдегид, уксусный ангидрид и прокаленный мелкоизмельченный карбонат калия. Колбу нагревают до  $180^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов, периодически встряхивая. Затем отгоняют с паром непрореагировавший бензальдегид, предварительно добавив раствор щелочи до щелочной среды. К остатку добавляют активированный уголь и кипятят 10 минут. Горячий раствор быстро фильтруют на складчатом фильтре, охлаждают и добавляют концентрированную соляную кислоту до кислой реакции. Выпавшую в осадок коричневую кислоту фильтруют на нутч-фильтре и сушат на воздухе. Выход около 6 г. Коричневая кислота существует в *цис*- и *транс*-формах, последняя имеет  $t_{\text{пл.}} 133^{\circ}\text{C}$ ,  $d = 1.2475$ .

**Качественная реакция на двойную связь.** 0.5 г коричневой кислоты растворяют в хлороформе и прибавляют раствор брома в хлороформе. Происходит исчезновение окраски.

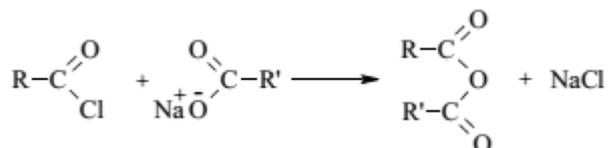
#### **Контрольные вопросы к работе “Синтез коричневой кислоты”**

1. Альдольная и кротоновая конденсации карбонильных соединений, механизм, кислотный и основной катализ.
2. Сложноэфирная конденсация Кляйзена.
3. Ацетоуксусный эфир и синтезы на его основе.
4. Реакция Перкина, условия ее проведения и механизм.
5. Взаимодействие карбонильной группы с нуклеофильными реагентами (C-, N-, O- нуклеофилами, донорами гидрид-ионов).
6. Сравнительная характеристика реакционной способности альдегидов и кетонов.
7. Методы синтеза карбоновых кислот.
8. Реакции коричневой кислоты.
9. Почему при работе необходимо использовать свежеперегнанный бензальдегид.
10. Какова роль карбоната калия в реакции конденсации бензальдегида с уксусным ангидридом?
11. Какой изомер коричневой кислоты образуется в данной работе?





или при взаимодействии соли и хлорангидрида:

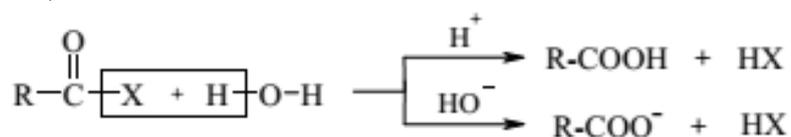


**Хлорангидриды (ацилхлориды)** R-CO-Cl можно получить из карбоновых кислот действием на них хлоридами фосфора (III) или (V) или хлорангидридами неорганических кислот:

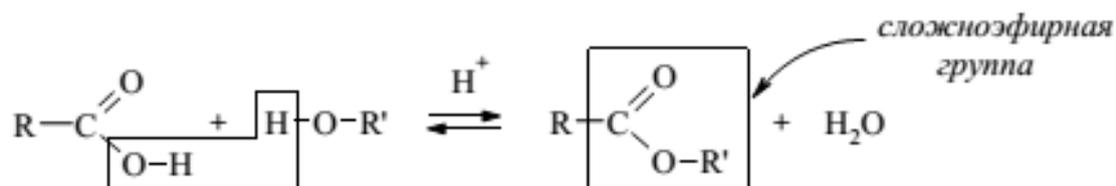


Галогенангидриды и ангидриды – наиболее реакционноспособные функциональные производные карбоновых кислот. Реакции с их участием практически необратимы. Поэтому эти соединения, в особенности хлорангидриды, широко применяются для получения других производных (сложных эфиров спиртов и фенолов, амидов и т.п.).

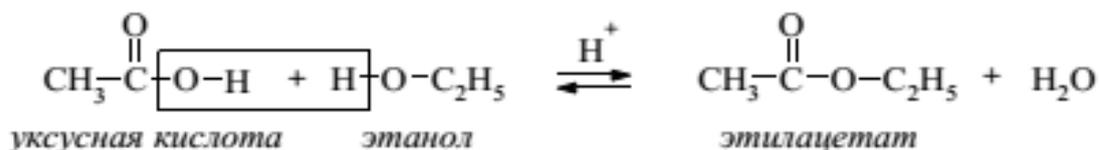
Ангидриды и хлорангидриды карбоновых кислот R-CO-X (X = OCOR, Hal) легко гидролизуются в кислой (или щелочной) среде с образованием исходной кислоты (или ее соли).



Сложные эфиры R-COOR' – производные карбоновых кислот, в которых гидроксильная группа OH карбоксила замещена на группу OR'. Их получают при взаимодействии карбоновой кислоты со спиртом (катализатор – сильная кислота):



Название сложного эфира состоит из названия углеводородного радикала спирта и карбоксилатного остатка кислоты (RCOO). Пример:



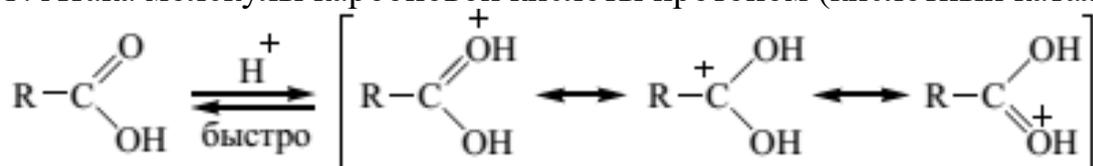
Образование сложного эфира из кислоты и спирта называется реакцией *этерификации* (от лат. *ether* □ эфир). Это обратимый процесс. Обратная реакция – *гидролиз сложного эфира*.

Для смещения равновесия реакции в сторону образования эфира используют водоотнимающие средства и/или отгоняют образующийся эфир.

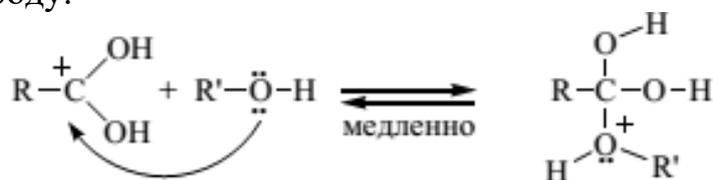
Установлено, что при этерификации от кислоты отщепляется гидроксил, а от спирта – водород (т.е. спирт выступает в качестве нуклеофила, образуя связь с карбонильным атомом углерода за счет своей неподеленной электронной пары).

Реакция этерификации протекает по механизму *присоединения-отщепления* (нуклеофильное ацильное замещение  $A_{AC2}$ ), включающему ряд стадий.

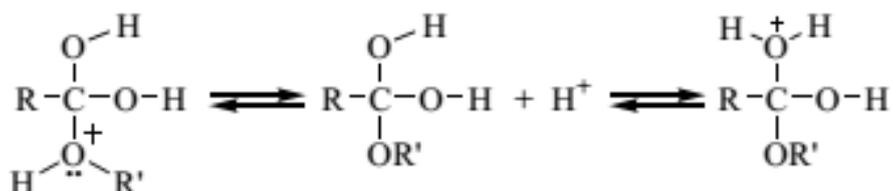
*Стадия 1.* Атака молекулы карбоновой кислоты протоном (кислотный катализ):



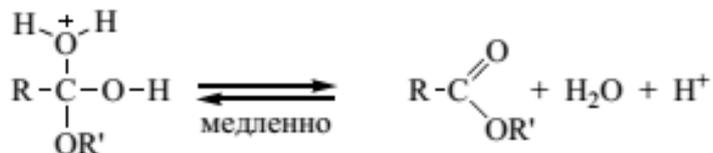
*Стадия 2 (лимитирующая).* Нуклеофильное присоединение молекулы спирта по карбонильному углероду:



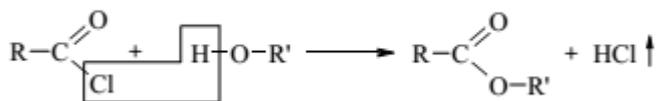
*Стадия 3.* Изомеризация образовавшегося аддукта:



*Стадия 4.* Отщепление воды и депротонирование продукта реакции:

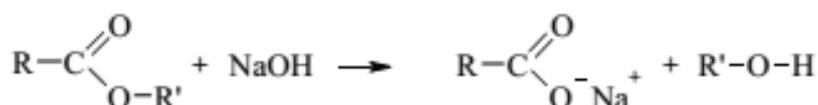


Если вместо карбоновой кислоты использовать ее галогенангидрид (или ангидрид), то образование сложного эфира протекает практически не-



обратимо:

Сложные эфиры способны к гидролизу в кислой и щелочной средах. Кислотный гидролиз – реакция, обратная этерификации. Щелочной гидролиз сложных эфиров – необратимая реакция, так как образующийся карбоксилат-анион  $\text{RCOO}^-$  не может взаимодействовать с нуклеофильным реагентом – спиртом.

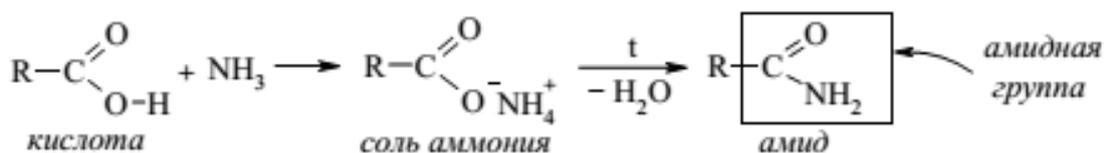


Эта реакцию называют также *омылением* сложных эфиров (по аналогии со щелочным гидролизом жиров при получении мыла). Многие сложные эфиры низших спиртов и кислот имеют приятный запах цветов, фруктов и ягод. Некоторые из них используются в приготовлении фруктовых эссенций для напитков и кондитерских изделий. Этиловый и бутиловый эфиры уксусной кислоты – хорошие растворители красок, лаков и клеев. Эфиры высших одноосновных кислот и высших одноатомных спиртов являются основой природных восков. Например, пчелиный воск содержит *мирицилпальмитат* – сложный эфир пальмитиновой кислоты  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$  и мирицилового спирта  $\text{C}_{31}\text{H}_{63}\text{OH}$ :  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{30}-\text{CH}_3$ .

Сложные эфиры высших карбоновых кислот и глицерина представляют важную группу органических веществ – *жиры*.

Амиды  $\text{R}-\text{CONH}_2$  – производные карбоновых кислот, в которых гидроксильная группа  $-\text{OH}$  замещена на аминогруппу  $-\text{NH}_2$ .

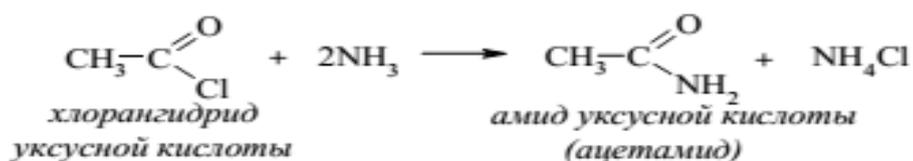
Названия амидов строят из слова *амид* с добавлением названия соответствующей кислоты. Пример: *амид уксусной кислоты*  $\text{CH}_3-\text{CONH}_2$  (*ацетамид*). Амиды получают при взаимодействии кислот с аммиаком при нагревании для разложения образующейся аммониевой соли:



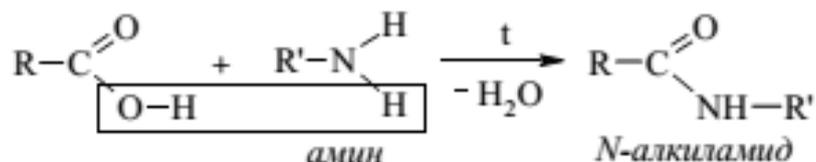
или действием аммиака на сложные эфиры:



С высоким выходом амиды образуются в реакции аммиака с галогенангидридами карбоновых кислот:

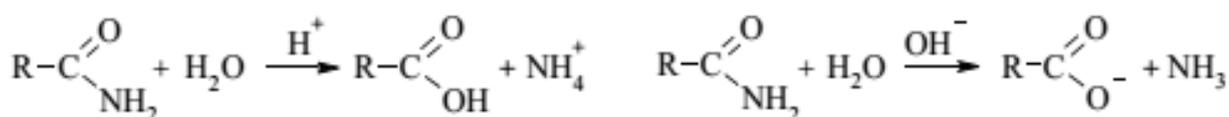


При взаимодействии карбоновых кислот (их галогенангидридов или ангидридов) с органическими производными аммиака – *аминами* – получают амиды с заместителем у атома азота (*N*-алкилами́ды):



Амид муравьиной кислоты (формамид)  $\text{H}-\text{CONH}_2$  – жидкость, амиды всех других кислот – кристаллические вещества белого цвета. Низшие амиды хорошо растворимы в воде.

Водные растворы амидов дают нейтральную реакцию на лакмус, что отражает отсутствие основности (способности присоединять  $\text{H}^+$ ) у атома азота, связанного с электроноакцепторной группой  $\text{C}=\text{O}$ . Амиды гидролизуются в присутствии кислот (или оснований) с образованием соответствующей карбоновой кислоты (или её соли):



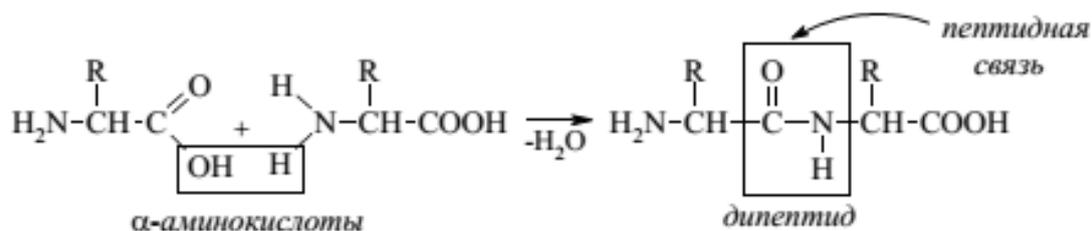
Одним из важнейших амидов является *мочевина* (*карбамид*), которая представляет собой полный амид (диамид) угольной кислоты:



Мочевина – конечный продукт азотистого обмена в организме человека и животных, образующийся при распаде белков и выделяемый вместе с мочой.

Применяется мочевина как исходное вещество для получения мочевиноформальдегидных смол [9] и лекарственных веществ (люминала, веронала и др.).

Важную роль в природе играют полимерные амиды, к которым относятся белки. Молекулы белков построены из остатков  $\alpha$ -аминокислот с участием амидных групп – *пептидных связей*  $-\text{CO}-\text{NH}-$  по схеме:



Практическое значение имеют высокопрочные синтетические полиамиды *капрон, нейлон* и др.

Нитрилы  $R-C\equiv N$  – органические соединения, в которых углеводородный радикал связан с группой  $-C\equiv N$  (циан).

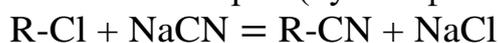
При гидролизе этих соединений образуются карбоновые кислоты, поэтому нитрилы обычно рассматриваются как производные соответствующих кислот.

Простейший представитель  $CH_3-C\equiv N$  – *нитрил уксусной кислоты (ацетонитрил)*.

Основным способом получения нитрилов является дегидратация амидов на кислотных катализаторах в присутствии водоотнимающих реагентов:

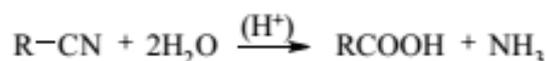


Нитрилы также получают из галогенуглеводородов действием цианидов калия или натрия (нуклеофильное замещение галогена):



Эта реакция применяется в органическом синтезе для удлинения углеводородной цепи.

Гидролизом нитрилов получают карбоновые кислоты:



Гидролиза-гидроксинитрилов (циангидринов)  $R-CH(OH)CN$  приводит к гидроксикислотам  $R-CH(OH)COOH$ .

При восстановлении нитрилов образуются первичные амины:



Полимеризацией нитрила акриловой кислоты  $CH_2=CH-CN$  получают *полиакрило-нитрил* (синтетическое волокно *нитрон*):



Динитрил адипиновой кислоты  $NC-(CH_2)_4-CN$  – исходное вещество для получения адипиновой кислоты  $HOOC-(CH_2)_4-COOH$  в производстве *нейлона* (полиамида-6,6)  $[-CO-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH-]_n$

### Экспериментальная часть

**Опыт 1.** Образование и гидролиз сложных эфиров

Задание: 1) провести синтез сложного эфира в присутствии  $H_2SO_4$  и без добавления кислоты; 2) составить уравнение реакции, написать механизм, сделать вывод о роли серной кислоты; 3) изучить реакцию гидролиза сложного эфира в различных условиях, написать уравнения и механизмы реакций, сделать выводы.

**Реактивы и оборудование:** этиловый спирт, ледяная уксусная кислота, растворы  $H_2SO_4$  (конц. и разб.),  $NaOH$  (конц.),  $NaCl$  (насыщ.), дист. вода, пипетка, 5 пробирок, водяная баня, электрическая плитка.

#### **Выполнение опыта**

Смешать в двух пробирках по 2 мл этилового спирта и 2 мл ледяной уксусной кислоты. Во вторую добавить 0,5 мл концентрированной серной кислоты. Встряхнуть пробирки и поместить их на 10 мин в горячую (60- 70 °С) водяную баню, следя за тем, чтобы жидкость в пробирках не кипела. Затем охладить обе пробирки, добавить в каждую по 2 мл воды. Отметить запах образовавшегося сложного эфира и разницу в объемах всплывающего слоя эфира. Добавить по 3 мл насыщенного раствора хлорида натрия и отметить изменение объема эфирного слоя.

В три чистые пробирки поместить по 6-8 капель образовавшегося этилацетата, прилить во все пробирки по 1 мл воды, добавить во вторую пробирку 1-2 капли разбавленного раствора серной кислоты, в третью – 1-2 капли концентрированного раствора щелочи. Все пробирки нагревать при встряхивании в горячей воде (60-70 °С), отметить различия в скорости исчезновения капель, а также запаха сложного эфира.

#### **Опыт 2. Взаимодействие изоамилового спирта с уксусной кислотой**

**Задание:** получить сложный эфир изоамилового спирта и уксусной кислоты, составить уравнение реакции, написать механизм, сделать вывод. **Реактивы и оборудование:** изоамиловый

спирт, ледяная уксусная кислота,  $H_2SO_4$  (конц.), дист. вода, пипетка, 2 пробирки, держатель для пробирок, спиртовка.

**Выполнение опыта:** поместить в пробирку 1-2 капли серной кислоты и добавить 1 мл изоамилового спирта и 1 мл уксусной кислоты. Полученную смесь нагреть в пламени спиртовки до появления фруктового запаха, затем 3-4 капли продукта поместить в пробирку с 5-6 каплями холодной воды.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №20**

### **ХАРАКТЕРНЫЕ РЕАКЦИИ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ. СИНТЕЗ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ**

**Приборы, оборудование, химическая посуда:** пробирки, пипетки, рН-метр, спиртовка, держатель для пробирок, пробка с газоотводной трубкой, предметное стекло, микроскоп, стеклянная палочка, лопаточка, скальпель, пинцет.

**Реактивы:** 0,1 н растворы кислот (в капельницах) щавелевой, малоновой, янтарной, глутаровой, адипиновой, уксусной, соляной, 1 н раствор щавелевой кислоты, малоновая кислота (крист.), формиат натрия (муравьинокислый натрий), щавелевая кислота (крист.), 10%-ный раствор хлорида кальция, 1 н раствор гидроксида калия, 10%-ный раствор ацетата свинца, 10%-ный раствор сульфата меди (II), 10%-ный раствор оксалата аммония (можно получить, добавляя по каплям раствор аммиака к 10%-ному раствору щавелевой кислоты до нейтральной реакции по лакмусу), серная

кислота (конц.), 10%-ный раствор серной кислоты, известковая вода (насыщ. раствор), 5%-ный раствор перманганата калия, натрий (метал.), малоновый эфир, универсальная индикаторная бумага.

### **Опыт 1. Сравнение силы органических и минеральных кислот**

На полоску индикаторной бумаги нанесите по капле 0,1 н растворов кислот: уксусной, щавелевой, малоновой, янтарной, глутаровой, адипиновой и соляной. С помощью шкалы определите рН растворов кислот. Далее определите рН данных кислот более точно рН-метром. Сравните силу кислот.

### **Опыт 2. Получение щавелевой кислоты**

В сухую пробирку поместите 1–1,5 г формиата натрия и нагрейте ее пламенем спиртовки. Кристаллы соли плавятся, после удаления кристаллизационной воды формиат натрия становится твердым. В этот момент пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой и продолжите нагревание. Соль разлагается с выделением газообразного продукта. Подождите выделяющийся газ у отверстия газоотводной трубки. Нагревание продолжайте до прекращения выделения газа. Какой газ образуется в результате этой реакции? Напишите уравнение реакции термического разложения формиата натрия.

### **Опыт 3. Обнаружение щавелевой кислоты**

В пробирку поместите лопаточку щавелевой кислоты и прибавьте 3–4 мл воды до полного растворения. Пипеткой возьмите 1 каплю полученного раствора и нанесите на предметное стекло. Добавьте к ней 1 каплю 10%-ного раствора хлорида кальция, при этом выпадают кристаллы соли щавелевой кислоты. Предметное стекло поместите под микроскоп и рассмотрите форму кристаллов. Напишите уравнение реакции образования соли щавелевой кислоты. С помощью стеклянной палочки разделите кристаллы на предметном стекле на две части. К одной части прибавьте 1 каплю раствора уксусной кислоты, к другой – 1 каплю 10%-ной соляной кислоты. В каком случае наблюдается растворение кристаллов? Чем это объясняется?

### **Опыт 4. Получение калиевых солей щавелевой кислоты**

В пробирку налейте 2 мл (точно) 1 н раствора щавелевой кислоты и добавьте 1 мл 1 н раствора гидроксида калия. Выпадает осадок кислой калиевой соли щавелевой кислоты (большое количество такой соли содержится в щавеле). Что происходит при дальнейшем прибавлении раствора гидроксида калия? Напишите уравнения реакций образования калиевых солей (кислой и средней) щавелевой кислоты.

### **Опыт 5. Получение солей щавелевой кислоты**

В три пробирки налейте по 1 мл 10%-ных растворов хлорида кальция, ацетата свинца, сульфата меди (II) и в каждую из них добавьте 10%-ный раствор оксалата аммония. Отметьте изменения, происходящие в пробирках. Напишите уравнения реакций.

### **Опыт 6. Разложение щавелевой кислоты (Тяга!)**

В пробирку с газоотводной трубкой поместите 1–1,5 г кристаллов щавелевой кислоты и 1–2 мл концентрированной серной кислоты. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите в другую пробирку, содержащую

известковую воду. Реакционную смесь осторожно нагрейте, щавелевая кислота разлагается, известковая вода мутнеет. После этого выньте газоотводную трубку из пробирки с известковой водой и у отверстия ее подожгите другое газообразное вещество, которое горит характерным пламенем – голубоватыми вспышками. Какой это газ? Напишите уравнения всех протекающих реакций.

#### **Опыт 7. Декарбонирование щавелевой кислоты**

В сухую пробирку 1 г щавелевой кислоты, закройте пробкой с газоотводной трубкой и опустите конец ее во вторую пробирку с 1–2 мл известковой воды. Нагрейте первую пробирку до появления осадка во второй пробирке. Удалите конец газоотводной трубки из жидкости и, продолжая нагревание первой пробирки, подожгите у отверстия трубки выделяющийся газ. Он горит характерным голубым пламенем. Напишите уравнения реакций.

#### **Опыт 8. Окисление щавелевой кислоты**

Поместите в первую пробирку 1 г щавелевой кислоты, добавьте 2 мл 5%-ного раствора перманганата калия и 1 мл 10%-ного раствора серной кислоты. Отверстие пробирки закройте пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите во вторую пробирку с известковой водой. Осторожно нагрейте реакционную смесь в первой пробирке. Отметьте изменения, происходящие в обеих пробирках. Напишите уравнение реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия в кислой среде и подберите коэффициенты.

#### **Опыт 9. Декарбонирование малоновой кислоты**

В сухую пробирку поместите около 0,5 г малоновой кислоты. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите в другую пробирку с известковой водой. Нагрейте пробирку. При нагревании малоновая кислота декарбонируется, образующийся при этом газ обнаруживается реакцией с известковой водой. Какой это газ? Напишите уравнение реакции термического разложения малоновой кислоты.

#### **Опыт 10. Получение натриймалонового эфира**

В сухую пробирку налейте 1 мл малонового эфира и внесите небольшой кусочек металлического натрия, хорошо отжатого от керосина фильтровальной бумагой. Пробирку осторожно подогрейте. Начинается энергичная реакция с выделением газа. В конце реакции натриймалоновый эфир выпадает в виде белого осадка. Напишите уравнение реакции образования натриймалонового эфира. Какой газ при этом образуется? Как объясняют высокую подвижность водорода в  $\text{CH}_2$ -группе малонового эфира?

## Приложение

### Приложение 1

#### Осушители разных классов органических соединений

Органические соединения	Осушители
углеводороды	CaCl <sub>2</sub> , CaSO <sub>4</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Na
галогенпроизводные	CaCl <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , MgSO <sub>4</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
спирты	MgSO <sub>5</sub> , CuSO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CaO
эфиры	CaCl <sub>2</sub> , CaSO <sub>4</sub> , Na
альдегиды	CaCl <sub>2</sub> , MgSO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
кетоны	MgSO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
органические кислоты	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , MgSO <sub>4</sub>
амины	KOH, NaOH, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CaO
нитросоединения	CaCl <sub>2</sub>

### Приложение 2

#### Свойства органических соединений

№	Название	Формула	Мол. масса	Внеш. вид и плотн.	T <sub>кип.</sub> или T <sub>пл.</sub> , °C	Раств. г. на 100 мл.
1	Бензойная кислота	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	122,05	бц. иглы	122	0,27
2	Бензол	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78,12	бц. ж. 0,8790	80,09	0,082
3	Гексан	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	86,18	бц. ж. 0,65937	68,74	0,0014
4	Изопропиловый спирт	CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	60,09	бц. ж. 0,7851	82,4	∞
5	Уксусная кислота	CH <sub>3</sub> COOH	60,05	бц. ж. 1,049	118,1	∞
6	Хлороформ	CHCl <sub>3</sub>	119,37	бц. ж. 1,483	61	1,0
7	Этилацетат	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	88,1	бц. ж. 0,901	77,15	
8	Этиловый спирт	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,07	бц. ж. 0,7893	78,4	∞

## Основные характеристики некоторых органических соединений

Соединение	Мол. масса	$d, \text{г/см}^3$	$n_D^{20}$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
ацетон $\text{CH}_3\text{COCH}_3$	58,08	0,7903	1,3591	-95,35	56,24
ацетангидрид $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	102,09	1,082	1,3904	-73,1	140,0
бензойная кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	122,12	1,2859	1,5397	122,4	возг.
бензойный альдегид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	108,13	1,0415	1,5450	-26	179,0
бензол $\text{C}_6\text{H}_6$	78,12	0,8790	1,5011	5,533	80,1
<i>n</i> -бутиловый спирт $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	74,12	0,8098	1,3993	-89,53	117,4
гексан $\text{C}_6\text{H}_{14}$	86,18	0,6548	1,3751	-95,34	68,7
диэтиловый эфир $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	74,12	0,7135	1,3526	-123,3	35,6
йодоформ $\text{CHI}_3$	393,72	4,008	-	123	возг.
коричная кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}$ <i>цис - транс-</i>	148,16	1,284 1,247	- -	68 133	265 300
толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	92,14	0,8664	1,4969	-95	110,6
уксусная кислота $\text{CH}_3\text{COOH}$	60,05	1,0492	1,3720	16,75	118,1
углерод четырёх хлористый $\text{CCl}_4$	153,82	1,5954	1,4606	-22,87	76,75
хинолин $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	129,17	1,095	1,6268	-15,6	237,7
хлороформ $\text{CHCl}_3$	119,38	1,488	1,4455	-63,5	61,15
этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46,07	0,7893	1,3611	-114,15	78,39
этилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	88,10	0,901	1,3738	-83,6	77,15

### Список литературы

1. Руководство к лабораторным занятиям по органической химии [Текст]: пособие для вузов / Н.Н.Артемьева, В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян и др.; Под редакцией Н.А. Тюкавкиной.- 2-е изд. – М.: «Дрофа», 2002. – 384с.
2. Артеменко, А.И. Практикум по органической химии [Текст]: учебное пособие для студентов строит, спец, вузов / А.И. Артеменко, И.В. Тикунова, Е.К. Ануфриев - 3-е изд. испр.- М.: «Высшая школа», 2001.-187 с.
3. Дерябина Г.И., Нечаева О.Н., Потапова И.А. Д 36 Практикум по органической химии. Часть II. Реакции органических соединений [Текст]: в 2 частях / Г.И. Дерябина, О.Н. Нечаева, И.А. Потапова . – Самара : Изд-во «Универс групп», 2007 – 171 с.
4. Руководство к лабораторным занятиям по органической химии: Пособие для вузов / Н.Н. Артемьева, В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян и др.; Под ред. Н.А. Тюкавкиной. – 2-е изд., перераб. и доп. –М.: Дрофа, 2002. – 384 с.
5. Грандберг И.И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии: Пособие для студ. вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2001. – 352 с.
6. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия: Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории: Пер. с нем. – М.: Мир, 1999. – 704 с.
7. Дерябина Г.И., Потапова И.А., Нечаева О.Н. Практикум по органической химии. Часть I. Методы очистки и идентификации органических соединений: Учебное пособие. –Самара: «Универс-Групп», 2005. – 84 с.
8. А.В. Скворцов, Т.А. Удалова, А.И. Апарнев, Е.С. Найденко Органическая химия. Лабораторных практикум для студентов всех форм обучения./ НОВОСИБИРСК, 2010. – 68 с.
9. Петров А.А, Бальян Х.В., Трощенко К.Г. Органическая химия. СПб.: Иван Федоров, 2005.
10. Травень В.Ф. Органическая химия. Т.1 и 2. М.: Академкнига, 2005.
11. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. М.: Дрофа, 2005. Стереотип. 2005.
12. Реутов А.П., Курц К.П., Бутин К.П.. Органическая химия в 4 томах. Для студентов вузов по направлению и специализации. Химия, М.: Бином, 2004
13. Потехин В. М., Потехин В.В. Основы теоретической химии процессов органических веществ и нефтепереработки. Учебник для вузов. СПб.:Химиздат, 2005.
14. Березин Б.Д., Березин Д.Б.. Курс современной органической химии. Учебное пособие для вузов, 2-е изд. М: Высшая школа, 2003.
15. Белобородов В.Л, Зурабян С.Э., Лузин А.П., Тюкавкина Н.А. Органическая химия. Учебник для вузов , 3-е изд. Стереотип, в 2 кн., М.: Дрофа. 2004.
16. Левитина Т.П. Справочник по органической химии. Учебное пособие, СПб: Паритет, 2002.

Бако Бафаевич Умаров  
Бахтиёр Шукуруллаевич Ганиев  
Сайфиддин Файзуллаевич Абдурахмонов  
Гуляйра Кулдошувна Холикова

***ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО  
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ***

**1 ЧАСТЬ**